

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



ПАХНУТОВА ЕВГЕНИЯ АНДРЕЕВНА

**Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических
сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных
соединений**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Слизов Юрий Геннадьевич

Томск – 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Металлсодержащие материалы в развитии газовой хроматографии	9
1.2 Структура и свойства поверхности аморфных кремнеземов, применяемых в газовой хроматографии	12
1.3 Представления о кислотно-основных центрах поверхности кремнеземов	16
1.4 Химическое модифицирование поверхности кремнеземов	22
1.5 Оценка полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии	27
1.6 β -дикарбонильные соединения. Строение и свойства ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов металлов.....	30
1.7 Методы выделения и концентрирования органических веществ из водных растворов	34
1.7.1 Сорбционное концентрирование	35
1.7.2 Твердофазная экстракция	37
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДИКА СИНТЕЗА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	40
2.1 Объекты исследования	40
2.1.1 Характеристика исходных веществ	40
2.2 Методика синтеза газохроматографических сорбентов	41
2.2.1 Гидроксилирование поверхности модифицируемых силикагелей	41
2.2.2 Хлорирование активированных сорбентов	42
2.2.3 Получение ацетилацетоната, этилацетоацетата и малоната натрия.....	43
2.2.4 Модифицирование поверхности хлорированных силикагелей	43
2.3 Методы исследования хроматографических сорбентов с привитым слоем хелатов металлов.....	45
2.3.1 Адсорбционная порометрия	45
2.3.2 Элементный анализ	46
2.3.3 ИК- и КР-спектроскопия.....	47
2.3.4 Термогравиметрический анализ.....	48
2.3.5 Растровая электронная микроскопия.....	48

2.4 Сорбционные и хроматографические методы исследования свойств хелатсодержащих сорбентов	49
2.4.1 pH-метрия	49
2.4.2 Индикаторный метод Гаммета	50
2.4.3 Газовая хроматография	51
2.4.3.1 Приготовление насадочных хроматографических колонок.....	52
2.4.3.2 Расчет хроматографических параметров удерживания и термодинамических величин.....	53
2.4.4 Сорбционное концентрирование летучих органических соединений	55
2.4.5 Твердофазная экстракция с применением хелатсодержащих сорбентов	57
2.4.6 Статистическая обработка результатов измерений. Оценка погрешности	58
ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛОХРОМА С-120 И СИЛИПОРА 200 С ПРИВИТЫМ СЛОЕМ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ	59
3.1 Исследование исходных кремнеземов и продуктов синтеза хелатсодержащих сорбентов методами ИК-, КР-спектроскопии, РЭМ	59
3.2 Термическая устойчивость ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов металлов и сорбентов на их основе	68
3.3 Оценка площади удельной поверхности и пористости исходных и модифицированных сорбентов.....	70
3.4 Изучение состава и характеристик поверхностно-привитых групп по данным элементного анализа.....	75
Выводы к главе 3	77
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНЫХ И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ	78
4.1 Влияние природы лиганда и свойств SiO_2 на кислотно-основные свойства сорбентов с привитыми хелатами металлов	78
4.2 Влияние природы металла на кислотно-основные свойства поверхности исследуемых сорбентов	87
Выводы к главе 4	92
ГЛАВА 5 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМ СЛОЕМ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ.....	93

5.1 Изучение влияния природы лиганда в составе привитого слоя и текстурных свойств силикагелей на хроматографические параметры удерживания, полярность и селективность хелатсодержащих сорбентов.....	93
5.2 Влияние природы металла в составе привитого слоя на хроматографические свойства химически модифицированных кремнеземов	108
Выводы к главе 5	114
ГЛАВА 6 ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ	116
6.1 Использование химически модифицированных кремнеземов в газовой хроматографии для разделения смесей органических соединений.....	116
6.2 Применение хелатсодержащих сорбентов для сорбционного концентрирования летучих органических веществ из водных растворов.....	123
6.3 Твердофазное концентрирование на сорбентах, модифицированных хелатами металлов.....	128
Выводы к главе 6	135
Основные результаты и выводы.....	136
Список литературы.....	138
Приложение.....	154

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время объектами повышенного внимания исследователей являются поверхностно-модифицированные силикагели, которые находят широкое применение в качестве высокоэффективных сорбентов в газохроматографическом анализе для концентрирования и селективного разделения сложных органических смесей. Особый интерес при этом представляют хроматографические материалы с привитым слоем различных химических, в том числе комплексных соединений, которые позволяют в широком диапазоне варьировать их физико-химические и хроматографические свойства.

β -дикарбонильные соединения и хелаты металлов на их основе изучаются и используются в качестве катализаторов органических реакций, с целью получения пленок и металлосодержащих покрытий, а также в практике газовой хроматографии для очистки, разделения и анализа следов металлов, сложных органических смесей различного состава, сорбционного концентрирования микропримесей из атмосферного воздуха и жидких сред.

Химическое модифицирование поверхности SiO_2 хелатами β -дикарбонильных соединений позволяет получать материалы, сорбционные свойства поверхности которых зависят от целого ряда факторов, самыми значимыми среди которых являются природа лиганда и центрального иона металла, а также распределение электронной плотности в структуре привитого комплекса. Одновременное существование нескольких активных центров в комплексном соединении, частичная компенсация электродефицитного атома металла за счет включения его в хелатное кольцо, создают возможность разнообразных специфических взаимодействий таких сорбентов с сорбатами различных типов, что позволяет расширить аналитические возможности газохроматографического метода.

Несмотря на наличие большого количества экспериментальных работ в области создания и применения различных типов адсорбентов, неподвижных жидких фаз и аналитических колонок, содержащих β -дикарбонильные комплексы 3d-металлов, систематического исследования физико-химических свойств силикагелей с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , а также их сравнительной характеристики, не проводилось. В связи с этим является актуальным создание хелатсодержащих материалов, изучение их текстурных, сорбционных и

хроматографических свойств, исследование закономерностей взаимодействия с сорбатами различных типов в процессе хроматографирования и диапазона возможностей направленного изменения свойств сорбентов.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , установление влияния природы модифицирующего комплекса на кислотно-основные, хроматографические и сорбционные свойства полученных материалов.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Получить термически стабильные газохроматографические сорбенты с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} путем химического модифицирования поверхности силикагелей марок Силохром С-120 и Силипор 200 через стадию хлорирования.

2. Изучить влияние химического модифицирования адсорбентов на их текстурные характеристики, установить содержание привитых групп на поверхности силикагелей.

3. Исследовать кислотно-основные свойства поверхности хелатсодержащих сорбентов в зависимости от химической природы модифицирующего комплекса.

4. Выявить закономерности хроматографического удерживания сорбатов, провести сравнительную оценку полярности и селективности по отношению к различным классам органических соединений.

5. Изучить возможности применения сорбентов для газохроматографического разделения сложных органических смесей, газоэкстракционного и твердофазного концентрирования примесей летучих органических соединений из водных объектов.

Научная новизна. С привлечением комплекса физико-химических методов (адсорбционная порометрия, элементный анализ, ИК-, КР-спектроскопия, РЭМ, газовая хроматография, термогравиметрический анализ, рН-метрия и др.) впервые проведено комплексное исследование газохроматографических сорбентов на основе Силохрома С-120 и Силипора 200, модифицированных ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами 3d-металлов (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) через стадию хлорирования поверхности SiO_2 , их сравнительная характеристика.

Установлено, что применение термически стабильных до 300 °С ацетилацетонатов 3d-металлов (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}), способных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, позволяет селективно разделять смеси высококипящих ароматических углеводородов, этилацетоацетатов (200 °С) и малонатов (220 °С) – кислородсодержащие органические вещества.

Впервые показано, что в ряду сорбентов: $\text{SiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}(\text{AA}) - \text{SiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}(\text{AUЭ}) - \text{SiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}(\text{МЭ})$ варьирование природы металла или лиганда в составе привитого комплекса приводит к изменению содержания кислотно-основных центров, хроматографических параметров: время удерживания, эффективность колонки, термодинамические характеристики адсорбции, полярность и селективность по отношению к различным классам органических веществ.

Впервые показана возможность применения SiO_2 с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} для экспрессного сорбционного концентрирования микропримесей летучих органических соединений из водных объектов.

Практическая значимость работы заключается в создании высокоэффективных газохроматографических сорбентов с привитым слоем хелатов металлов, которые могут быть использованы для аналитического разделения алифатических, олефиновых, полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений, а также в процессе пробоподготовки методами динамической газовой экстракции и твердофазной экстракции летучих органических соединений при анализе природных и сточных вод.

Методология и методы исследования:

Для исследования физико-химических свойств хелатсодержащих сорбентов применен комплексный подход с привлечением современных методов исследования: ИК- и КР-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, адсорбционная порометрия, термогравиметрический и элементный анализ, рН-метрия, метод адсорбции индикаторов Гаммета, спектрофотометрия, газовая хроматография.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние природы органического лиганда (ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры) и 3d-металла (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) в составе привитого хелата на кислотно-основные свойства поверхности силикагелей.

2. Связь термодинамических характеристик сорбции, полярности и селективности по отношению к различным классам органических соединений с природой модифицирующего комплекса.

3. Роль хелатов металлов на поверхности SiO_2 при использовании сорбентов для газоэкстракционного и твердофазного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы представлены на всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (г. Кемерово, 2012 г.); 50, 51 международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», (г. Новосибирск, 2012, 2013 г.); всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2012, 2013 г.); VI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и технология» (Украина, г. Днепропетровск, 2013 г.); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев – 2014» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.), международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2012, 2015 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Теория и практика хроматографии» (г. Самара, 2015 г.).

Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР № 3. 3831.2011, 8.1.37.2014, гос. задания (№ гос. регистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432 «Изучение физико-химических закономерностей формирования и свойств неорганических, органических, гибридных веществ и создание на их основе перспективных полифункциональных материалов с заданными свойствами».

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Металлсодержащие материалы в развитии газовой хроматографии

Газохроматографический анализ с момента своего активного развития во второй половине XX века был методом изучения поверхности различных материалов, исследования процессов комплексообразования и разделения сложных смесей объектов органического и неорганического происхождения. Увеличение возможностей аналитических методов стало возможным благодаря созданию сорбентов с заданным комплексом свойств и различных приемов модифицирования поверхностей твердых тел. Среди многообразия адсорбционных слоев и неподвижных жидких фаз особое место занимают сорбенты, содержащие координационные соединения хелатного типа, повышенный интерес к которым вызван их химической природой, обуславливающей особое поведение в ходе хроматографического процесса, а также возможностью направленно изменять характеристики сорбентов для улучшения качества сорбционного концентрирования и аналитического разделения сложных органических смесей [1-3].

Комплексообразование в газовой хроматографии основано на способности сорбентов к проявлению специфических взаимодействий с молекулами сорбатов, проявляющих электроно-донорные свойства [4]. В адсорбционной хроматографии механизм разделения включает формирование метастабильных комплексов органического типа или с катионами переходных металлов, которые характеризуются недостатком электронной плотности и могут быть вовлечены в комплекс взаимодействий [5].

Первая работа по применению комплексных соединений в газохроматографическом анализе была осуществлена Брэдфордом и сотр. в 1955 году [6], который разделил непредельные углеводороды на комбинированной фазе нитрата серебра с полиэтиленгликолем. Достигнутые успехи по разделению на солях серебра и других металлов органических соединений [7] во многом определили направление проводимых в этой области исследований. Требовались сорбционные материалы для селективного разделения сложных смесей органических соединений, что в первую очередь было связано с быстрым прогрессом в области очистки и контроля качества лекарственных средств и определением состава природных растительных объектов. Интерес к новым сорбентам и фазам подтолкнул исследователей к использованию ряда

комплексных соединений в качестве компонентов комбинированных жидких фаз и адсорбционных слоев для газовой хроматографии.

Началось активное исследование способности хелатов металлов к разделению за счет различных межмолекулярных взаимодействий. Были реализованы попытки по применению β -дикетонатов цинка, меди, бериллия, алюминия, никеля [8-10], а также всевозможные комплексы переходных металлов с органическими лигандами [11-13]. В 1960 году Картони и соавт. описали применение N-додецилсалицилальдимината и метил-н-октилглиоксимата никеля, являющихся селективными материалами. Ими показано, что похожие свойства проявляют β -дикетонаты никеля и других металлов [14]. В 1970-х годах Шуригом было предложено использование оптически активного хелата родия (I) для разделения рацемического 3-метилпентана. К числу значимых работ относится разделение олефинов с использованием комплексов β -дикетонатов дикарбонила родия (I) на Сквалане в качестве стационарной фазы [15]. Этому новому методу, основанному на координации с ионом металла, было дано название комплексообразующая газовая хроматография [16-19]. Получены результаты по синтезу и исследованию сорбентов для насадочных хроматографических колонок, которые содержат никель (II) и кобальт (II) в виде хлоридов и никель (II) ацетилацетонат, химически связанные через группы β -дикетонатов к поверхности силикагелей [20]. Исследования полученных материалов проводилось с использованием алифатических линейных и разветвленных углеводородов, поскольку металлы в хлоридах и ацетилацетонате способны взаимодействовать с фрагментами молекул с электронодонорными свойствами. Это позволило определить влияние природы адсорбированного вещества на хроматографические свойства сорбентов, их пригодность для анализа, а также влияние типа функциональной группы, через которую углеводородная цепь связана с силанольной группой, на межмолекулярные взаимодействия [21]. Авторами [22] получены сорбенты, в которых ацетилацетонаты меди связаны с поверхностью силикагеля через аминогруппы. Полученные материалы исследованы методами элементного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии и пригодны для разделения углеводородов различного строения. Тетрадентатные хелаты β -кетоаминов меди и никеля (бис-ацетилацетон этилендиимин, бис-ацетилацетон пропилендиимин, бис-ацетилацетон DL-стильбендиимин и бис-ацетилацетон мезо-стильбендиимин) вместе с OV-101 были исследованы как смешанная

фаза для газовой хроматографии. Они показали высокую разделительную способность по отношению к гетероароматическим веществам, спиртам и кетонам [23, 24]. Для разделения и очистки ферментов и белков [25] предложено модифицировать макропористые силикагели – Силохромы – растворимыми декстранами. При этом исходный носитель был активирован γ -аминопропилтриэтоксисиланом, затем присоединяли эпихлоргидрин и блокировали остаточные аминогруппы ацетилированием. Бензоилтиокарбаматы металлов были использованы авторами [26] в качестве модификаторов кремнезема. Основными достоинствами таких сорбентов являлись простота синтеза, дешевизна исходных веществ, стабильность полученных комплексов. Хелаты N-бензоилтиомочевины с ионами меди, нанесенные на SiO_2 , способны к взаимодействиям π -типа с веществами, проявляющими электронодонорные свойства (циклические и ароматические углеводороды, разветвленные и линейные алкены). Комплексы меди (II) и хрома (III), нанесенные на поверхность SiO_2 использованы в качестве адсорбционных слоев в газовой хроматографии [27]. Первоначально их хлориды были связаны с поверхностью кремнезема через группы 2-(3-этоксисилилпропилимино)-3-(н-бутил)-пентанона-4 и применены для разделения парафиновых и ароматических галогенсодержащих углеводородов, эфиров, тиоэфиров и кетонов. Комплексы металлов с 4-деканоксидитиобензойной кислотой (ДДТБ) были применены авторами [28] для разделения диалкилсульфидов и полициклических ароматических углеводородов. Определена устойчивость комплексов ДДТБ-Ni (диапазон рабочих температур 140-230 °C), и ДДТБ-Zn (137-173 °C). В работе определены факторы, влияющие на селективность разделения и хроматографическое удерживание, а также показано влияние геометрии сорбата на характеристики разделения.

Современные задачи химического анализа привели к применению комплексов металлов с краун-эфирами для модифицирования сорбентов [29, 30]. В качестве компонентов бинарных фаз и адсорбционных слоев в газохроматографической практике использованы хирасилы [31, 32], каликсарены [33], нематические жидкие кристаллы [34, 35], фуллерены [36, 37]. Однако использование таких модифицирующих добавок затруднено вследствие нестабильности комплексов при работе с высокими температурами и высокой стоимостью.

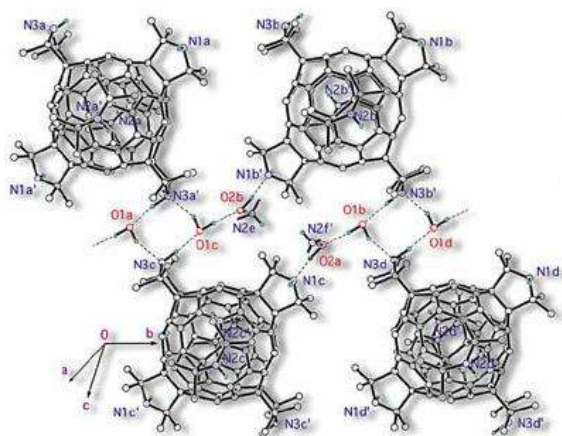


Рисунок 1.1 – Структура хелатов с внутренним ионом металла на основе фуллерена для разделения лекарственных препаратов

В настоящее время, благодаря накопленному экспериментальному опыту, становится возможным выявление закономерностей целенаправленного синтеза хелатсодержащих сорбентов с заданным набором сорбционных свойств, исследование механизмов комплексообразования в этих многокомпонентных системах и изучение физико-химических свойств полученных материалов для дальнейшего применения в аналитической практике газохроматографического анализа.

1.2 Структура и свойства поверхности аморфных кремнезёмов, применяемых в газовой хроматографии

Сорбенты, применяемые в газовой хроматографии, представлены, как правило, твердыми носителями, покрытыми жидкой фазой (абсорбентом), или пористыми адсорбентами [38]. В качестве твердых носителей используют кремнеземы, поскольку структурные характеристики SiO_2 : диаметр и объем пор, величину площади удельной поверхности, размер частиц и их прочность, можно варьировать в широком диапазоне.

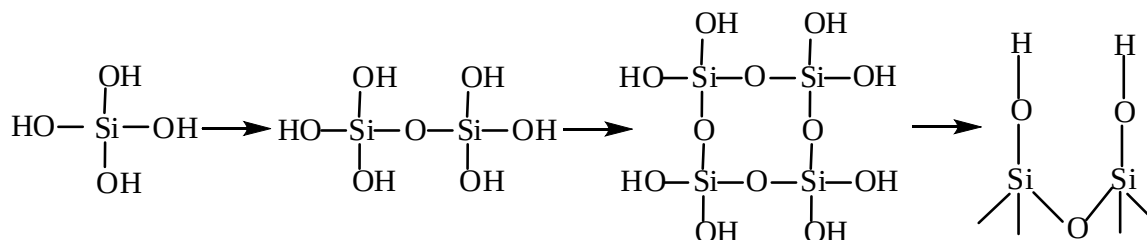
Так как разделение анализируемых компонентов смесей происходит в тонкой пленке жидкости, нанесенной на твердый носитель, то преимущества и возможности газовой хроматографии будут реализованы в случае применения таких материалов, которые обладают совокупностью свойств [39-41]:

- структура твердого носителя должна быть макропористой и монодисперсной;
- носитель не должен электризоваться, слеживаться и быть сыпучим;

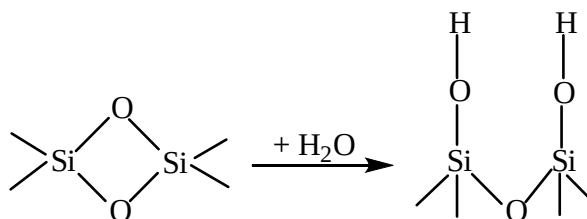
- сорбент должен характеризоваться воспроизводимостью стандартных свойств, быть химически инертным, механически прочным и термически стабильным;
- поверхность исследуемого материала должна обладать высокой смачиваемостью.

Таким требованиям отвечают силохромы - аэросилогели, к основным свойствам которых относится чистота и геометрическая однородность поверхности. Их получают суспендированием аэросила в воде, приготовлением гидрогеля с последующим высушиванием и гидротермальной обработкой водяным паром. Благодаря своей чистоте, такие кремнеземы удобны для различных способов модифицирования. Кристаллические кремнеземы характеризуются неразвитой поверхностью и, как правило, не используются в газовой хроматографии.

Исследования процессов поликонденсации кремниевых кислот показали, что поверхность аморфного кремнезема имеет сложное строение и характеризуется наличием гидроксильных (силанольных) групп, которые формируются двумя путями. Во-первых, такие группы образуются в результате синтеза кремнезема поликонденсацией и полимеризацией кремниевой кислоты [42]:



Во-вторых, OH-группы могут быть получены регидроксилированием из дегидроксилированного кремнезема при обработке водой или водными растворами:



Полученные аморфные кремнеземы состоят из тетраэдров SiO_4 , отличительной особенностью которых является неспособность образовывать сетки параллельных плоскостей в трехмерной структуре. При этом тетраэдры SiO_4 ориентированы в пространстве случайным образом. По плотности упаковки такие кремнеземы похожи на кристаллические модификации SiO_2 , поэтому предполагают, что структура аморфного

кремнезема близка к структуре кварца и кристобалита [40]. Авторами [43] установлено, что при удалении адсорбированной воды аморфный SiO_2 имеет плотность $1,9 \text{ г/см}^3$, 4,6-4,8 ОН-групп на 1 нм^2 (0,40 ммоль/г), что используется для установления полноты протекания реакций химического модифицирования. Свойства исследуемых материалов зависят от степени дегидроксилирования, упорядоченности поверхности, наличия силанольных групп и обуславливают различия при химическом модифицировании кремнезёмов. ОН-группы работают в качестве центров молекулярной адсорбции, которые склонны к специфическим взаимодействиям по донорно-акцепторному механизму или с образованием водородных связей. Адсорбционные свойства кремнезема определяются химической активностью поверхности, которая зависит от концентрации, распределения различных типов ОН-групп и наличия силоксановых мостиков, а также пористостью [44].

Для изучения структуры и свойств кремнезёмов, автором [45] предложена модель «жесткой» и «мягкой» поверхности оксида кремния. Используя реакции дегидроксилирования и гидролиза связей Si-O-Si , можно получить поверхность с различным спектром структурных и сорбционных характеристик, на формирование которых оказывает влияние релаксация матрицы оксида кремния - «мягкая» модель. Для описания интегральных характеристик, таких как изотермы и теплоты адсорбции, количество функциональных групп, предложена модель «жесткой» поверхности аморфного кремнезема.

Данные ИК-спектроскопии позволяют описать состояние и свойства гидроксильных групп поверхности оксида кремния (рис. 1.2).

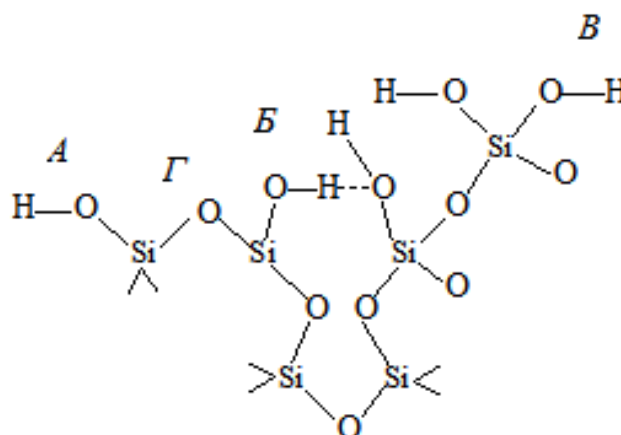


Рисунок 1.2 – *A* – терминальные ОН-группы ; *B* – ОН-группы , связанные водородной связью; *B* – геминальные ОН-группы ; *Γ* – силоксановая группа

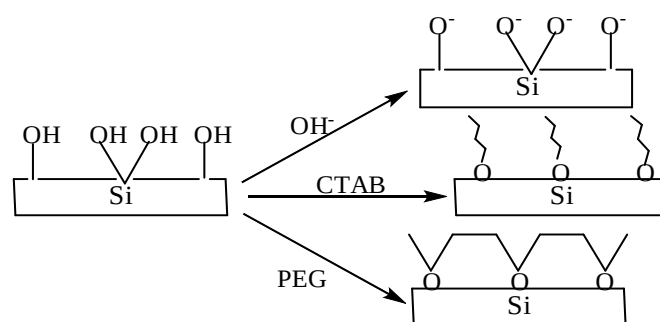
Полоса поглощения в области 3749 см^{-1} принадлежит терминальным ОН-группам. Геминальные гидроксильные группы аморфных кремнезёмов составляют 4-40 % (подтверждено данными ЯМР-спектроскопии). Область в ИК-спектре $3680 - 3450\text{ см}^{-1}$ описывает колебания ОН-групп, связанных водородной связью. Поверхность SiO_2 представлена также силоксановыми группировками Si-O-Si (888 и 908 см^{-1}) [46]. Адсорбция на поверхности кремнезёма основных соединений, пиридина, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, говорит об электроноакцепторных свойствах силоксановых мостиков. Удаление полосы поглощения в области 888 см^{-1} при адсорбции оснований является признаком релаксации структуры, что характеризует модель «мягкой» поверхности SiO_2 .

Обработку водой используют для получения на дегидроксилированной поверхности оксида кремния новых ОН-групп. Гидролиз Si-O-Si-связей приводит к появлению полос поглощения 3720 и 3515 см^{-1} , а также к снятию напряжения в матрице кремнезёма. Автором сделан вывод о влиянии релаксации кремнийкислородной матрицы на процессы химического модифицирования. Расстояние между молекулами модификатора и расстояние между гидроксильными группами поверхности определяет направление реакции модифицирования. Предполагается, что для образования структур необходима максимально гидроксильрованная поверхность. При этом реакции с ОН-группами, связанными водородными связями, менее выгодны. Взаимодействие модификатора с поверхностью SiO_2 , включающей силоксановые связи, протекает более благоприятно, поскольку реализуется возможность перестройки при реакции структуры поверхности и матрицы кремнезёма.

Три параметра, такие как площадь удельной поверхности, объём и распределение пор по размерам, а также размер частиц, являются важными характеристиками поверхности кремнезёмов [47]. Точное знание площади удельной поверхности и распределения пор по размерам необходимо для расчета концентрации поверхностных групп, для изучения реакций силанольных групп с молекулами адсорбата, а также для объяснения сорбционных свойств кремнезёмов.

Геометрия поверхности определяет доступность адсорбции, а гидроксильные группы ответственны за адсорбционные свойства. Связывание значительного количества ОН-групп изменяет геометрию адсорбента, что влияет на механизм разделения. Модифицирование кремнезёмов приводит к уменьшению площади удельной поверхности и среднему диаметру пор адсорбентов [48]. Бардина и соавт. [49]

изучали сорбционные свойства кремнеземов до и после модифицирования поверхности полиэтиленгликолем (ПЭГ). Отмечено, что нанесение даже незначительного количества ПЭГ приводит к увеличению степени однородности поверхности и подавляет



электроноакцепторные свойства силанольных групп. Поверхность образца с монослоем ПЭГ проявляет электронодонорные свойства, обусловленные наличием атомов кислорода эфирных групп полиэтиленгликоля. В работах [50-52] исследована адсорбция катионных красителей на исходных и модифицированных кремнеземах. Изучалась сорбция на анионной поверхности, полученной обработкой гидроксид-ионами, на гидрофобной, путем адсорбции бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) и на поверхности, насыщенной оксиэтиленовыми группами, после нанесения полиэтиленгликоля. Показано изменение различных типов взаимодействий с красителями до и после модифицирования SiO_2 , а также уменьшение площади удельной поверхности и пористости.

1.3 Представления о кислотно-основных центрах поверхности кремнеземов

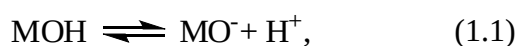
Исследование активных центров поверхности необходимо для изучения физико-химических свойств минеральных сорбентов, а также для характеристики взаимодействий сорбат-сорбент в хроматографии [53].

Поверхность кремнеземов является геометрически, энергетически, химически неоднородной, что обусловлено макро- и микроскопическими дефектами, наличием функциональных групп различной природы. К появлению большого количества поверхностных состояний приводят также химические превращения, связанные с обработкой исследуемых материалов и их контактов с окружающей средой.

Способность поверхности к проявлению межмолекулярных взаимодействий до и после модифицирования комплексными соединениями напрямую зависит от адсорбционных центров, их типа, силы и концентрации. Согласно современной теории кислот и оснований по Бренстеду и Льюису, поверхность SiO_2 можно представить набором кислотно-основных центров (КОЦ). При этом кислотный центр Льюиса

представляет собой вакантный уровень атома кремния или локализованное на нем поверхностное состояние, которое способно принимать электронную пару или электроно-донорный молекулярный фрагмент. Льюисовские основные центры образуются из орбиталей атомов кислорода, которые вступают во взаимодействие адсорбированной молекулой путем передачи электронов на ее энергетический уровень. Переход от одних типов центров к другим происходит через фрагменты воды, адсорбирующиеся на апротонных центрах по кислотному $\text{Si}^{\delta-} \dots \text{H-OH}$ или основному $\text{Si}^{\delta+} \dots \text{OH}_2$ механизмам. При этом сила кислотно-основных центров определяется способностью поверхности твердого оксида превращать молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму, а концентрация - количеством основания, которое реагирует с твердой кислотой [54, 55].

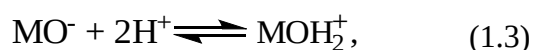
Кислотность твердой поверхности характеризуется точкой нулевого заряда pH_0 , что соответствует pH , при котором твердое тело имеет нулевой поверхностный заряд: эквивалентную поверхностную концентрацию положительных и отрицательных зарядов. Авторами [56] для определения pH_0 предложен анализ электростатического взаимодействия между поверхностью оксида и протонами, в основе которого лежит модель амфотерной диссоциации связи M-OH . Теория связана с кислотностью Бренстеда. Гидроксильные группы поверхности выступают в качестве кислот или оснований, согласно уравнениям (1.1), (1.2):



или:



Учитывая равновесие между положительными и отрицательными зарядами (1.3):



получим выражения для расчета K (1.4) и pH_0 (1.5):

$$K = \frac{[\text{MOH}_2^+]}{[\text{MO}^-] [\text{H}^+]^2}, \quad (1.4)$$

$$\text{pH}_0 = 1/2 * \log K. \quad (1.5)$$

Свободная энергия, соответствующая электростатической работе при переносе 2H^+ к MO^- до момента связывания (1.6):

$$-\Delta F = RT \ln K = C_1 - C_2(Z/R) - C_3\Delta F', \quad (1.6)$$

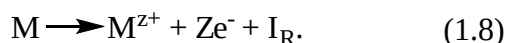
где C_1, C_2, C_3 – константы, $\Delta F'$ – вклад иона водорода в энергию связи, Z – ионный заряд катиона, $R = 2r_0 + r_+$; r_0 и r_+ – ионные радиусы кислорода и катиона. При аппроксимации $\Delta F'$, упрощенное выражение (1.7) для pH_0 имеет вид:

$$pH_0 = A - B(Z/R), \quad (1.7)$$

где A и B – константы.

Для расчета Z/R r_0 и r_+ были выбраны в соответствии с координационными числами элементов в чистых оксидах.

Для исследования поверхностных свойств предложен другой подход [57-60]: поверхностная кислотность твердого оксида отнесена к потенциалу ионизации металлического элемента M , что концептуально ближе к кислотности Льюиса: кислотность оксидов зависит от сродства катионов M^{z+} к анионам O^{2-} . Для измерения pH_0 использовали адсорбцию цветных индикаторов на поверхности твердых тел. В оксиде катионы M^{z+} являются кислотными центрами, а O^{2-} – основными. Установлено, что кислотность поверхности оксида M_xO_y линейно возрастает с ростом потенциала ионизации (1.8):



Из экспериментальных данных установлена взаимосвязь между pH_0 и потенциалом ионизации I_R (1.9):

$$pH_0 = 12,22 - 0,89 I_R. \quad (1.9)$$

Изучая поверхностную кислотность твердых оксидов адсорбцией цветных индикаторов, сравнивали полученные результаты pH_0 с $pH_0(I_R)$ и $pH_0(Z/R)$ (табл. 1.1). Сделан вывод, что при адсорбции индикатора из раствора, концентрации $[MOH_2^+]$ и $[MO^-]$ равны, а значит метод может быть применен для определения pH_0 .

Таблица 1.1 – Значения Z/R , I_R от M , теоретические и экспериментальные значения pH_0 .

Me_xO_y	Z/R	I_R от M	$pH_{0(эксп.)}$	$pH_0(Z/R)$	$pH_0(I_R)$
SiO_2	14,18	9,95	3,2	3,1	3,4
Al_2O_3	9,51	5,14	7,1	7,2	7,7
TiO_2	12,56	8,80	5,1	4,5	4,4
Fe_2O_3	9,46	5,28	6,9	7,2	7,5

При взаимодействии твердого вещества с раствором электролита на поверхности оксидов происходит адсорбция H^+ и OH^- . Поскольку количества адсорбированных или десорбированных ионов не равны, то поверхность с преобладанием кислотных свойств

адсорбирует OH^- , приобретая суммарный отрицательный заряд. В случае адсорбции протонов – положительный заряд. При добавлении к таким суспензиям растворов кислоты или основания, поверхность может стать электронейтральной. Такие изменения рН отражают кислотно-основные свойства твердой поверхности и характеризуются кривыми $\text{pH}_{\text{сусп.}} = f(\tau)$, которые необходимы для оценки интегральной кислотности поверхности вещества.

В работе [61] изучена кислотность твердых оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и др. методом рН-метрии и ЭСДО (электронной спектроскопии диффузного отражения) с помощью адсорбции индикаторов Гаммета, при этом наблюдали выделение водорода и изменение рН суспензии. Авторами представлены кривые изменения рН во времени суспензии оксидов в воде, которые различаются по характеру, стабилизацией кислотности среды, расположением кривых относительно линии нейтральности, а также резким изменением рН в первоначальный момент времени контакта образца с водой. Сделан вывод о несоответствии характера кинетических кривых растворимости вещества и показано, что взаимодействие воды с поверхностью оксидов, ее диссоциация определяются наличием апротонных центров различной силы.

Диссоциация молекул воды происходит на первичных кислотных $\text{Э}^+ \dots \text{OH}^-/\text{H}^+$ и основных $\text{ЭO}^- \dots \text{H}^+/\text{OH}^-$ центрах Льюиса. При этом резкое падение рН в начальный момент времени предполагает участие новых, образовавшихся в процессе гетеролитического разложения воды, типов центров – вторичных. С течением времени система твердое вещество – вода характеризуется стабилизацией рН и изменением поверхностной кислотности.

Для исследования природы и химии поверхности кремнеземов, ее реакционной способности используют спектрофотометрические методы, основным достоинством которых является возможность изучения распределения центров адсорбции, их силы и концентрации, а также простота и доступность [62].

Автором [63] изучены донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов в жидких средах. Отличием от известных методов [64] является введение поправок на эффекты взаимодействия оксидов с растворителем, что увеличивает точность количественного определения КОЦ. Содержание и распределение активных центров поверхности, функция кислотности Гаммета определяются методом адсорбции цветowych (гамметовских) индикаторов. В основе метода лежит гипотеза Гаммета,

согласно которой коэффициенты активности протонированной и не ионизованной форм основания при контакте цветовых индикаторов с функциональными группами поверхности оксидов равны [65]. Гипотеза соблюдается для различных соединений в случае возможности образования сильной водородной связи при взаимодействии раствора индикатора с поверхностью оксидов [66]. Применение метода Гаммета позволяет оценить энергетическое состояние вещества в различных средах и исследовать их влияние на формирование поверхности. Большинство работ посвящены изучению влияния воды на свойства поверхности твердых веществ, поскольку становится возможным проводить анализ в условиях предельной гидратации поверхности.

Метод Гаммета основан на адсорбции индикатора и изменении его окраски, которая является мерой кислотности поверхности. Цвет индикатора зависит от смещения равновесия (1.10), что соответствует слабой кислоте:



В качестве индикаторов используют органические вещества, склонные к таутомерной перегруппировке при диссоциации, что приводит изменению строения молекул и, соответственно, цвету индикатора [67]. Адсорбция красителей происходит как на первичных, так и на вторичных центрах Льюиса и Бренстеда различной силы. Их количественное определение позволяет говорить о суммарном содержании КОЦ на поверхности исследуемых образцов. Распределение донорно-акцепторных центров характеризуются дискретностью и четкой дифференциацией полос адсорбции, наличие которых позволяет сделать вывод о преобладании на поверхности твердых тел различных типов центров. Они могут быть охарактеризованы значением pK_a , которое определяет их тип и силу.

На рисунке 1.3 показана схема распределения КОЦ частично дегидратированной поверхности оксидов.

Схема представлена областью центров Льюиса (Э^+ , O^{2-}) с адсорбированными молекулами воды и областью бренстедовских центров с гидроксильными группами различной кислотной силы, выраженной в единицах pK_a . Наличие электронодонорного или электроноакцепторного поверхностного состояния определяет принадлежность центров адсорбции к льюисовскому типу.

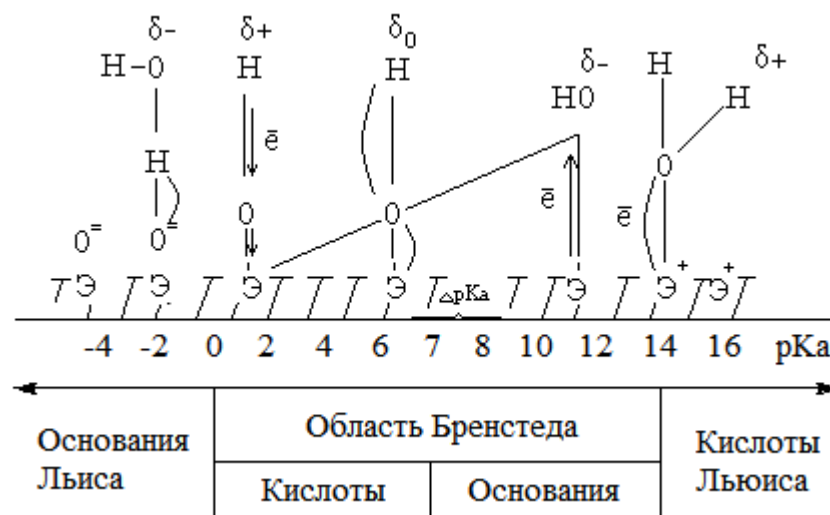


Рисунок 1.3 – Схема распределения КОЦ частично дегидратированной поверхности оксидов

Область Бренстеда образуют апротонные центры, на которых сорбируются определенные фрагменты воды. Центрам нейтрального характера соответствует значение $pK_a = 7$. Повышение акцепторных свойств энергетических уровней на поверхности оксидов способствует увеличению кислотности центров Бренстеда ($pK_a < 7$), а возрастанию донорной способности отвечает рост значений pK_a . Адсорбция молекул воды по кислотному типу ($pK_a < 0$) происходит на основных центрах Льюиса, который образуется при переходе электрона на орбиталь атома кислорода при отрыве протона. Кислотные центры Льюиса Э^{++} ($pK_a > 14$), полученные в результате отрыва OH^- - групп при определенных условиях способны адсорбировать молекулы доноров по координационному механизму.

При модифицировании поверхности кремнеземов происходят химические превращения, которые приводят к сдвигу кислотно-основного равновесия. При этом изменяется соотношение центров адсорбции, их константы диссоциации, что сопровождается сдвигом всего спектра или его фрагментов в определенном направлении.

Спектрофотометрический метод позволяет фиксировать на поверхности кремнеземов до и после модифицирования КОЦ с определенным значением pK_a , изучать их природу, характер перераспределения. Используемые методики [61-67] применимы для изучения свойств поверхности твердых тел. Однако ограничением метода являются

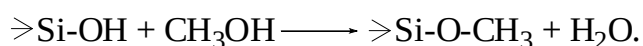
случаи, когда при взаимодействии образца с водой раствор становится непрозрачным, что осложняет фотометрирование.

Таким образом, метод цветowych индикаторов (метод Гаммета) может быть применен для характеристики кислотно-основного состояния поверхности SiO_2 , а также модифицированных сорбентов на его основе.

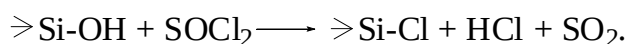
1.4 Химическое модифицирование поверхности кремнеземов

Модифицирование поверхности включает процессы, приводящие к изменению химического состава. Поверхность кремнеземов может быть модифицирована путем физической обработки (термической или гидротермальной), в результате которой изменяется соотношение концентраций силанольных и силоксановых групп. Химическое модифицирование SiO_2 характеризуется превращениями функциональных групп поверхности, не затрагивающих остов носителя [68].

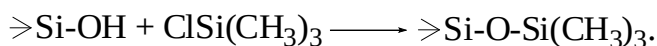
Первые работы по изучению химических свойств поверхности принадлежат А.В. Киселеву, изучавшему адсорбцию метанола на гидроксильированном кремнеземе, в результате которой происходит необратимая химическая реакция [69-71]:



Швейцарский ученый Г. Дойель установил, что обработка поверхности глинистых минералов тионилхлоридом SOCl_2 приводит к замещению гидроксильных групп на атомы хлора:



К. Унгер, Е. Ковач использовали производные органосиланов $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ в качестве модификаторов SiO_2 , что позволило разработать, в дальнейшем, «обращенно-фазовые» сорбенты для хроматографии:



Дальнейшие работы в области химического модифицирования SiO_2 связаны с молекулярным наслаиванием [72-74], координационными соединениями металлов хелатного типа, иммобилизацией органических соединений путем их ковалентного закрепления [75-78]. Длительное время подбор модификатора и способы формирования геометрии поверхности осуществлялись спонтанно, что затрудняло процесс целенаправленного синтеза сорбентов с заданным набором свойств.

В настоящее время химически модифицированные кремнеземы (ХМК), преимущество которых по сравнению с традиционными неподвижными фазами, закрепленными за счет физической адсорбции, являются термостойкость, нелетучесть, возможность работать на высоких скоростях газа-носителя, занимают лидирующее место среди сорбентов для газовой хроматографии. При этом отличительными чертами хелатсодержащих ХМК являются высокая селективность разделения за счет специфических взаимодействий, воспроизводимость результатов. В зависимости от конкретной аналитической задачи и круга разделяемых соединений используют импрегнирование поверхности готовыми комплексами или синтез непосредственно на поверхности твердого носителя.

Одним из наиболее старых и широко используемых методов модифицирования поверхности твердых тел является обратимая адсорбция. При модифицировании кремнезема таким способом отсутствует химическая связь между модификатором и поверхностью носителя. По мере увеличения количества модификатора происходит постепенное заполнение пор SiO_2 . С течением времени при непрерывном притоке реагента и удалении летучих продуктов происходит 100 % заселение поверхности кремнезема функциональными группами с образованием монослоя сорбированных молекул с постоянным составом – необратимая хемосорбция [38].

При использовании золь-гель технологии для модифицирования поверхности оксида кремния возможно закрепить молекулы органического вещества в трехмерной сетке геля путем инкапсулирования без потери их химических свойств. Вариантами такого метода является модифицирование с использованием мембранных технологий [79, 80]. Включение реагентов в массу твердого носителя обеспечивает увеличение концентрации модификатора и способствует улучшению эксплуатационных свойств полученных сорбентов.

Для снижения количества наносимого компонента используют методы модифицирования поверхности посредством образования химических связей. Это позволяет изменить характеристики исходного вещества и добиться устойчивости сорбентов к воздействиям внешней среды [81]. Используя метод «иммобилизации», получают материалы с ковалентно-закрепленными, заранее синтезированными, молекулами-модификаторами. Ограничением метода является сложность или невозможность синтеза наносимого вещества. Модифицирование SiO_2 с применением

метода «иммобилизации» требует предварительной подготовки – гидроксирования поверхности, что достигается кипячением основы в воде в течение нескольких часов с последующей сушкой при 200 °С для удаления физически адсорбированной воды.

Вариантом твердофазного синтеза является метод сборки на поверхности. Получаемое соединение представляет собой цепь, растущую за счет реакции с реагентом, находящимся в жидкой фазе. В качестве активных химически модифицированных кремнеземов наиболее часто используются силикагели с привитыми амино-, галогеналкильными и эпоксигруппами [69, 82].

Модифицированные оксиды обладают химической индивидуальностью привитого соединения. Выделяют следующие особенности привитого слоя:

- двумерность: привитой слой, находясь на границе раздела фаз, фазой не является;

- привитые атомы и молекулы вступают во взаимодействие между собой и с поверхностью оксида кремния;

- полифункциональность: возможность получения пространственно разделенной поверхности разной функциональности.

Закрепление органических лигандов посредством химического связывания с поверхностью аморфных кремнеземов позволяет получать высокоэффективные сорбенты для хроматографического анализа.

Физико-химические свойства поверхностно-привитых слоев существенно зависят от способа их нанесения на поверхность твердого тела. Нанесенные из растворителя, закрепленные через кислород гидроксильных групп и синтезированные непосредственно на поверхности носителя, они придают сорбентам различные хроматографические свойства.

Например, стационарные фазы для комплексообразовательной газовой хроматографии получены химическим модифицированием поверхности кремнезема аminosиланом [22]. Затем данная структура связана с Cu^{II} при использовании комплексообразовательных свойств аминогрупп. Хроматографические параметры удерживания определены для углеводов, нитроалканов и эфиров. Авторы считают, что характеристики N-(2-аминоэтил)-3-амино-пропилтриметоксисилана в комплексе с ионами Cu^{II} позволяют эффективно использовать эти сорбенты в хроматографическом анализе различных соединений.

В работе [83] предложен синтез новых газохроматографических сорбентов для насадочных колонок на основе ацетилацетонатов и гексафторацетилацетонатов никеля (II) и кобальта (II), химически привитых к силикагелю через группы β -дикетоната. Исследовано влияние структуры и конфигурации некоторых адсорбированных веществ (олефины, циклические и ароматические углеводороды) на время удерживания. Показана перспективность использования подобных хелатов в комплексообразовательной газовой хроматографии для селективного разделения веществ, склонных к π - π – взаимодействиям.

В работе [84] комплексные соединения меди (II) и хрома (III), химически связанные с поверхностью SiO_2 , были использованы для разделения парафиновых и ароматических галогенсодержащих углеводородов, эфиров, в том числе тиоэфиров и кетонов. Для синтеза сорбентов хлориды металлов связывали с поверхностью носителя через кетоиминные группы 2-(3-этоксисилилпропилимино)-3-(н-бутил)-пентанона-4. Элементный и дериватографический анализ показал возможность корреляции между количеством нанесенного хлорида, комплексного соединения и качеством разделения сорбатов. Однако разделение нуклеофильных соединений на предложенных сорбентах не достигло желаемого результата.

Кремнеземы с химически связанными комплексными соединениями дитиоксоамидов меди (II) и кобальта (II) были применены [85] для разделения легких углеводородов с использованием микроколони для предварительной сорбции. Полученные сорбенты показали эффективность разделения C_1 - C_4 с воспроизводимыми временами удерживания. При этом комплексное соединение кобальта (II) с аминопропилсилилдитиоксоамидом показало наилучшую селективность, что отражает более высокую способность иона кобальта к формированию комплексных соединений с π -электронными донорами. На комплексных соединениях меди (II), модифицированных циано- или меркапто-группами, этан и этилен элюировали неразделенным пиком. Исследование термической стабильности показало, что полученные сорбенты могут эксплуатироваться до 200 °C без изменения в параметрах удерживания.

Предложен способ получения сорбентов [86], используя реакции солей переходных металлов с производными (алкокси-, алкил-, силилалкил-) β -дикетона, с последующим взаимодействием полученного комплексного соединения металла с поверхностью носителя через свободные гидроксильные группы. Обе реакции

проводили в органическом растворителе (в хлороформе), не содержащем воды. Полученные сорбенты термостабильны до 250 °С и имеют высокую селективность к геометрическим изомерам с близкими температурами кипения. Исследованы специфические взаимодействия нитроалканов, эфиров, кетонов с ацетилацетонатами меди и никеля, химически связанными с поверхностью оксида кремния. Авторами предложены математические зависимости, описывающие взаимосвязь между строением адсорбированных веществ и параметрами их удерживания.

В работе [87] изучено газохроматографическое поведение Силохрома с химически привитыми бромпропильными группами. Рассчитаны параметры удерживания полученных материалов. Результатом модифицирования поверхности γ -бромпропилтрихлорсиланом является уменьшение параметров удерживания адсорбатов различной природы и увеличение селективности модифицированного сорбента по отношению к разным классам органических соединений.

Изучение химически привитых поверхностных слоев является в настоящее время новым направлением в области хелатсодержащих сорбентов. Целенаправленному исследованию хроматографических характеристик таких материалов уделяется гораздо меньше внимания, чем каталитическим свойствам. Изменяя природу привитого хелата за счет смены лиганда или металла в его структуре, можно изменить природу взаимодействий сорбент-сорбат. В результате варьирования состава комплекса стало возможным получение сорбционных материалов, обладающих избирательностью не только к конкретному классу органических соединений, но и к отдельному веществу.

Формирование привитых слоев приводит к изменению химических свойств поверхности. Так, например, после обработки кремнезема хлоридами металлов с последующим модифицированием органическими лигандами наблюдается повышение устойчивости к гидролизу [88]. Закрепление лигандов подразумевает электрофильное замещение протона силанольной группы с сохранением или обращением молекулы-модификатора, что позволяет сохранять свойства, как атомов металла, так и лиганда.

Переходные металлы (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) характеризуются способностью к образованию комплексов с лигандами, которые предоставляют электроны для заполнения «пустых» d-орбиталей атома металла, что обеспечивает строгую геометрию, в результате лиганды могут занимать в координационном пространстве лишь определённые положения. Это позволяет им удерживаться в комплексе на строго

определённых расстояниях и определённой ориентации. В итоге координационная сфера комплекса насыщена лигандами, а также молекулами растворителя, которые образуют внешнюю сферу. Следовательно, стабильность хелатов металлов в большей степени зависит от их стереохимии.

Необходимость данных по структуре и физико-химическим свойствам поверхностно-привитых слоев требует их активного изучения, что прослеживается в появлении новых вариантов комплексообразовательной газовой хроматографии, целью которой становится не только синтез и исследование новых сорбентов, но и возможность изменения их недостатков: ограничения в продолжительности применения, узкий диапазон рабочих температур, сложность методик синтеза.

1.5 Оценка полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии

Основными характеристиками стационарных, неподвижных жидких фаз (НЖФ), поверхностно-привитых слоев в газовой хроматографии являются полярность и селективность, которые определяются способностью фазы вступать в специфические межмолекулярные взаимодействия: дисперсионные, дипольные, образование водородных связей и комплексообразование.

Для органических веществ общей формулы R-X, где X – функциональная группа, R – углеводородный радикал, предложено оценивать полярность по величинам индексов удерживания Ковача (1.11):

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} + 100n, \quad (1.11)$$

где $t'_{R(x)}$, $t'_{R(n)}$, $t'_{R(n+1)}$ – приведенные времена удерживания тестовых веществ, и n-парафинов с числом углеродных атомов n и n+1, элюирующихся до и после исследуемого сорбата, а селективность как разницу индексов удерживания (ΔI) на исследуемой НЖФ и немодифицированном носителе (1.12):

$$\Delta I_i = \frac{I_m - I_n}{100}. \quad (1.12)$$

Разность значений ΔI для конкретного вещества определяется силой взаимодействия фазы с исследуемым соединением. Для определения полярности и селективности различных адсорбентов используют несколько органических веществ, склонных к различным типам взаимодействий.

Исторически наиболее важной системой трактовки полярности стационарных фаз является шкала Роршнайдера – Мак-Рейнольдса. Принцип метода Роршнайдера основывается на предположении о том, что индивидуальный вклад каждого из типов межмолекулярных взаимодействий можно оценить, используя индексы удерживания для серии веществ относительно стационарной фазы и сквалана, как неполярной фазы. Индексы удерживания веществ на неполярной фазе зависят исключительно от дисперсионных взаимодействий, в то время как удерживание (ΔI) соединений в НЖФ обусловлено полярными взаимодействиями [89]. Различия в индексах удерживания в зависимости от полярности фазы можно представить вкладом растворенного вещества ($a, \dots, e$) и стационарной фазы ($X, \dots, S$) (1.13):

$$\Delta I = aX + bY + cZ + uD + eS. \quad (1.13)$$

Роршнайдером выбрано пять веществ, характеризующих основные типы взаимодействий: этанол, нитрометан, бутанон-2, бензол, пиридин. В результате определения индексов удерживания тестовых соединений на фазах разной полярности возможно получить числовое значение характеристической константы ΔI при фиксированной температуре. Мак-Рейнольдс изменил подход Роршнайдера путем увеличения количества тестовых веществ до 10 (добавил 1,4-диоксан, 2-метилпентанол-2, октин-2, *цис*-гидриндан, 1-йодбутан) и заменой этанола, нитрометана, бутанона-2 менее летучими гомологами (табл. 1.2). Для расчета фазовых характеристических констант Роршнайдером предложено использовать значения $\Delta I/100$.

В связи с критикой данной системы в литературе для оценки полярности предложено вместо *n*-алканов использовать следующие стандарты: метиловые эфиры жирных кислот, 1-бромалканы, кетоны, отношение параметров удерживания бутана к бутадиену с использованием сквалана и β, β' -оксидипропионитрил, как крайние точки шкалы полярности, разницу индексов Ковача бензола и циклогексана, а общую полярность рассчитывать как сумму величин ΔI для пяти тестовых соединений Мак-Рейнольдса. Еще одним способом оценки полярности сорбентов является разница логарифмов удельных удерживаемых объемов гомологов *n*-алканов: чем меньше время удерживания алкана, тем полярнее сорбент [90, 91].

Классификацию сорбентов, НЖФ по полярности проводят, используя также термодинамическую оценку способности сорбционных материалов к различным видам межмолекулярных взаимодействий. В газoadсорбционной хроматографии полярность

оценивают по величине ΔG – дифференциальная молярная свободная энергия адсорбции (чем выше значение ΔG , тем полярнее сорбент). При этом используют пять тестовых веществ Роршайндера (Мак-Рейнольдса), позволяющих охарактеризовать способность к индукционному и ориентационному взаимодействиям, донорно-акцепторные свойства и возможность образования водородной связи, а также ΔG^{CH_2} метиленового звена *n*-алкана [90 - 92].

Таблица 1.2 – Характеристики взаимодействий тестовых соединений Роршайндера (Мак-Рейнольдса) с НЖФ

Символ	Стандартное вещество	Тип взаимодействий
x	Бензол	π -комплексобразование, дисперсионное взаимодействие
y	Этанол (Бутанол)	Образование водородной связи с электроно-донорными функциональными группами сорбента, ориентационное взаимодействие
z	Бутанон-2 (Пентанон-2)	Ориентационное взаимодействие, способность к донорно-акцепторному комплексобразованию
u	Нитрометан (Нитропропан)	Ориентационное, протонно-акцепторное взаимодействие
s	Пиридин	Образование водородных связей с сильными основаниями, донорно-акцепторное-комплексобразование

Энергия межмолекулярных взаимодействий зависит от температуры хроматографического анализа, в связи с этим определение полярности для различных сорбентов проводят в изотермических условиях. Селективность отражает разницу в способности адсорбентов к различным типам взаимодействий и описывается величиной $\delta(\Delta G^E)$. Роршайндером предложено уравнение (1.14), описывающие связь между термодинамическими характеристиками удерживания и величиной ΔI :

$$\Delta I = I_\Phi - I_{\Phi_1} = 100 (\Delta G_\Phi - \Delta G_{\Phi_0}) / \Delta G^{CH_2}, \quad (1.14)$$

где I_Φ и I_{Φ_1} – индексы удерживания на 2 исследуемых фазах (Φ_1 – сквалан), ΔG_{Φ_0} – энергия растворения углеводорода с числом атомов $n = I_{\Phi_1}/100$ в полярной фазе.

Для расчета величины ΔG с точностью до 10 % используют (1.15):

$$\Delta G = -2,3RT \left[\frac{I-100n}{100} \right] b + \lg \frac{V(gn)T}{273}, \quad (1.15)$$

где $b = \lg V_{g(n+1)} - \lg V_{gn}$, V_{gn} – удельный удерживаемый объем.

Селективность характеризует способность колонки к разделению, оценивается величиной относительного удерживания и описывается термодинамической разностью избыточных свободных энергий растворения $\delta(\Delta G^E)$ веществ i и j , согласно уравнению (1.16):

$$\delta(\Delta G^E)_{ij} = \Delta G_i^E - \Delta G_j^E. \quad (1.16)$$

Таким образом, предложенная система оценки полярности и селективности с использованием индексов удерживания, ΔG пяти тестовых веществ Роршайндера и ΔG^{CH_2} метиленовой группы n -алкана является универсальной и может быть применена в газодсорбционной хроматографии без учета «фазы нулевой полярности» [91].

Селективность хроматографических сорбентов по отношению к соединениям одного гомологического ряда в работе [92] предложено определять с использованием коэффициента селективности α_R , который рассчитывается по формуле (1.17):

$$\alpha_R = t'_{R(n+1)} / t'_{R(n)}, \quad (1.17)$$

где $t'_{R(n+1)}$ и $t'_{R(n)}$ – приведенные времена удерживания представителей гомологов. При $\alpha_R = 1$ органические соединения не разделяются, разделение становится возможным при $\alpha_R > 1$.

Для оценки селективности как способности к разделению веществ нескольких гомологических рядов используют графические зависимости коэффициентов емкости сорбатов на исходных и модифицированных сорбентах (1.18):

$$k = (t_R - t_M) / t_M, \quad (1.18)$$

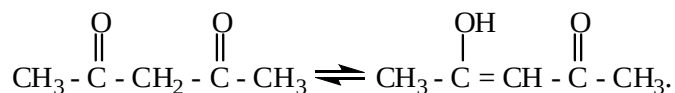
где t_R – время удерживания сорбата, t_M – мертвое время удерживания.

1.6 β -дикарбонильные соединения. Строение и свойства ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов металлов

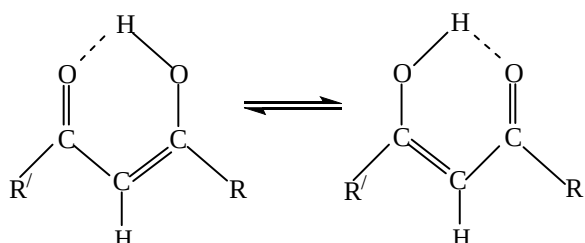
β -Дикарбонильные соединения являются наиболее подходящими хелатообразующими реагентами, поскольку их атомы кислорода легко образуют нейтральные, координационно-ненасыщенные комплексные соединения с металлами, особенно с теми, у которых координационное число вдвое больше их степени окисления. За счет полной компенсации бидентантными лигандами положительного

заряда иона металла предотвращается образование аддуктов с другими лигандами и растворителем.

Характерной особенностью β -дикарбонильных соединений, в частности ацетилаcetона, является кето-енольная таутомерия за счет высокой подвижности атомов водорода в CH_2 -группе молекулы:



Кето-форма является энергетически более стабильной по сравнению с енольной. За счет образования Н-связей происходит стабилизация цис-формы енола с увеличением его содержания в смеси до 80 % [93]:



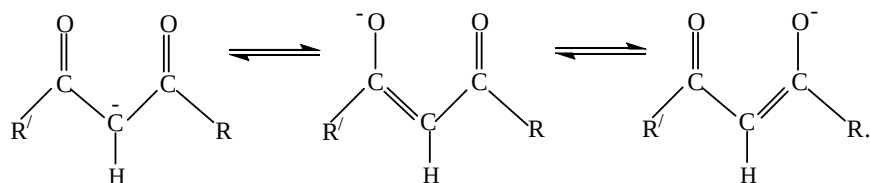
Введение электроотрицательных атомов в радикалы R и R', повышение температуры, изменение природы растворителя и кислотности среды смещают таутомерное равновесие в сторону образования енола за счет увеличения подвижности α -углеродного атома водорода. Таутомерные превращения ацетоуксусного и малонового эфиров происходят настолько медленно, что удастся разделить кето- и енольную формы при низких температурах (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Содержание енольной формы в β -дикарбонильных соединениях

Соединение	Содержание енола, %
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	76,4
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	7
$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	$7,7 \times 10^{-3}$

В зависимости от природы растворителя изменяется степень енолизации. Так, в растворе толуола содержание енольной формы ацетоуксусного эфира возрастает до 19 % [94]. В водном растворе β -дикарбонильных соединений количество кетонной формы превалирует за счет образования Н-связи с карбонильной группой. В присутствии щелочи, благодаря подвижности атома водорода при α -углероде, образуется карбанион

– енолят-ион, стабилизация которого объясняется резонансным эффектом карбонильных групп:



Такие карбкатионы представляют собой полифункциональные лиганды, способные к образованию координационных соединений хелатного типа с ионами металлов.

β -Дикетонаты металлов образуются при связывании кислорода или углерода лиганда с атомом металла. Результатом реакции является получение шестичленного хелатного кольца с образованием связи Me-O или Me-C. Ион металла при замыкании хелатного кольца образует с лигандами π -связи донорно-акцепторного типа, при этом двойные связи в комплексах делокализованы и не наблюдается сопряжения иона металла с лигандом. При увеличении степени окисления металла уменьшается расстояние между атомами кислорода вследствие уменьшения угла C-C-C – «лигандное сжатие» [95]. В координационной сфере металла ион β -дикарбонильного соединения занимает два координационных места, при этом в случае двухвалентных металлов образуются ковалентная и координационная связи Me-O.

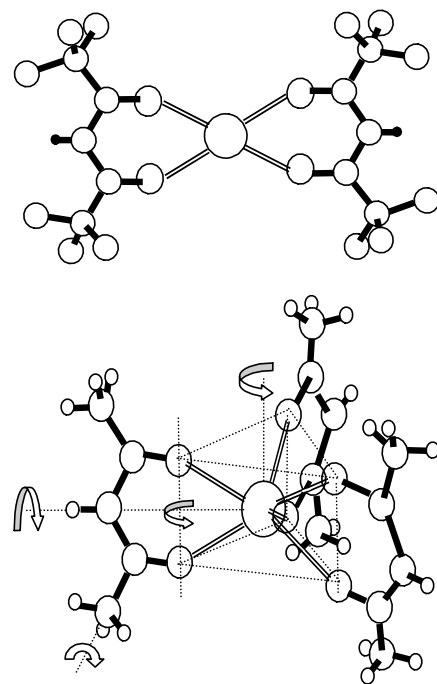


Рисунок 1.4 – Комплексы ацетилацетона с Me^{II} , Me^{III}

Ацетилацетонаты, малонаты и этилацетоацетаты Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Ca^{II} , Zn^{II} , PЗЭ^{II} , вследствие своей координационной ненасыщенности и наличия свободных орбиталей, могут образовывать аддукты с водой и некоторыми активными растворителями, поэтому многие из них гидратированы [96, 97]. В комплексах β -дикетонатов никеля атомы металла являются шестикординационными (рис. 1.4).

В твердом состоянии ацетилацетонат никеля представлен в виде $[\text{Ni}_3(\text{AA})_6]$. Схема такой тримерной структуры представлена на рисунке 1.5. Авторами [98] рассчитаны длины связей и валентные углы для всех атомов, входящих в молекулу.

Сделан вывод о способности атомов металлов образовывать моно- и двухядерные комплексы при взаимодействии с донорными лигандами. В комплексах ацетилацетоната кобальта центральный атом металла октаэдрически скоординирован и образует структуру $[\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\text{AA}_6]$.

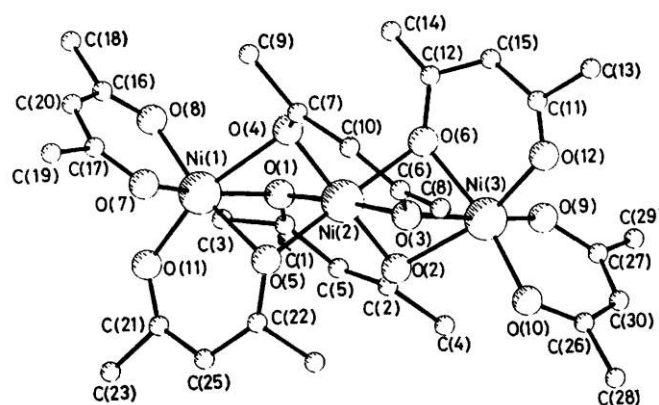


Рисунок 1.5 – Молекулярная структура $[\text{Ni}_3(\text{AA})_6]$

Исследование молекулярной структуры бис-ацетилацетоната магния посредством квантово-механических расчетов и дифракции электронов в газовой фазе показало, что хелатные кольца при образовании комплекса находятся в перпендикулярных плоскостях, в комплексе бериллия атомы кислорода лиганда расположены тетраэдрически относительно центрального иона металла [99,100].

Авторами [101] изучены комплексы β -дикетонатов металлов термogrавиметрическим анализом, масс-спектрометрией и газовой хроматографией. Экспериментальные данные показали, что хелаты щелочноземельных металлов являются более стабильными по сравнению с другими металлами, так как существуют в виде олигомеров. Термическая устойчивость хелатов металлов зависит от пространственной структуры, природы металла, энергии связи $\text{Me}-\text{O}$.

При модифицировании сорбентов также используют фторированные комплексы ацетилацетонатов металлов. При введении атомов фтора в метильные группы хелатного кольца увеличиваются электроноакцепторные свойства. При этом происходит уменьшение термостабильности и возрастает летучесть соответствующих хелатов, что приводит к невозпроизводимости результатов хроматографического анализа и ухудшению эффективности разделения [102].

Стабилизация енольной формы ацетоуксусного и малонового эфиров происходит за счет сопряжения связи $\text{C}-\text{C}$ с карбонильной группой и хелатообразования с ионами металлов. Малонаты переходных двухвалентных металлов имеют состав $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})]_n$, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и термogrавиметрического анализа. Авторами работы [103] показано, что данные комплексы образуют аддукты с органическими растворителями, проявляющих свойства

оснований Льюиса. Изучены лиганд – биядерные комплексы кобальта с малоновым эфиром [104], устойчивые до 250 °С. Такие хелаты характеризуются магнитными свойствами и кристалличностью структуры. Лиганды ацетоуксусного эфира используются для хелатирования ионов тяжелых металлов (Fe, Co, Ni, Cu и т.д.). Получены и изучены биядерные комплексы металлов с ацетилацетоном и этилацетоацетатом, а также продукты их взаимодействия с льюисовскими основаниями, такими как трифенилфосфин, диэтиламин [105].

Методы синтеза ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов металлов широко представлены в литературных источниках [105-110].

В практике газохроматографического анализа 1,3-дикарбонильные соединения используются для определения следов металлов и их разделения. Рядом автором установлено, что в процессе хроматографического исследования происходит необратимая сорбция первых проб хелата в результате взаимодействия комплексного соединения с твердым носителем [111-113]. Такие процессы позволяют закрепить хелат на поверхности модифицируемого сорбента с последующим использованием для разделения электронодонорных молекул смеси.

1.7 Методы выделения и концентрирования органических веществ из водных растворов

Определение следов органических соединений, особенно в объектах природного происхождения, не всегда возможно из-за сложности анализируемой смеси или низких концентраций примесей. В результате ограниченной чувствительности многих инструментальных методов анализ требует проведения предварительного концентрирования или разделения смеси на группы веществ, селективных по требуемому признаку. Для решения такой задачи интерес представляют координационные соединения хелатного типа в виде привитых поверхностных слоев, основными достоинствами которых является простота синтеза, отсутствие набухания и растворения в органических растворителях, химическая устойчивость. Изменение природы лиганда или атома металла в хелатном кольце обеспечивает возможность регулирования скорости установления сорбционного равновесия и элюирования веществ. Для выделения и концентрирования органических веществ из водных растворов целесообразно использовать бидентантные комплексы хелатов переходных

металлов. Образование хелатного кольца приводит к повышению селективности по отношению к тому или иному компоненту анализируемой смеси [114]. Целенаправленный синтез сорбентов для селективной сорбции органических веществ, способных эффективно работать на границе раздела фаз, является в настоящее время задачей, актуальной и в теоретическом, и в практическом плане.

В аналитических методах, таких как спектрофотометрия, в тест-методах, решена задача концентрирования и выделения ионов металлов на модифицированных органическими лигандами сорбентах за счет образования максимально устойчивых комплексов (минимальная растворимость). Процессы сорбции в газовой хроматографии основаны на последовательном создании – разрушении нестойких комплексов. В этом случае для улучшения аналитических характеристик разделения и концентрирования целесообразно использовать хроматографические материалы, модифицированные хелатами металлов [114, 115]

1.7.1 Сорбционное концентрирование

Сорбционное концентрирование летучих органических соединений широко используется в аналитической практике газохроматографического анализа, что позволяет более корректно идентифицировать примеси и повысить его достоверность.

Процессы адсорбции компонентов осуществляются в ловушках-концентраторах, заполненных сорбентом с развитой поверхностью [116]. Одним из важных требований к материалу является его сорбционная емкость по отношению к конкретному веществу. Адсорбция на сорбенте должна быть обратимой и не приводить к образованию новых соединений.

Удаление сконцентрированных примесей проводят термодесорбцией или десорбцией растворителями. Применение термодесорбции целесообразно для веществ, не разлагающихся при высокой температуре. Ограничением метода являются не только свойства аналита, но и термическая нестабильность сорбента, а также возможность получения новых соединений при повышенных температурах [117-119].

При десорбции растворителем через сорбционную колонку пропускают органический растворитель с последующим анализом экстракта. Недостатками такого способа являются разбавление пробы и потери определяемых компонентов.

Для сорбционного концентрирования микропримесей в настоящее время применяют силикагели, оксид алюминия, графитированные сажи, полимерные сорбенты, молекулярные сита и т.д.

При использовании активированного угля, обладающего высокой емкостью, происходит необратимая адсорбция аналитов, результатом которой является неполное обнаружение микропримесей. Применение графитированных саж и молекулярных сит ограничивается их повышенной реакционной способностью. С помощью силикагеля проводят концентрирование различных классов соединений. Однако его использование ограничивается способностью поглощать воду. В работах [120, 121] при концентрировании соединений из воздушных и водных сред с использованием силикагелей авторами предложены гигроскопичные вещества, позволяющие повысить эффективность адсорбционного концентрирования за счет поглощения воды.

Пористые полимерные сорбенты характеризуются высокой сорбционной емкостью и скоростью концентрирования, что позволяет сократить время анализа. Сорбция на таких материалах лимитируется неполной адсорбцией веществ с более низкой молекулярной массой, а также появлением дополнительных пиков при термодесорбции, что требует очистки сорбента перед процедурой концентрирования [122].

Оценка сорбционной емкости исследуемых сорбентов является одним из важных факторов успешного осуществления процесса концентрирования. Как правило, определение емкости проводят для каждого сорбата, при этом основную роль играет как его природа, так и природа сорбента. При схожей химической природе сорбционных материалов их емкость определяется площадью удельной поверхности и пористости.

В большинстве работ для сорбционного концентрирования микропримесей используются поверхностно-слойные сорбенты, модифицированные определенным количеством неорганических солей [120, 121, 123], а также пористые полимерные сорбенты (в частности, Тенакс, Карбопак В). Неорганические соли, применяемые в хроматографии для концентрирования, используются, как правило, для поглощения влаги (они не взаимодействуют с органическими веществами). Авторами [122] рекомендовано применять Тенакс для поглощения веществ с большим количеством атомов углерода, а Карбопак В – низших углеводородов. Пористые полимерные

материалы, такие как Порапак Q, Сферон, Хромосорб 101 и др. успешно использованы для извлечения хлорсодержащих веществ, бензола из воздушных сред.

1.7.2 Твердофазная экстракция

Одним из самых удобных методов пробоподготовки является твердофазная экстракция. Преимуществами данного метода концентрирования является отказ от применения органических растворителей в больших количествах, что позволяет избежать проблем с образованием эмульсий по сравнению с жидкостной экстракцией, упрощает стадии пробоподготовки и соответственно, процедуры разделения и количественного хроматографического определения анализируемых веществ.

Методы твердофазного концентрирования в литературе принято разделять на офф-лайн и он-лайн варианты твердофазной экстракции [124]. Режим офф-лайн является наиболее востребованным, поскольку позволяет совмещать процедуру экстракции и концентрирования веществ с заменой органического растворителя и очисткой адсорбируемых примесей. Офф-лайн ТФЭ реализуется в статических и динамических условиях. Применение статического варианта ограничено временем, требуемым на достижение равновесия в системе. В случае динамического концентрирования анализируемый раствор пропускают через картридж с определенным адсорбентом. В случае правильного выбора условий сорбции целевые вещества можно удалить с сорбента полностью, используя подходящий растворитель [125].

В методе он-лайн ТФЭ картриджи напрямую присоединены к хроматографической колонке. Недостатками такого метода являются следующие: так как в большинстве случаев не выполняется условие совместимости сорбентов, хроматограмма анализируемой смеси может получиться не качественной; гидрофобность сорбента хроматографической колонки должна превосходить гидрофобность сорбента в патроне [126, 127]. Несоблюдение последнего условия приводит к уменьшению эффективности разделения. В качестве сорбентов для ТФЭ используют силикагели с C_8 и C_{18} , угли, полимерные сорбенты, различные модифицированные материалы в зависимости от конкретной аналитической задачи. Так, для многократного концентрирования и извлечения большего количества веществ из пробы используют универсальные адсорбционные материалы [128]. Свойства полимерных сорбентов определяются структурными характеристиками, а также

химическими свойствами функциональных групп. Структура зависит от степени сшивки. Недостатками адсорбентов с низкой и средней степенью сшивки являются эластичность при набухании, способность работать в ограниченном наборе растворителей.

При использовании полимерных сеток полистирола получены сверхсшитые адсорбенты с высоким значением удельной поверхности и сорбционной емкости, такие как Puropser MN-200, LiChrolut EN (Великобритания). По этим характеристикам им уступают пористые стиролдивинилбензольные (ПС-ДВБ) сорбенты, проявляющие гидрофобные свойства. Одним из важных свойств таких сорбентов является возможность концентрировать анализируемые вещества, как из водных растворов, так и органических. Процессы адсорбции аналитов происходят за счет π -взаимодействий сорбента с ненасыщенными фрагментами аналита [129].

Углеродные сорбенты, имея площадь удельной поверхности до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, способны сорбировать компоненты из водно-органических сред. Ограничением применения углей является трудность десорбции. Как правило, в таких случаях применяют термодесорбцию горячими растворителями [130].

К селективным адсорбентам для ТФЭ относят бифункциональные материалы, такие как сополимер стирола и дивинилбензола с винилпирролидоном (Oasis HLB), химически модифицированные смолы ПС-ДВБ. Силикагель с привитыми C_{18} и сетью цепей из полиэтиленгликоля является сорбентом с ограниченно доступной поверхностью, что позволяет добиваться межгрупповой селективности. Сверхсшитый полистирол Puropser 270 сорбирует только те аналиты, размер которых вместе с сольватной оболочкой, не превышает определенного предела [124, 129].

Действие афинных сорбентов основано на селективности взаимодействий лиганд-аналит или антитело-антиген. Для синтеза афинных лигандов применяют иммуноглобулины с последующей химической прививкой на полисахариды, SiO_2 , полимеры, стекла и прочее. Существенным недостатком таких сорбентов является изменение сорбционной активности в условиях смыва анализируемого вещества. Импринтные сорбенты синтезируют в присутствии аналита для оставления в матрице носителя полости размера, соответствующего анализируемому веществу этой же или схожей природы. Результатом таких превращений является селективность удерживания близких по структуре соединений [131, 132].

Неорганические адсорбенты, такие как силикагель, оксид алюминия применяются для рутинных анализов вследствие их невысокой себестоимости. Применение сорбции на силикагеле позволяет удалить гидрофильные слабо летучие компоненты, что важно для газохроматографического анализа.

В отечественной и зарубежной литературе содержится достаточное количество теоретических представлений и экспериментальных данных по исследованию кремнеземов. Представлены результаты по модифицированию его поверхности различными соединениями. Синтезированные материалы широко применяются в катализе и хроматографии. Однако в литературе отсутствуют данные по целенаправленному синтезу и изучению физико-химических свойств сорбентов с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} путем их ковалентного закрепления на поверхности силикагелей, применяемых как в хроматографическом анализе, так и для газоэкстракционного концентрирования и твердофазной экстракции микропримесей из объектов окружающей среды. Также недостаточно данных, характеризующих связь между составом привитых хелатов и сорбционными свойствами поверхности. Нет сведений, позволяющих связать хроматографические свойства хелатсодержащих сорбентов с кислотно-основным состоянием поверхности.

Таким образом, необходимо комплексное изучение сорбентов с привитыми группами хелатов переходных металлов с целью последующего применения для разделения и идентификации веществ в аналитической практике газохроматографического анализа, а также для сорбционного концентрирования микропримесей из водных сред.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДИКА СИНТЕЗА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Характеристика исходных веществ

В качестве кремнеземной матрицы для синтеза газохроматографических сорбентов были выбраны аморфные пористые силикагели отечественного производства марки Силохром С-120 (фракция 0,20-0,355 мм) и Силипор 200 (фракция 0,16-0,20 мм), обладающие высокой термической, химической и механической устойчивостью. Силохром получают суспендированием аэросила (пирогенного коллоидного кремнезема, приготовленного взаимодействием SiCl_4 с парами H_2O) в воде с последующей гидротермальной обработкой. Силипор 200 является продуктом поликонденсации кремниевых кислот.

Ограничением применения необработанных кремнеземов в газохроматографическом анализе являются ассиметричные пики, высокие параметры удерживания органических соединений, особенно полярных веществ, и невозможность разделения многокомпонентных смесей. Характеризуемые развитой поверхностью, наличием пористости, активных центров, эти хроматографические материалы могут использоваться для сорбционного концентрирования микропримесей, как правило, после их дополнительного модифицирования.

С целью улучшения хроматографических характеристик, изменения полярности сорбентов и синтеза селективных материалов в отношении различных классов органических веществ был выбран метод химического модифицирования путем последовательной сборки на поверхности силикагелей через первоначальную стадию их хлорирования.

В качестве модификаторов поверхности применяли ацетилацетонаты, этилацетоацетаты и малонаты никеля, кобальта и меди, привитые к силикагелю путем последовательных превращений. Использование хелатов β -дикарбонильных соединений позволяет увеличить количество активных центров поверхности, что отражается на параметрах хроматографического удерживания за счет проявления специфических межмолекулярных взаимодействий с молекулами сорбатов.

В таблице 2.1 представлены характеристики исходных веществ, применяемых в процессе получения сорбционных материалов.

Таблица 2.1 – Характеристики исходных веществ

Вещество	М, г/моль	Марка	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³
Ацетилацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	100,13	Х.Ч.	140	-23	0,98
Ацетоуксусный эфир $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	130,14	Х.Ч.	180,8	-45	1,03
Диметилформаид $\text{HC(O)N(CH}_3)_2$	73,09	О.С.Ч.	153	-61	0,94
Диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74,12	Х.Ч.	34,6	-116,3	0,71
Кислота азотная HNO_3 (конц.)	63,012	Х.Ч.	120,7	-	1,41
Малоновый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	160,8	Х.Ч.	198,9	-49,8	1,06
Метанол CH_3OH	32,04	Х.Ч.	64,7	-97	0,79
Натрий металлический Na	22,99	Ч.Д.А.	882,9	97,8	0,97
Натрия гидроксид NaOH	39,99	Ч.Д.А.	1403	323	2,13
Тионилхлорид SOCl_2	118,97	Х.Ч.	75,3	-104,5	1,64
Хлорид кобальта (II) $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	237,93	Ч.Д.А.	-	56	1,92
Хлорид меди (II) $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	Ч.Д.А.	-	110	2,38
Хлорид никеля (II) $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	237,72	Ч.Д.А.	-	140	1,92
Хлористый метилен CH_2Cl_2	84,9	Х.Ч.	40	-96,7	1,33
Этанол, 96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	Х.Ч.	78,4	-114,3	0,79

2.2 Методика синтеза газохроматографических сорбентов

2.2.1 Гидроксילирование поверхности модифицируемых силикагелей

Активацию поверхности Силохрома С-120 и Силипора 200 с целью увеличения количества гидроксильных групп проводили кипячением 30 г силикагеля в 200 мл разбавленной 10 % азотной кислоты в течение 2 часов. После этого гидроксильированные сорбенты промывали несколькими порциями бидистиллированной

воды до прекращения кислой реакции и высушивали образцы в течение 6 часов в сушильном шкафу при 200 °С [133].

2.2.2 Хлорирование активированных сорбентов

К 30 г гидроксيليрированного силикагеля добавляли предварительно осушенный в присутствии CaCl_2 с последующей перегонкой хлористый метилен CH_2Cl_2 . Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут. Затем при постоянном перемешивании по каплям добавляли хлористый тионил SOCl_2 объемом 20 мл при комнатной температуре. При этом наблюдали мгновенное выделение большого количества SO_2 и HCl . Реакционную смесь перемешивали в течение часа. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении.

Реакция силанольных групп кремнезёмов с хлористым тионилем очень часто используется как простой и эффективный метод для модификации поверхности SiO_2 . Согласно работам [134-139] предложена схема реакции хлорирования поверхности силикагеля:

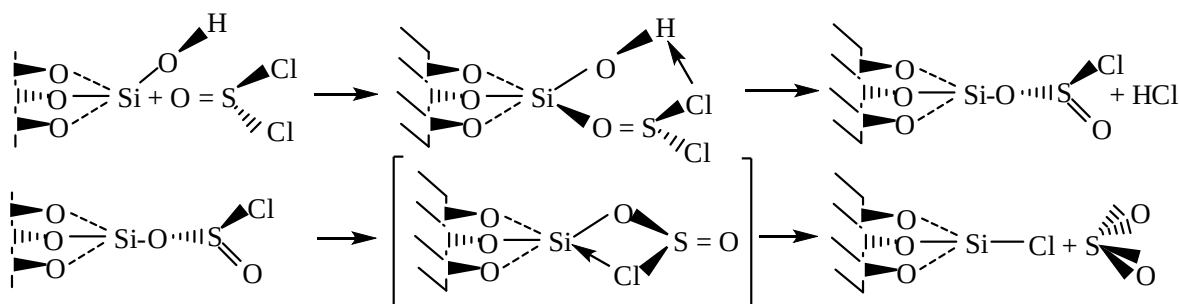


Рисунок 2.1 – Схема реакции хлорирования поверхности силикагеля

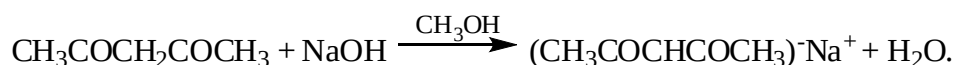
Степень хлорирования изучаемых кремнезёмов определяли следующим образом. В 25 миллилитров дистиллированной воды вносили 1 г хлорированного сорбента и титровали полученный раствор 0,1 М раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого (переход окраски от красного к желтому). Воду для рабочего раствора щелочи освобождали от растворенного в ней углекислого газа кипячением в течение 30 минут. Концентрацию раствора щелочи устанавливали по стандартному 0,1 М раствору соляной кислоты [134]. Степень хлорирования при использовании чистого тионилхлорида достигает 96 %.

В качестве лигандов-модификаторов поверхности были выбраны ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры. Для проведения химической реакции на поверхности сорбентов синтезированы их натриевые соли.

2.2.3 Получение ацетилацетоната, этилацетоацетата и малоната натрия

Получение ацетилацетоната натрия

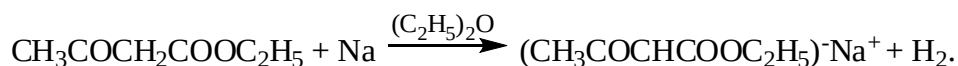
В конической колбе на 150 мл растворяли 5 г гидроксида натрия в 10 мл дистиллированной воды с последующим добавлением 25 мл метанола. В реакционную смесь добавляли при медленном перемешивании 15 мл ацетилацетона. Полученный ацетилацетонат натрия светло-кремового цвета фильтровали на воронке Бюхнера с промыванием несколькими порциями метанола:



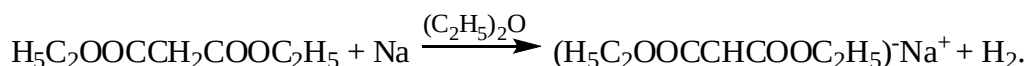
Соль сушили на воздухе, а затем в эксикаторе при комнатной температуре.

Получение этилацетоацетата натрия

Абсолютный диэтиловый эфир объемом 60 мл, предварительно осушенный при многодневном стоянии над CaCl_2 и металлическим натрием, и 2 г Na в виде проволоки, помещали в круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой. Затем по каплям добавляли 18 г ацетоуксусного эфира, избегая бурного выделения водорода. Полученную реакционную смесь оставляли на ночь. Натрацетоуксусный эфир выпадал в виде белого творожистого осадка:



Получение малоната натрия осуществляли аналогично синтезу натрацетоуксусного эфира [140-142]:

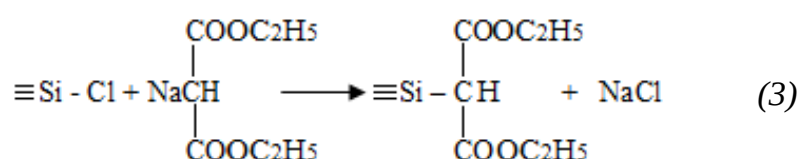
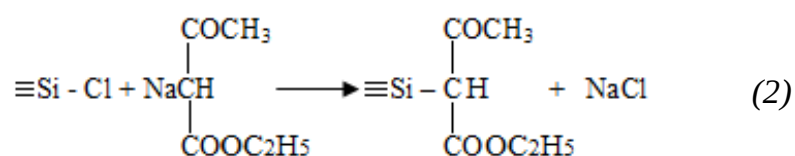
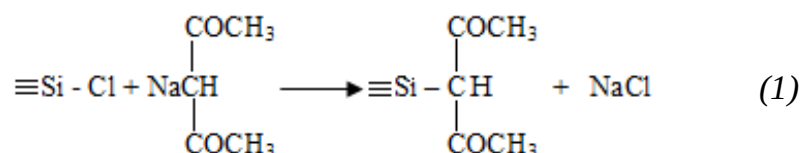


2.2.4 Модифицирование поверхности хлорированных силикагелей

На стадии введения лиганда синтезированные натриевые соли ацетилацетона, ацетоуксусного и малоновых эфиров растворяли в диметилформамиде (ДМФА). Для

модифицирования Силохрома С-120 и Силипора 200 соответствующее количество твердого сорбента помещали в фарфоровую чашку, смачивали ДМФА и приливали приготовленные растворы так, чтобы они были на 5-10 мм выше слоя силикагеля. Удаление растворителя проводили путем постепенного испарения растворителя из раствора при комнатной температуре в течение нескольких часов. Метод обеспечивает наиболее равномерное покрытие поверхности сорбента [144]..

Уравнения протекающих при этом реакций:



Образующийся в ходе реакции хлорид натрия смывали с поверхности образцов несколькими порциями бидистиллированной воды. Далее модифицированный лигандами силикагель обрабатывали этанольным раствором хлоридов никеля, кобальта и меди. Растворитель удаляли посредством испарения при обычных условиях.

Таким образом, стадии синтеза и структура полученных хелатсодержащих материалов представлены на схеме:

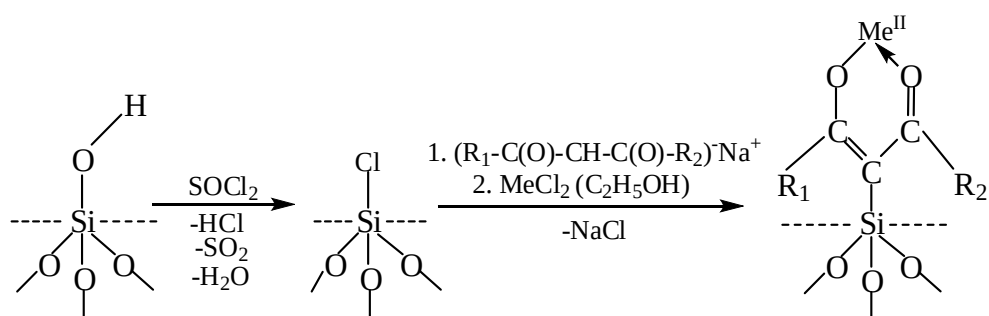


Рисунок 2.2 – Схема синтеза и структура полученных сорбентов с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений

В таблице 2.2 представлены исходные и модифицированные сорбенты, физико-химическим и сорбционно-хроматографическим свойствам которых посвящена данная работа.

Таблица 2.2 – Хроматографические сорбенты с привитым слоем хелатов металлов

№	Образец	
1	Силохром С-120	
2	Силохром С-120+ ацетилацетонат никеля	Силохром С-120 + Ni(AA)
3	Силохром С-120+ этилацетоацетат никеля	Силохром С-120 + Ni(AУЭ)
4	Силохром С-120 + малонат никеля	Силохром С-120 + Ni(МЭ)
5	Силохром С-120+ ацетилацетонат кобальта	Силохром С-120 + Co(AA)
6	Силохром С-120+ этилацетоацетат кобальта	Силохром С-120 + Co(AУЭ)
7	Силохром С-120 + малонат кобальта	Силохром С-120 + Co(МЭ)
8	Силохром С-120+ ацетилацетонат меди	Силохром С-120 + Cu(AA)
9	Силохром С-120+ этилацетоацетат меди	Силохром С-120 + Cu(AУЭ)
10	Силохром С-120 + малонат меди	Силохром С-120 + Cu(МЭ)
11	Силипор 200	Силипор 200
12	Силипор 200 + ацетилацетонат никеля	Силипор 200 + Ni(AA)
13	Силипор 200 + этилацетоацетат никеля	Силипор 200 + Ni(AУЭ)
14	Силипор 200 + малонат никеля	Силипор 200 + Ni(МЭ)

2.3 Методы исследования хроматографических сорбентов с привитым слоем хелатов металлов

2.3.1 Адсорбционная порометрия

Одними из основных физико-химических характеристик хроматографических сорбентов являются структурные: площадь удельной поверхности, распределение пор по размерам, объем пор. Эти свойства пористого тела исследуют, применяя методы адсорбционной порометрии – физическую адсорбцию, которая происходит, как правило, по механизму капиллярной конденсации. В качестве адсорбатов в методе физической адсорбции используют такие газы, как аргон, азот, криптон, углекислый газ. Химическая адсорбция с применением кислорода, аммиака, углеводородов и др. применяется для получения информации об активных центрах на поверхности твердых тел, их концентрации и силе. Результатом исследований является построение изотерм полимолекулярной адсорбции в координатах: количество адсорбата a , ммоль/г – давление p/p_0 . Физическая адсорбция математически описывается с помощью теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Тейлора (метод БЭТ), практическая цель которой – расчет площади удельной поверхности исследуемого твердого носителя.

Допущениями метода БЭТ являются: однородность поверхности сорбента; взаимодействия типа сорбат-сорбат слабее, чем сорбент-сорбат; взаимодействие сорбированных молекул – конденсация. При этом уравнение БЭТ имеет вид:

$$\frac{p/p_0}{a(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{a_m + C} + \frac{(C - 1) \frac{p}{p_0}}{a_m C}, \quad (2.1)$$

где a – количество адсорбированного газа, a_m – количество адсорбированного газа в монослое, p и p_0 – равновесное давление и давление насыщенного пара адсорбатов при температуре адсорбции, $C_{БЭТ}$ – константа БЭТ [143].

Величину $C_{БЭТ}$ определяли по уравнениям, описанным в работе [143].

Для оценки текстурных параметров Силохрома С-120 и Силипора 200, а также модифицированных сорбентов на их основе рассчитывали площадь удельной поверхности, распределение пор по размерам и объем пор в автоматическом режиме по методу БЭТ после вакуумирования при 200 °С в течение 2 часов с использованием изотермы низкотемпературной сорбции паров азота на газо-адсорбционном анализаторе «TriStar II (3020)» производства Micromeritics (США). Погрешность метода $\pm 10 \%$ [144].

2.3.2 Элементный анализ

Одним из самых распространенных методов исследования химически модифицированных кремнеземов является элементный анализ, который позволяет получать данные о концентрации привитых групп на поверхности, контролировать образование поверхностно-привитых слоев и говорить о качестве хроматографических сорбентов.

Содержанию углерода в привитом слое модифицированных сорбентов уделяется особое внимание, поскольку его массовая доля является наибольшей. Для определения характеристик привитого слоя элементный анализ на водород и азот не дает надежных результатов, поскольку их количество в несколько раз меньше углерода [40, 81].

Для изучения состава и концентрации привитых слоев хелатов металлов на поверхности сорбентов на основе Силохрома С-120 и Силипора 200 элементный анализ выполняли на автоматизированном HCNS-элементном анализаторе «Euro EA-3000» (Eurovector, Италия) с программным обеспечением Callidus 5.1. Навеску вещества порядка 1 мг сжигали при температуре 1000-1100 °С в окислительной среде в атмосфере гелия. Определение массовой доли углерода, азота, водорода (HCNS-анализ) основано

на хроматографическом определении количеств CO_2 , N_2 , SO_2 и H_2O , образовавшихся в результате последовательности каталитических реакций, проводимых для полного сгорания вещества и удаления мешающих продуктов.

Количество привитого соединения N (ммоль/г сорбента) рассчитывали при условии образования привитого монослоя, используя (2.2):

$$N = P_C / 1,2n_C, \quad (2.2)$$

где P_C – содержание углерода, %; n_C – число атомов углерода в привитой группе.

Для того, чтобы оценить поверхностную концентрацию привитых групп, содержание привитого комплекса относили к единице поверхности (2.3) и (2.4):

$$N \text{ (ммоль/м}^2\text{)} = 10^6 \times P_C / (1200n_C - P_C \times M) \times S_{\text{уд}}^0, \quad (2.3)$$

$$N \text{ (групп/нм}^2\text{)} = 6,02 \times 10^6 \times P_C / (1200n_C - P_C \times M) \times S_{\text{уд}}^0 \quad (2.4)$$

где M – молярная масса модификатора, $S_{\text{уд}}^0$ – площадь удельной поверхности немодифицированного кремнезема.

Расчет толщины привитого слоя для пористых кремнезёмов проводили по данным о падении объема пор в результате химического модифицирования (2.5):

$$h = V_{\text{SiO}_2} - V_{\text{модиф}} / S_{\text{SiO}_2} \text{ (БЭТ)}. \quad (2.5)$$

2.3.3 ИК- и КР-спектроскопия

При исследовании хроматографических сорбентов спектроскопические методы, такие как ИК- и КР-спектроскопия, являются незаменимыми. С их помощью можно судить о наличии модификатора на поверхности кремнезёмов, о способе модифицирования: химическом или адсорбционном, о взаимодействии привитых групп между собой, а также сделать вывод о структуре синтезируемого вещества за счет анализа колебаний связей основных функциональных групп. Однако при исследовании сорбентов с поверхностно-привитым слоем возникают трудности за счет сильного поглощения исходной матрицы.

Для анализа исходных веществ, исследования промежуточных продуктов синтеза, установления структуры синтезированных хелатов на поверхности силикагелей ИК-спектры снимали на фурье-спектрометре фирмы «Nicolet 6700» с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. КР-спектры записывали на КР-спектрометре фирмы «Nicolet

NXR 9650» в области $4000 - 100 \text{ см}^{-1}$. ИК- и КР-спектры расшифровывали согласно литературным данным [145-149].

2.3.4 Термогравиметрический анализ

Сущность метода термогравиметрического анализа (ТГА) состоит в измерении массы исследуемого сорбента, изменяющегося в результате нагревания. Как правило, для исследования свойств материалов используют термогравиметрию в комбинации с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) или с дифференциальным термическим анализом (ДТА). При этом в выбранной для термического анализа газовой атмосфере, в зависимости от времени или температуры, регистрируют происходящие изменения, которые обусловлены либо химическими реакциями, либо фазовыми переходами.

Как правило, необходимым условием применения неподвижных жидких фаз, сорбентов, в том числе модифицированных внутрикомплексными соединениями, в газовой хроматографии является их термическая стабильность. Термический анализ полученных образцов проводили на приборе для термического анализа «NETZSCH STA 449C» в атмосфере воздуха в интервале температур $25-600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Для исследований использовали тигли из Al_2O_3 [150, 151].

2.3.5 Растровая электронная микроскопия

Для исследования неоднородных поверхностей твердых неорганических материалов, а также с целью изучения их микроструктурных характеристик используют, в настоящее время, такие универсальные приборы, как растровый электронный микроскоп (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализатор (РСМА). Принцип действия РЭМ и РСМА заключается в облучении изучаемой поверхности пучком электронов. При этом возникают сигналы, среди которых наибольший интерес представляют вторичные и обратно отраженные электроны, образующиеся при рассеивании первичных. При возникновении вторичных электронов обеспечивается максимальная разрешающая способность, что позволяет получать высококачественные изображения, объемность которых определяется глубиной фокуса РЭМ. В случае электронной бомбардировки поверхности при исследовании с помощью рентгеноспектрального микроанализатора возникает характеристическое излучение,

анализ которого позволяет получить качественную и количественную оценку объекта [152].

В данной работе для исследования морфологии поверхности Силохрома С-120 и Силипора 200, модифицированных сорбентов на их основе, а также с целью контроля промежуточных продуктов синтеза хелатсодержащих материалов использовали растровый электронный микроскоп «Hitachi ТМ-3000» в условиях ускоряющего напряжения 15 кВ с увеличением в 1000 – 5000 раз. Элементный анализ проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа «Quantax–70».

2.4 Сорбционные и хроматографические методы исследования свойств хелатсодержащих сорбентов

2.4.1 рН-метрия

Описание кислотно-основных свойств поверхности подразумевает определение типа активных центров, их силы и концентрации. Общая кислотность поверхности оценивается по значению рН изоионной точки ($\text{pH}_{\text{ИИТ}}$), одним из методов определения которой является – рН-метрия. Погрешность определения $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ данным методом составляет 0,05 единиц рН.

Контакт раствора с поверхностью твердого тела на границе раздела фаз приводит к образованию двойного электрического слоя, характеризующейся ϕ_0 -, ψ -, ξ -потенциалами. При этом система H_2O – твердое тело характеризуется значениями рН изоэлектрической точки ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$), при которой заряд поверхности равен нулю и $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, при котором плотность покрытия поверхности протонами H^+ равна плотности покрытия гидроксильными группами OH^- в отсутствии других частиц.

Общую кислотность поверхности исходных и синтезированных хелатсодержащих сорбентов в данной работе изучали методом рН-метрии. Измерения рН среды проводили на рН-метре «МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-111». В потенциометрическую ячейку вносили 20 мл бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного комбинированного электрода ЭСК-10601 (pH_0) добавляли 0,2 г образца. Параметрами, которые характеризуют кислотно-основное состояние поверхности исследуемых сорбентов, выбирали значения рН раствора после 5 – 15 секунд контакта образца с водой. Данная величина дает информацию о воздушно-сухом состоянии поверхности, а также о силе первичных кислотных или основных центров Льюиса на поверхности.

Индивидуальность полученных кривых изменения рН суспензий во времени отражает кислотно-основное состояние поверхности, как по ходу кривых, так и в экстремальных точках рН или в момент равновесия. Время стабилизации рН раствора связано со структурными преобразованиями образца и изменением в кислотности поверхности твердого тела.

2.4.2 Индикаторный метод Гаммета

Применение метода рН-метрии позволяет оценить изменение средней кислотности поверхности сорбентов до и после модифицирования, как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда. Наиболее полную и достоверную информацию о ситуации на поверхности сорбционных материалов дает распределение активных центров в широком энергетическом интервале с шагом 0.5 – 1.0 единицы контролируемого параметра, что позволяет определить наличие или отсутствие определенных групп центров адсорбции [153].

Для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам применяли метод Гаммета с использованием 18 индикаторов со значениями pK_a в области -0,29 ... + 16,8, перечень и характеристики которых представлены в таблице 2.3.

На спектрофотометре ПЭ-5400 ВИ/УФ измеряли оптическую плотность исходных растворов индикаторов (D_0). Затем готовили суспензии сорбентов в этих растворах и после установления адсорбционного равновесия и последующего декантирования определяли оптическую плотность D_1 . Для учета влияния изменения рН среды и растворения образца на оптическую плотность при контакте материала с раствором, получали суспензию сорбента в дистиллированной воде, через 120 минут в декантат добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность (D_2). Все определения проводили в кюветах при длине волны, которая соответствует максимуму поглощения раствора индикатора. Количество центров данной кислотной силы (q , ммоль/г), эквивалентное количеству адсорбированного индикатора q_{pK_a} , рассчитывали по формуле (2.6):

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \cdot \left[\frac{|D_0 - D_1|}{\alpha_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{\alpha_2} \right], \quad (2.6)$$

где C_{Ind} и V_{Ind} – концентрация и объем индикатора, α_1 и α_2 – масса образца при измерении D_1 и D_2 . Знак «-» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 . Знак «+» - разнонаправленному [154].

Таблица 2.3 – Характеристики использованных кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK_a	λ_{max} , нм
О-Нитроанилин	-0.29	410
Кристаллический фиолетовый	+0.80	580
Бриллиантовый зеленый	+1.30	610
м-Нитроанилин	+2.50	340
Метиловый оранжевый	+3.46	460
Бромфеноловый синий	+4.10	590
Метиловый красный	+5.00	430
Хризоидин	+5.50	448
Бромкрезоловый пурпурный	+6.40	540
п-Нитрофенол	+7.15	360
Бромтимоловый синий	+7.30	430
Феноловый красный	+8.00	430
Тимоловый синий	+8.80	430
Пирокатехин	+9.45	274
Нильский голубой	+10.5	640
Тропеолин 0	+12.0	440
Индигокармин	+12.8	610
м-Динитробензол	+16.8	315

Кривые распределения центров адсорбции по кислотной силе на поверхности исследуемых сорбентов (кислотно-основный спектр) строили в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$.

Среднеквадратичная относительная ошибка параллельных измерений оптической плотности одного образца $\Delta q_{pK_a} = \pm 0,40\%$ [153].

2.4.3 Газовая хроматография

Газовая хроматография (ГХ) занимает ведущее место среди методов анализа и разделения сложных смесей различного состава. С ее помощью исследуют не только органические и неорганические соединения, но и белки, вирусы, полимеры различного происхождения, ионы, изотопы, нейтральные молекулы.

В процессе хроматографирования, в результате многократного повторения процесса распределения веществ между неподвижной (сорбентом) и подвижной (газ, жидкость) фазами, реализуются даже незначительные различия в физико-химических свойствах компонентов изучаемой системы [155]. Получаемые хроматографические пики, их форма и положение, представляют информацию не только об аналитической характеристике вещества, но и определяются термодинамическими закономерностями, что позволяет измерить различные физико-химические величины. Преимуществами метода ГХ является быстрота измерения, возможность работать в широком интервале температур, высокая чувствительность. При этом исследуемые сорбаты должны обладать летучестью и термостабильностью, размер молекул сорбатов должен быть много меньше размера пор используемого для анализа сорбента.

В практике газохроматографического анализа с целью изменения химии поверхности, а также устранения ряда недостатков аморфных кремнезёмов широко используют их модифицирование, что позволяет расширить круг решаемых аналитических задач. Основной проблемой, возникающей при разработке сорбентов для ГХ, является выбор хелатного комплекса, обладающего высокими сорбционно-обменными характеристиками и термической устойчивостью.

В данной работе в качестве хелатных комплексов, привитых к кремнезёмам Силохрому С-120 и Силипору 200, выбраны ацетилацетонаты, этилацетоацетаты и малонаты d-металлов. Ион переходного металла в синтезированных сорбентах обеспечивает формирование самого хелата, а также селективность через донорно-акцепторные взаимодействия.

2.4.3.1 Приготовление насадочных хроматографических колонок

Для получения насадочных хроматографических колонок использовали стеклянные колонки длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Колонку промывали органическим растворителем – хлороформом в расчёте 50 мл на метр её длины. Затем растворитель выдували воздухом, присоединяли колонку к испарителю хроматографа и сушили в потоке газа – носителя гелия в термостате при 150 °С в течение 15 минут.

Подготовленную колонку с помощью водоструйного насоса заполняли сорбентом, фиксируя его с обоих концов колонки стеклотканью. Таким образом, были приготовлены 14 насадочных колонок с сорбентами, названия которых приведены в

таблице 2.2. Заполненную колонку кондиционировали в течение 3 часов в потоке гелия (расход 30 мл/мин) при 180 °С.

Все хроматографические исследования сорбентов проводили на хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме и в режиме программирования температуры. Расход газа-носителя гелия измеряли с использованием секундомера и мыльно-пленочного расходомера с последующим расчетом по формуле (2.7):

$$W = F / t, \quad (2.7)$$

где F – скорость газа – носителя гелия, t – время, с.

2.4.3.2 Расчет хроматографических параметров удерживания и термодинамических величин

Приведенное время удерживания определяли согласно (2.8):

$$t_R' = t_R - t_M, \quad (2.8)$$

где t_M – мертвое время удерживания (время удерживания несорбируемого компонента).

Время удерживания зависит от температуры и скорости газа-носителя, поэтому для расчета хроматографических характеристик применяют объем удерживания – объем газа-носителя, затрачиваемый на элюирование сорбатов из колонки (2.9, 2.10):

$$V_R = t_R \times F, \quad (2.9)$$

$$V_R' = t_R' \times F, \quad (2.10)$$

где V_R и V_R' – объем и приведенный объем удерживания, t_R и t_R' – время и приведенное время удерживания, F – объемная скорость газа-носителя гелия.

Для того, чтобы оценить хроматографическую полярность и селективность, использовали метод Роршнайдера. Индексы удерживания Ковача и коэффициенты Роршнайдера рассчитывали по формулам (1.11) и (1.12) относительно Карбопака В. В качестве эталонов применяли бензол (x), этанол (y), метилэтилкетон (z), нитрометан (u).

Оценку полярности исходных и модифицированных образцов проводили, используя значения дифференциальной молярной свободной энергии растворения ΔG_i метиленового звена n -алкана и четырех тестовых веществ: бензола, этанола, 2-бутанона, нитрометана, рассчитанные по формуле (2.11):

$$\Delta G_i = -2,3RT \left(\frac{I - 100n}{100} \cdot (\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}) + \lg \frac{V_{g(n)}T}{273} \right), \quad (2.11)$$

где ΔG_i – дифференциальная свободная молярная энергия растворения, I – индекс удерживания соединения, $t'_{R(n)}$ и $t'_{R(n+1)}$ – приведенные времена удерживания n -алканов с числом атомов углерода n и $n+1$, $V_{g(n)}$ – удельный удерживаемый объем n -алкана.

Для расчета дифференциальной молярной свободной энергии растворения метиленового звена n -алкана использовали выражение (2.12):

$$\Delta G_{CH_2} = -2,3RT \lg \frac{V_{g(n+1)}}{V_{g(n)}}, \quad (2.12)$$

где ΔG_{CH_2} – дифференциальная свободная молярная энергия растворения для метиленового звена, $V_{g(n)}$, $V_{g(n+1)}$ – удельные удерживаемые объемы n -алканов с числом атомов углерода n и $n+1$.

Величины удельных удерживаемых объемов определяли по формуле (2.13):

$$V_g = \frac{(t_R - t_M) \cdot F}{Wa} \cdot \frac{3(p_i/p_0)^2 - 1}{2(p_i/p_0)^3 - 1} \cdot \frac{T_K}{T_p} \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{273}{T_K}, \quad (2.13)$$

где V_g – удельный объем удерживания, приведенный к 273 К, t_r – время удерживания соединения, t_M – время удерживания несорбирующегося газа (метана), Wa – масса сорбента в колонке, F – объемная скорость газа-носителя, p_i – давление на входе в колонку, p_0 – атмосферное давление, p_{H_2O} – давление водяного пара при комнатной температуре, T_K – температура колонки, T_p – температура расходомера (комнатная).

Значения парциальной молярной энтальпии растворения для ряда соединений рассчитывали как (2.14):

$$\Delta H = 2,3026R \frac{\lg V_{g(1)} - \lg V_{g(2)}}{T_1^{-1} - T_2^{-1}}, \quad (2.14)$$

где ΔH – парциальная молярная энтальпия адсорбции, R – универсальная газовая постоянная, $V_{g(1)}$, $V_{g(2)}$ – удельные объемы удерживания при температуре колонки T_1, T_2 . Изостерические теплоты адсорбции, представляющие собой тепловой эффект адсорбции

1 моля соединения при постоянной степени заполнения поверхности сорбента вычисляли исходя из формулы (2.15):

$$Q = \frac{\ln(V_{g(1)}/T_1) - \ln(V_{g(2)}/T_2)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (2.15)$$

где Q – изостерическая теплота адсорбции, $V_{g(1)}, V_{g(2)}$ – удельные объемы удерживания при температуре колонки T_1, T_2 .

Одной из важнейших характеристик сорбентов при оценке селективности является их сравнение по способности удерживать одно и то же вещество. Селективность исходных и модифицированных сорбентов по отношению к конкретному соединению определяли с помощью коэффициента α_R , рассчитанного как отношение приведенных времен удерживания соседних гомологов по формуле (1.17).

Оценку селективности хроматографических колонок также проводили с учетом коэффициентов емкости сорбатов, рассчитанных по уравнению (1.18) [156-158].

2.4.4 Сорбционное концентрирование летучих органических соединений

Для сорбционного концентрирования летучих органических соединений на приготовленных сорбентах использовали метод динамической газовой экстракции. Данный метод отличается простотой исполнения, экспрессностью, по сравнению с другими методами концентрирования и выделения веществ и требует малых количеств твердой фазы для процесса сорбции. При использовании динамической газовой экстракции сорбция компонентов определяется скоростью массопереноса (кинетическими параметрами), а также энергией взаимодействия сорбата со всей системой (термодинамическими параметрами). Возможность концентрирования микропримесей и степень их извлечения характеризуются совокупностью таких параметров [124, 159].

Для осуществления газоэкстракционного концентрирования использовали установку, представленную на рисунке 2.3.

Газ-экстрагент гелий барботировали через водные растворы тестовых соединений с заданной концентрацией C_0 20 мг/дм³, находящихся в сосуде. Время экстракции варьировали в интервале 1-60 мин.

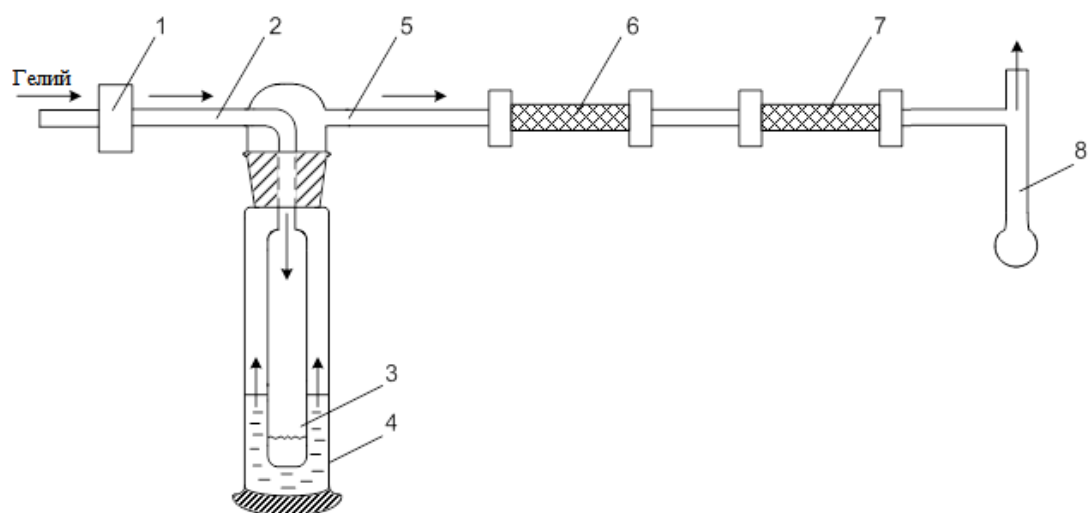


Рисунок 2.3 – Схема установки для проведения сорбционного концентрирования летучих органических соединений: 1 – регулятор расхода; 2 – подводящая трубка; 3 – барботер; 4 – сосуд с раствором тестовых соединений; 5 – отводящая трубка; 6 – концентратор, заполненный хелатсодержащим сорбентом; 7 – концентратор, заполненный Тенаксом; 8 – мыльно-пленочный расходомер

Скорость гелия устанавливали с помощью регулятора расхода газа при измерении его мыльно-пленочным расходомером. Извлечение сконцентрированных в металлическом патроне с сорбентом органических веществ осуществляли методом термодесорбции, при этом патрон-концентратор помещали непосредственно в испаритель газового хроматографа, прогретый до температуры 180 °С, что являлось стартовой операцией газохроматографического анализа. Исследования выполняли на газовом хроматографе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором с использованием насадочной колонки Хроматон-N-AW-DMCS + 15% Carbowax в изотермическом режиме.

С целью определения объемов удерживания V_R и объема до проскока V_B на полученных хроматограммах измеряли высоты пиков анализируемых веществ (h) и относили их к h_0 – высоте пиков, полученных при вводе в хроматографическую колонку модельных смесей аналитов заданной концентрации. Отношение h/h_0 в линейной области зависимости сигнала детектора от концентрации пропорционально отношению C/C_0 , где C и C_0 – концентрации тестовых соединений на выходе из патрона-концентратора и на входе в него. Для расчета объемов строили выходные кривые

удерживания в координатах $C/C_0 - V$, где V – объем газа-экстрагента гелия (рис. 2.4) [114, 117, 120 – 122].

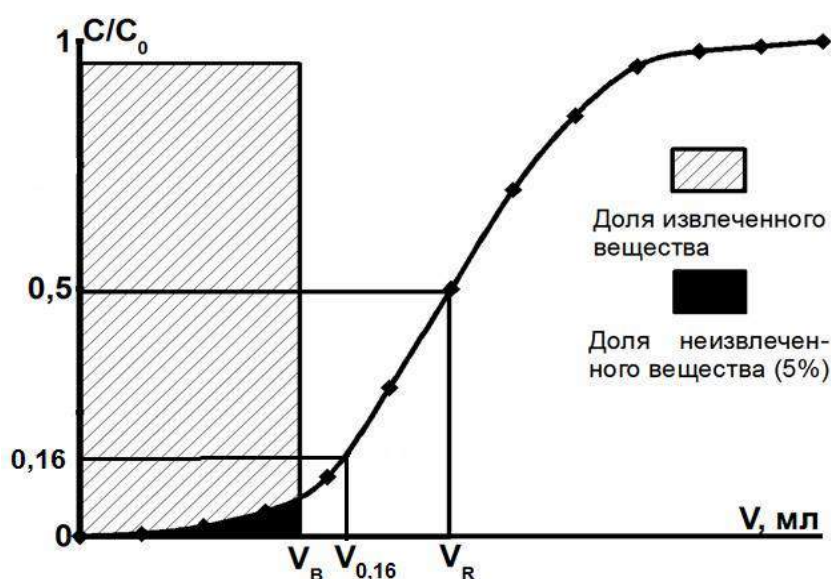


Рисунок 2.4 – Выходная кривая при проведении сорбционного концентрирования летучих органических соединений

Величина V_B характеризует объем газа, прошедшего через сорбент, что соответствует 95 % извлечению анализируемого вещества. V_R – объем пропущенного через сорбент газа-экстрагента, для которого $C/C_0 = 0,5$.

2.4.5 Твердофазная экстракция с применением хелатсодержащих сорбентов

Метод твердофазной экстракции заключается в извлечении анализируемых органических веществ в результате их концентрирования на малом количестве применяемого сорбента. Одним из самых распространенных методов ТФЭ является динамическое офф-лайн концентрирование, сущность метода которого заключается в пропускании анализируемого раствора через картридж с сорбентом. При этом после смыва аналитов с поверхности сорбционного материала сравнительно небольшим объемом растворителя можно сразу применять концентрат для анализа.

Картриджи для твердофазного концентрирования летучих органических соединений готовили, используя металлические патроны с содержанием сорбента 0,1 г.

В качестве объектов исследования использовали стандартные образцы на основе дистиллированной воды с концентрацией вещества 20 мг/дм³.

Процедура концентрирования включала следующие стадии: кондиционирование картриджа дистиллированной водой с целью активации сорбента и нанесение ЛОС пропусканием 50 мл раствора через картридж при повышенном давлении.

После завершения процедуры экстрагирования металлический патрон помещали в испаритель газового хроматографа, где аналит подвергался термодесорбции (температура испарителя – 180 °С, температура детектора – 200 °С, температура термостата – 150 °С). Использовали насадочную колонку Хроматон-N-AW-DMCS + 15% Carbowax в изотермическом режиме.

2.4.6 Статистическая обработка результатов измерений. Оценка погрешности

Обработку результатов хроматографических измерений с последующей оценкой погрешности проводили по известным методикам [160-162]. Систематическая погрешность в соответствии с работой [162] возникает из не исключённых погрешностей, методов и средств измерения, которые обусловлены ошибками при отборе аналитов, приготовлении растворов анализируемых веществ, а также при построении выходных кривых и градуировочных графиков. Оценка систематической погрешности, как правило, затруднена в результате отсутствия информации обо всех ее составляющих.

Случайную составляющую погрешности определяли согласно формуле (2.16):

$$\varepsilon = \pm t(p, n) \times S_x / n^{1/2}, \quad (2.16)$$

где S_x – среднеквадратичное отклонение (СКО) измеряемой величины, $t(p, n)$ – коэффициент Стьюдента для количества измерений n и доверительной вероятности $p = 0,95$, n – число измерений.

Величину СКО рассчитывали по уравнению (2.17):

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_{cp})^2}{(n-1)}}, \quad (2.17)$$

где X_i – результат измерения, X_{cp} – среднее арифметическое результатов измерений.

Значимость систематической погрешности оценивали путем сравнения результатов хроматографического анализа при вводе сорбата с известной концентрацией C_0 в колонку и после сорбционного концентрирования C . Систематической погрешностью можно пренебречь в том случае, если C_0 попадает в интервал $C \pm \varepsilon$.

ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛОХРОМА С-120 И СИЛИПОРА 200 С ПРИВИТЫМ СЛОЕМ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

3.1 Исследование исходных кремнезёмов и продуктов синтеза хелатсодержащих сорбентов методами ИК-, КР-спектроскопии, РЭМ

Для создания сорбентов с поверхностно-привитым слоем хелатов в данной работе использовали силикагели марок Силохром С-120 и Силипор 200. Химическое модифицирование неорганических оксидов позволяет избежать недостатков при проведении хроматографического анализа, а также целенаправленно изменить свойства поверхности.

С целью изучения свойств исходных силикагелей и поверхностно-привитых слоев на их поверхности применяли методы ИК- и КР-спектроскопии, растровой электронной микроскопии.

На рисунках 3.1 а, б представлены ИК-спектры силикагелей до и после химической обработки.

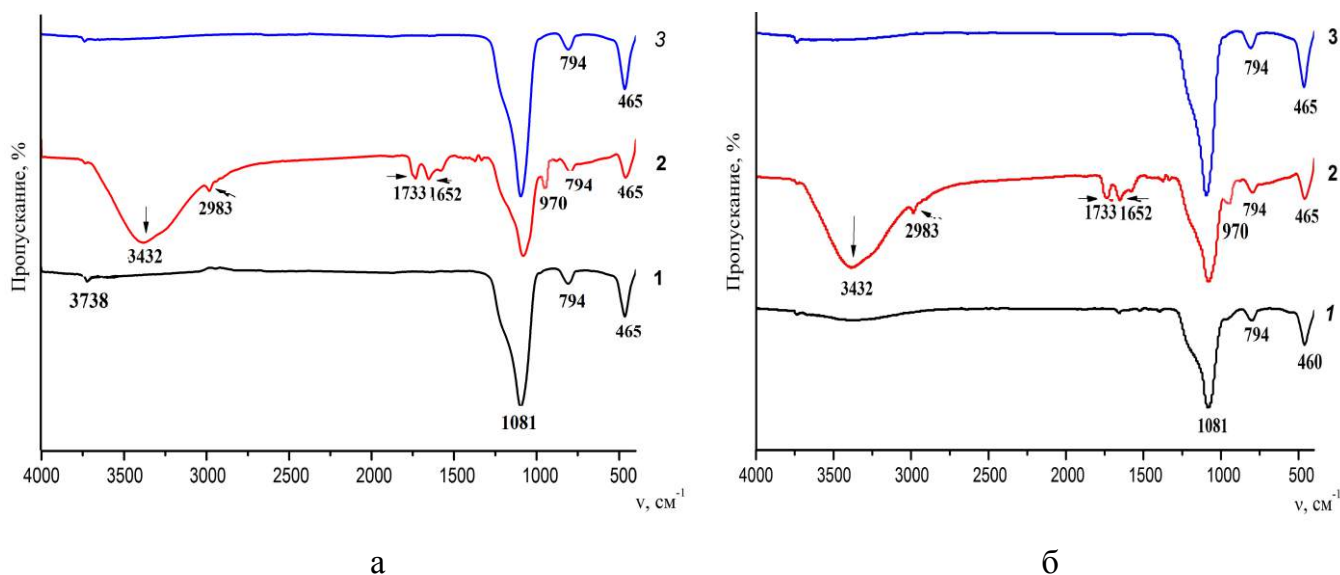


Рисунок 3.1 – ИК-спектры исходных Силохрома С-120 (а) и Силипора 200 (б) до модифицирования (1), после гидроксирования (2), после хлорирования (3)

Интенсивная полоса поглощения в области 1081 cm^{-1} соответствует антисимметричному колебанию связей Si-O в Si-O-Si в матрице кремнезема. Полоса малой интенсивности 794 cm^{-1} отвечает симметричным колебаниям тетраэдров SiO_4 , а

465 см^{-1} – деформационным колебаниям связи Si-O. В ИК-спектре немодифицированного Силохрома С-120 (1) узкая полоса 3738 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям свободных гидроксильных групп. Широкая полоса в спектре (1) Силипора 200 в области 3400 – 3500 см^{-1} также характеризует колебания групп OH. В результате гидроксирования поверхности с последующей сушкой при 200 °С согласно данным ИК-спектроскопии на поверхности имеется значительное количество OH-групп. Колебания связи Si-O в Si-OH описываются полосой поглощения в области 970 см^{-1} . Широкий пик в области 3400-3700 см^{-1} является суммой полос валентных колебаний OH-групп и адсорбированных молекул воды [46]. Полосы, соответствующие 1652 и 1733 см^{-1} характерны для деформационных колебаний воды, молекулярно конденсированной в порах SiO_2 . Хлорирование активированных кремнезёмов приводит к замещению гидроксильных групп поверхности на атомы хлора, о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения в ИК-спектре (3) 3400-3700 см^{-1} .

Микрофотографии поверхности исходных силикагелей и их качественный элементный состав, полученный рентгеноспектральным анализом, представлен на рисунке 3.2. Оба сорбента состоят из частиц неправильной формы, на поверхности которых имеются впадины, трещины, наросты. Состав немодифицированных материалов представлен атомами кремния, кислорода, примесями алюминия и углерода.

Распределение элементов на поверхности после реакции хлорирования показано на рисунке 3.3. С целью количественного определения степени хлорирования поверхности и содержания хлора на поверхности образцов, проводили титрование по методике, представленной в п. 2.2.2. Содержание ионов хлора в растворе после контакта 1 г SiO_2 с водой составляет $(0,96 \pm 0,02)$ ммоль/г для Силохрома С-120 и $(0,89 \pm 0,02)$ ммоль/г для Силипора 200, что свидетельствует об успешности протекания реакции с тионилхлоридом [134]. Таким образом, реакция гидроксирования способствует увеличению количества силанольных групп на поверхности SiO_2 , а дальнейшее хлорирование кремнезёмов с использованием SOCl_2 приводит к их замещению на атомы хлора, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального анализа и титриметрии.

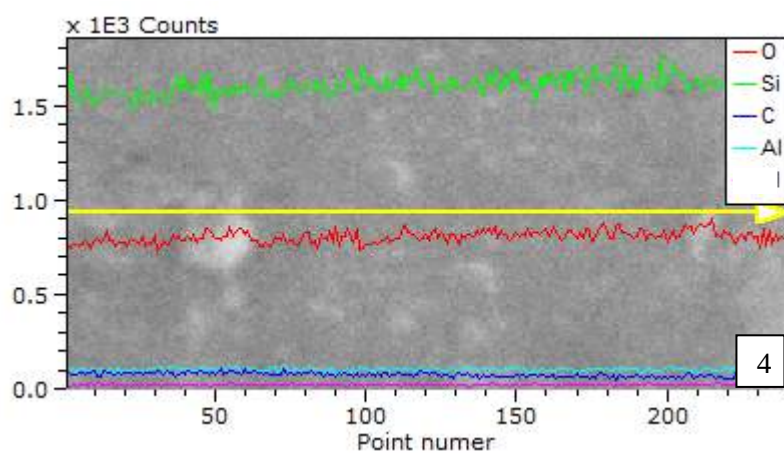
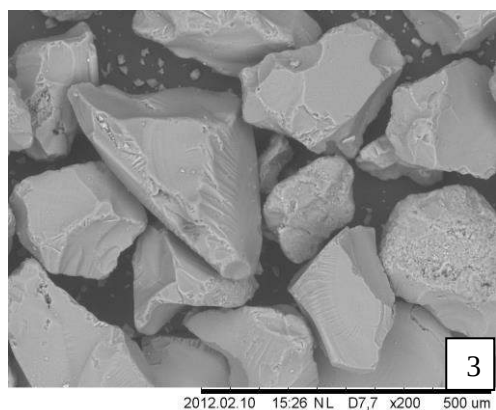
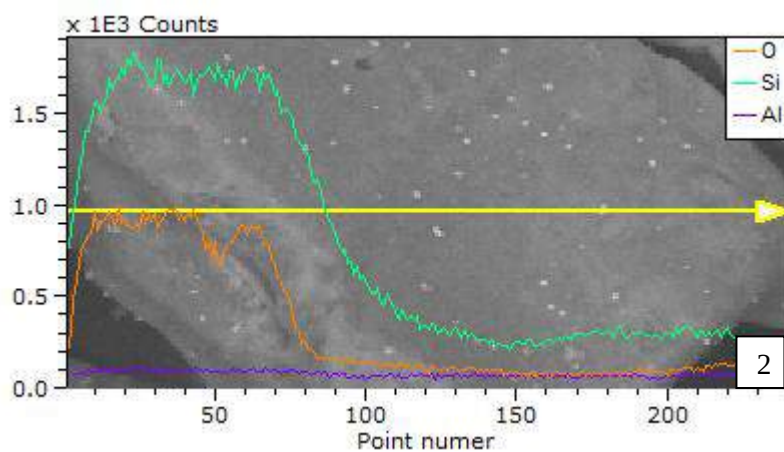
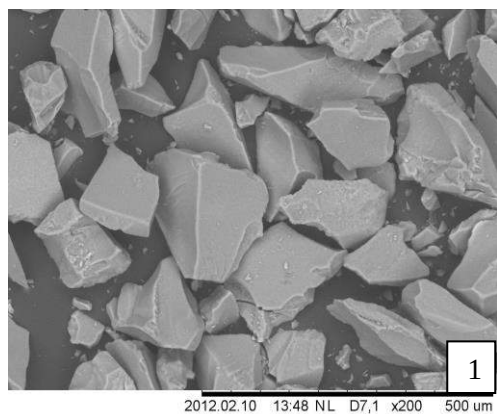


Рисунок 3.2 – Микрофотографии поверхности и качественный элементный состав
Силохрома С-120 (1, 2) и Силипора 200 (3, 4)

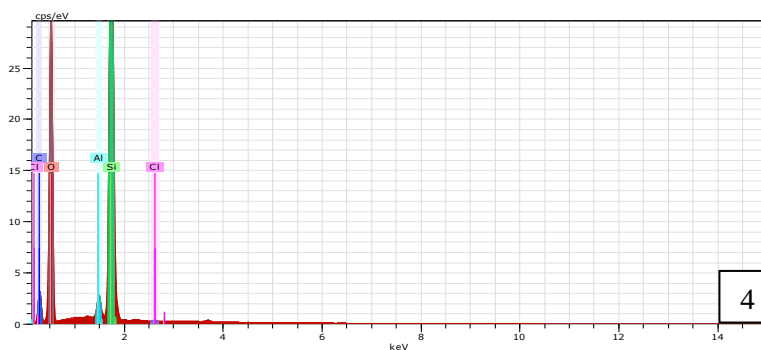
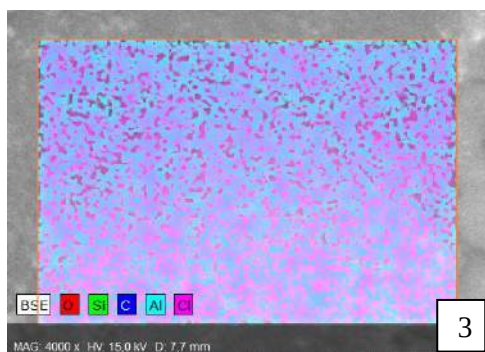
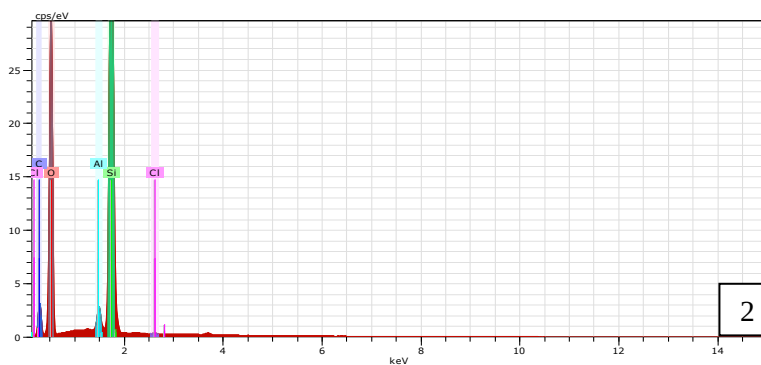
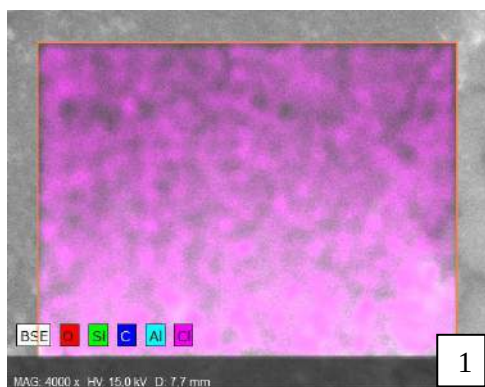


Рисунок 3.3 – Качественный элементный состав и рентгеновский спектр поверхности
Силохрома С-120 (1, 2) и Силипора 200 (3, 4) после хлорирования

На стадии введения лиганда-модификатора атомы хлора поверхности замещаются на молекулы ацетилацетона, ацетоуксусного и малонового эфиров. Для доказательства процесса их закрепления использовали ИК-спектры вычитания, представленные на рисунке 3.4 – 3.5.

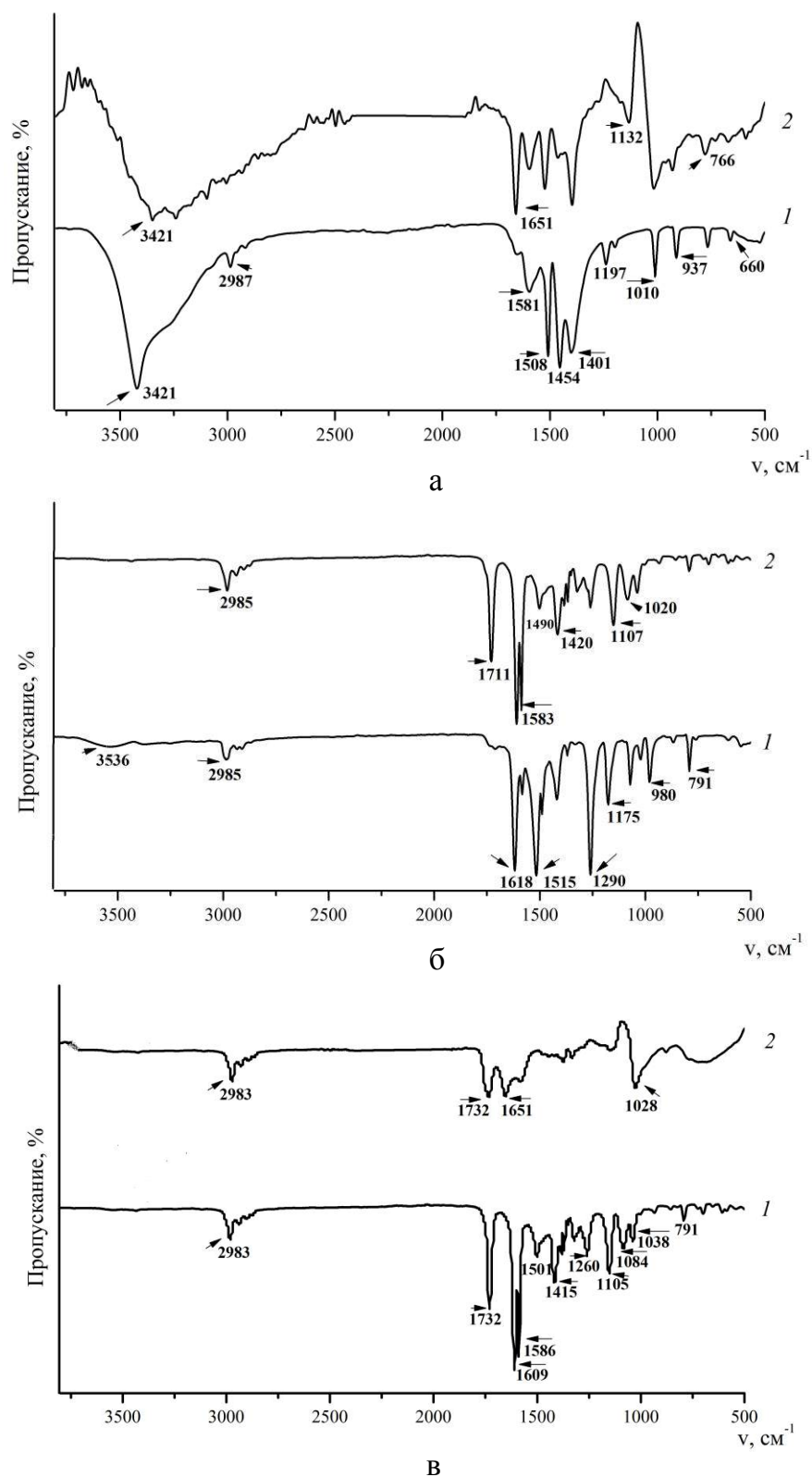


Рисунок 3.4 – ИК-спектры (1) ацетилацетоната натрия (а), этилацетоацетата натрия (б), малоната натрия (в) и результат вычитания (2) Si-L – Si-Cl на Силохроме С-120

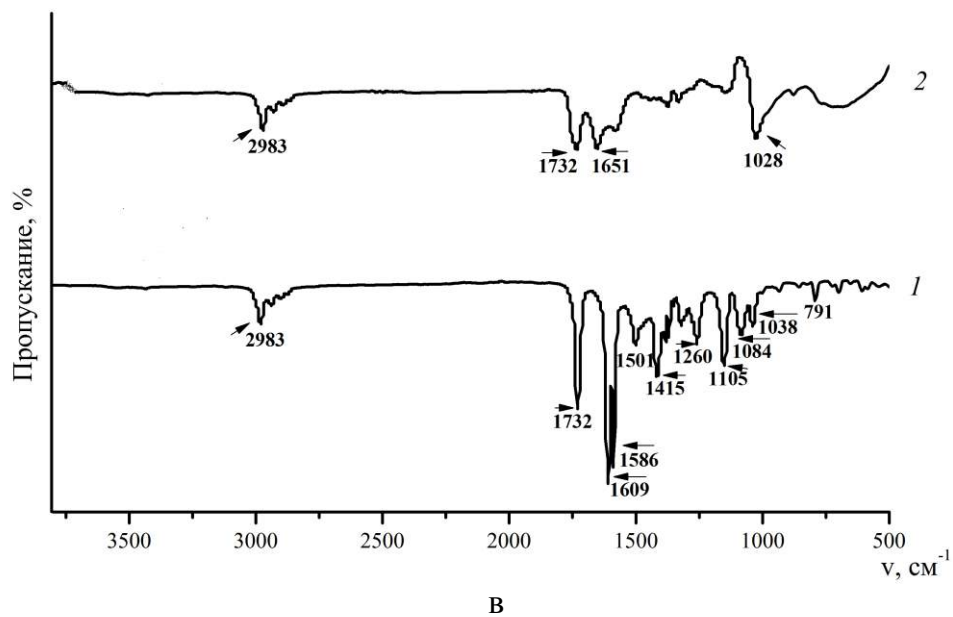
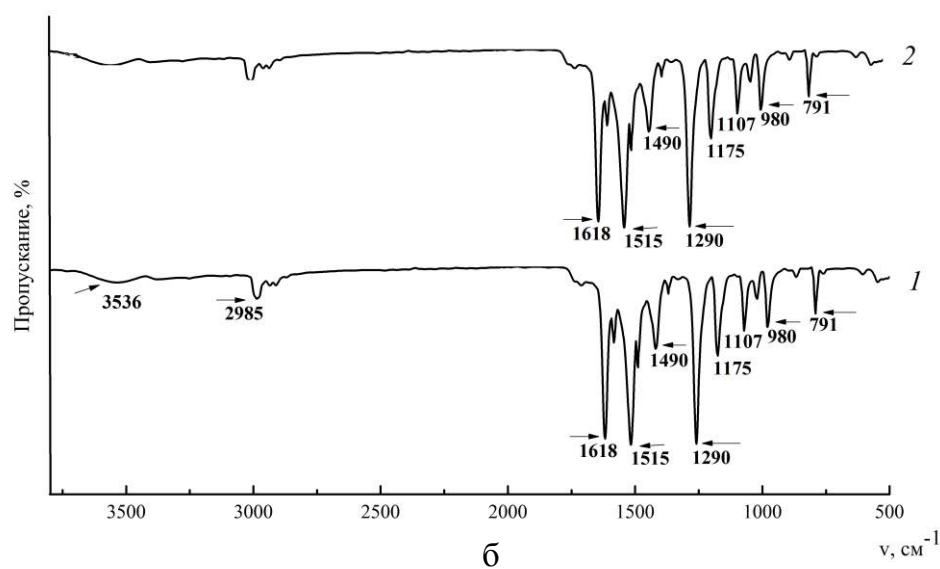
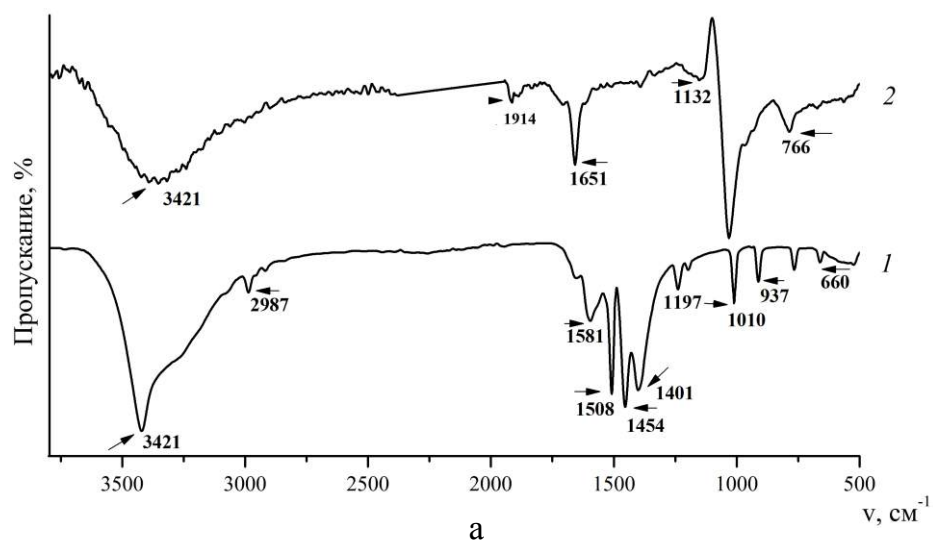


Рисунок 3.5 – ИК-спектры (1) ацетилацетоната натрия (а), этилацетоацетата натрия (б), малоната натрия (в) и результат вычитания (2) Si-L – Si-Cl на Силипоре 200

Как мы видим, ИК-спектры исходных натриевых солей совпадают со спектрами вычитания АА, АУЭ и МЭ, что позволяет сделать вывод об успешном модифицировании поверхности Силохрома С-120 и Силипора 200.

Полосы поглощения в области $3394 - 3536 \text{ см}^{-1}$ проявляются в натриевых солях исследуемых лигандов, а также в спектрах вычитания, что свидетельствуют о наличии гидроксильных групп в структуре исследуемых молекул. Для валентных ассиметричных колебаний метильных групп характерна полоса $2983 - 2987 \text{ см}^{-1}$ [145]. Колебание 1651 см^{-1} в спектрах ацетилацетонатов относится к валентным симметричным $\nu(\text{C}=\text{O})$. При переходе к молекулам, содержащим сложноэфирные группировки, происходит смещение полосы поглощения в область 1711 см^{-1} для этилацетоацетатов и 1732 см^{-1} для малонатов. Валентные колебания сопряженной системы связей $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O})$ проявляются в ИК-спектрах в виде полос $1581, 1583, 1586 \text{ см}^{-1}$, что говорит об образовании енольной формы β -дикарбонильных соединений, стабилизированной водородной связью [145, 146]. Набор полос поглощения 1490 см^{-1} и $1501, 1508, 1515 \text{ см}^{-1}$ характеризует систему валентных $\nu(\text{C}=\text{O})$ и деформационных $\delta(\text{C}-\text{H})$ колебаний. Сумма $\nu(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$, согласно авторам [145], представлена полосами 1401 и 1454 см^{-1} для ацетилацетона и его соли, 1397 и 1420 см^{-1} для ацетоуксусного эфира, 1396 и 1415 см^{-1} для малонового эфира. В ИК-спектрах этилацетоацетата и малоната присутствуют полосы поглощения 1290 см^{-1} и 1260 см^{-1} соответственно, которые относятся к валентным ассиметричным колебаниям связей $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ сложноэфирной группировки. Деформационным колебаниям $\delta(\text{C}-\text{H})$ соответствуют полосы 1175 и 1197 см^{-1} . ИК-спектры всех соединений содержат полосы поглощения $1010, 1020, 1028 \text{ см}^{-1}$, описывающие деформационные колебания метильных групп. В области $937 - 980 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$. В области низких частот полосы 766 и 791 см^{-1} отвечают колебаниям $\pi(\text{C}-\text{H})$, а 660 см^{-1} – деформационным колебаниям хелатного кольца, образованного водородной связью [145]. Колебания связи Si-C проявляются полосой 950 см^{-1} . После обработки кремнезёмов с привитыми молекулами β -дикарбонильных соединений хлоридами никеля, меди и кобальта формируется хелатное кольцо, при этом связь Me-O проявляется в виде полос поглощения в низкочастотной области. Так, например, согласно работам [146, 147], колебания, соответствующие образованию связей Me-O,

обуславливают поглощение в области $480 - 490 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с полученными нами данными (рис. 3.6).

ИК-спектры сорбентов на основе ацетилацетонатов и малонатов представлены в приложении А.

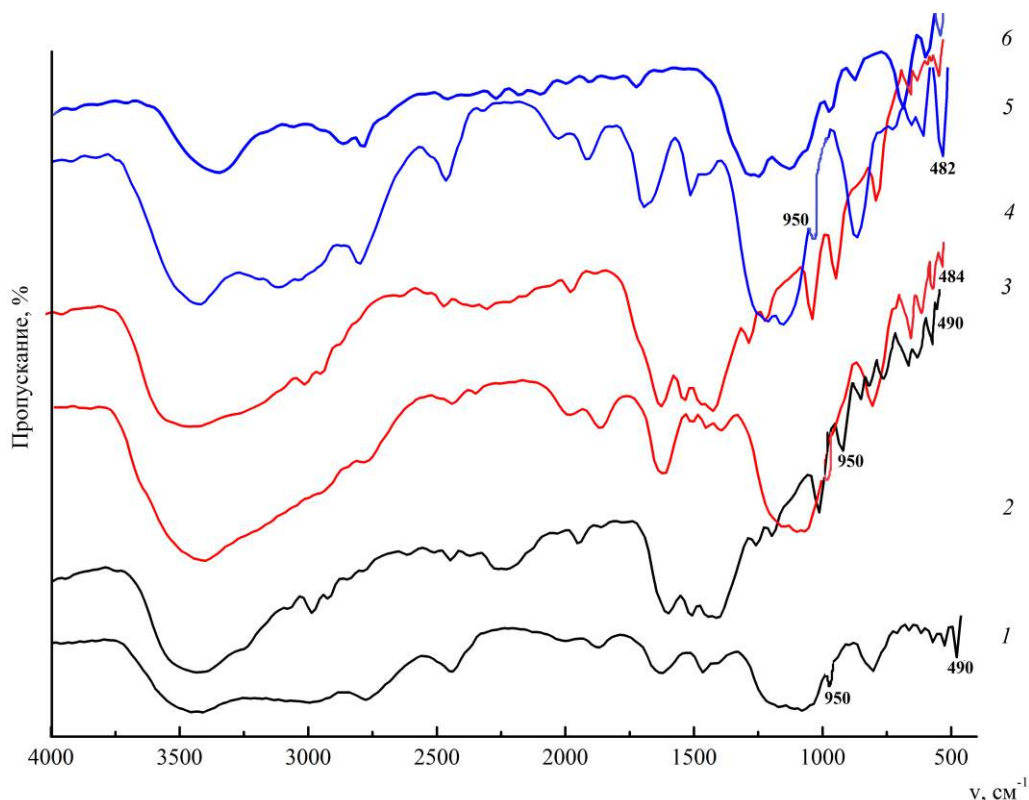


Рисунок 3.6 – ИК-спектры этилацетоацетатов никеля (2), кобальта (4), меди (6) и Силохрома С-120 со слоем хелатов никеля (1), кобальта (3), меди (5)

На рисунке 3.7 представлены КР-спектры ацетоуксусного эфира и хелатов на его основе в области $200 - 1600 \text{ см}^{-1}$, привитых к поверхности Силохрома С-120. Колебания в области 1457 см^{-1} описывает $\delta(\text{CH}_3)$, полоса 1405 см^{-1} характеризует $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$. Поглощение в области 1082 и 1009 см^{-1} принадлежит $\nu(\text{C}-\text{C})$ и $\rho(\text{CH}_3)$. Колебания в области 884 и 826 см^{-1} относятся $\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$ и $\rho(\text{H}_2\text{O})$ соответственно.

В КР-спектрах ацетоуксусного эфира и этилацетоацетатов металлов в области $273 - 274 \text{ см}^{-1}$ наблюдается образование трехгорбого пика, колебания которого относятся к Γ -колебания хелатного кольца. Образование связей $\text{Me}-\text{O}$ подтверждается наличием полосы поглощения в КР-спектре в области $484 - 490 \text{ см}^{-1}$.

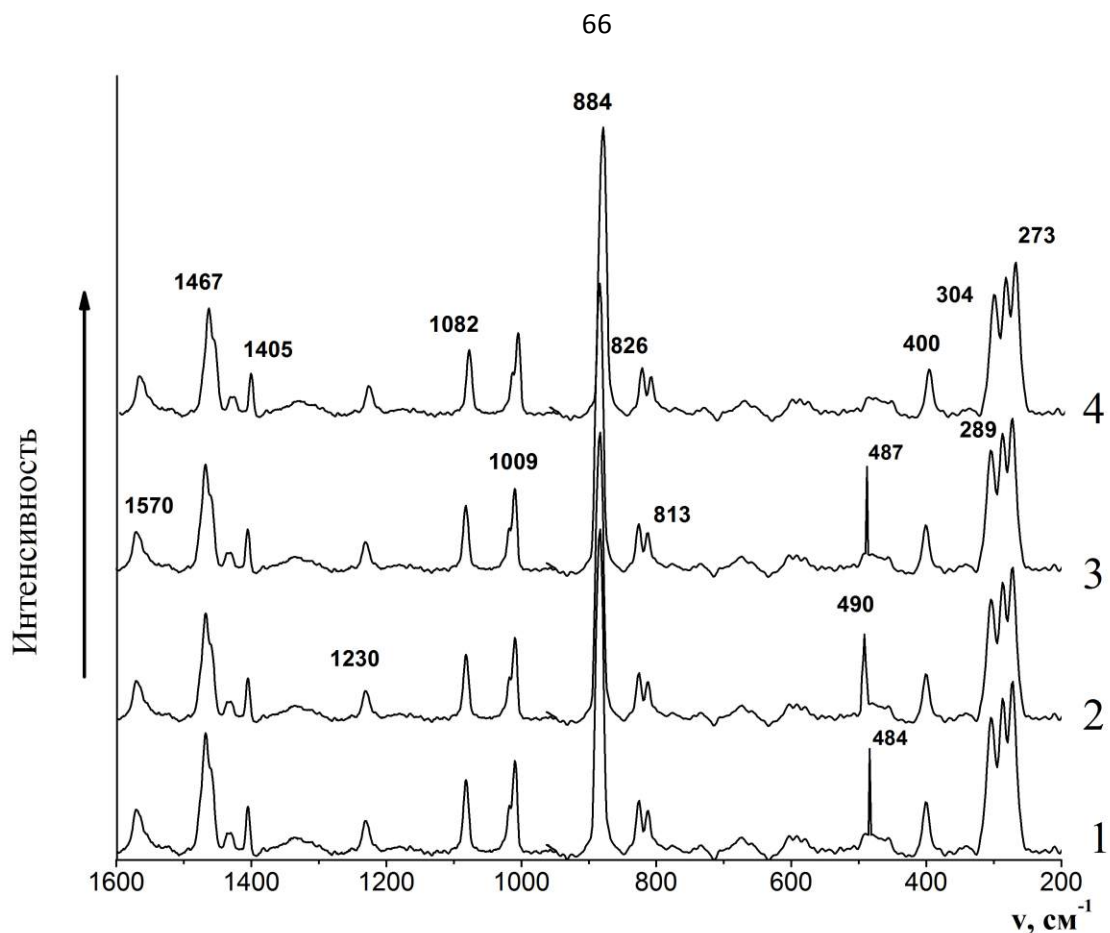


Рисунок 3.7 – КР-спектры этилацетоацетатов никеля (1), кобальта (2), меди (3), ацетоуксусного эфира (4), привитых к поверхности Силохрома С-120

Данные рентгеноспектрального анализа для модифицированных сорбентов, представленные на рисунке 3.8-3.9, демонстрируют равномерный характер распределения элементов на поверхности сорбентов.

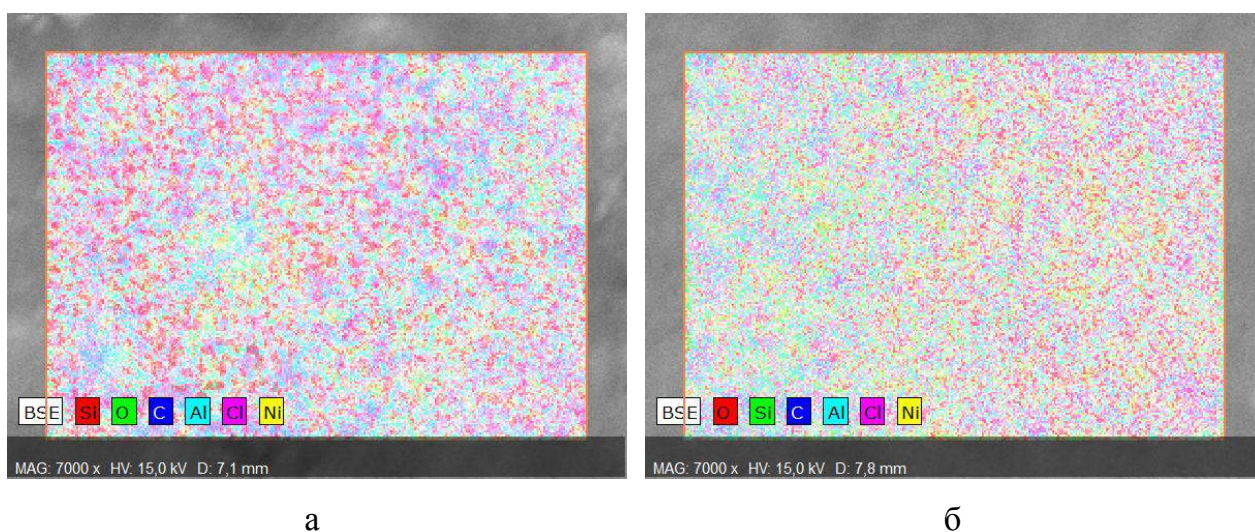


Рисунок 3.8 – Карта распределения элементов на поверхности Силохрома С-120 с привитым слоем этилацетоацетата (а) и малоната (б) никеля

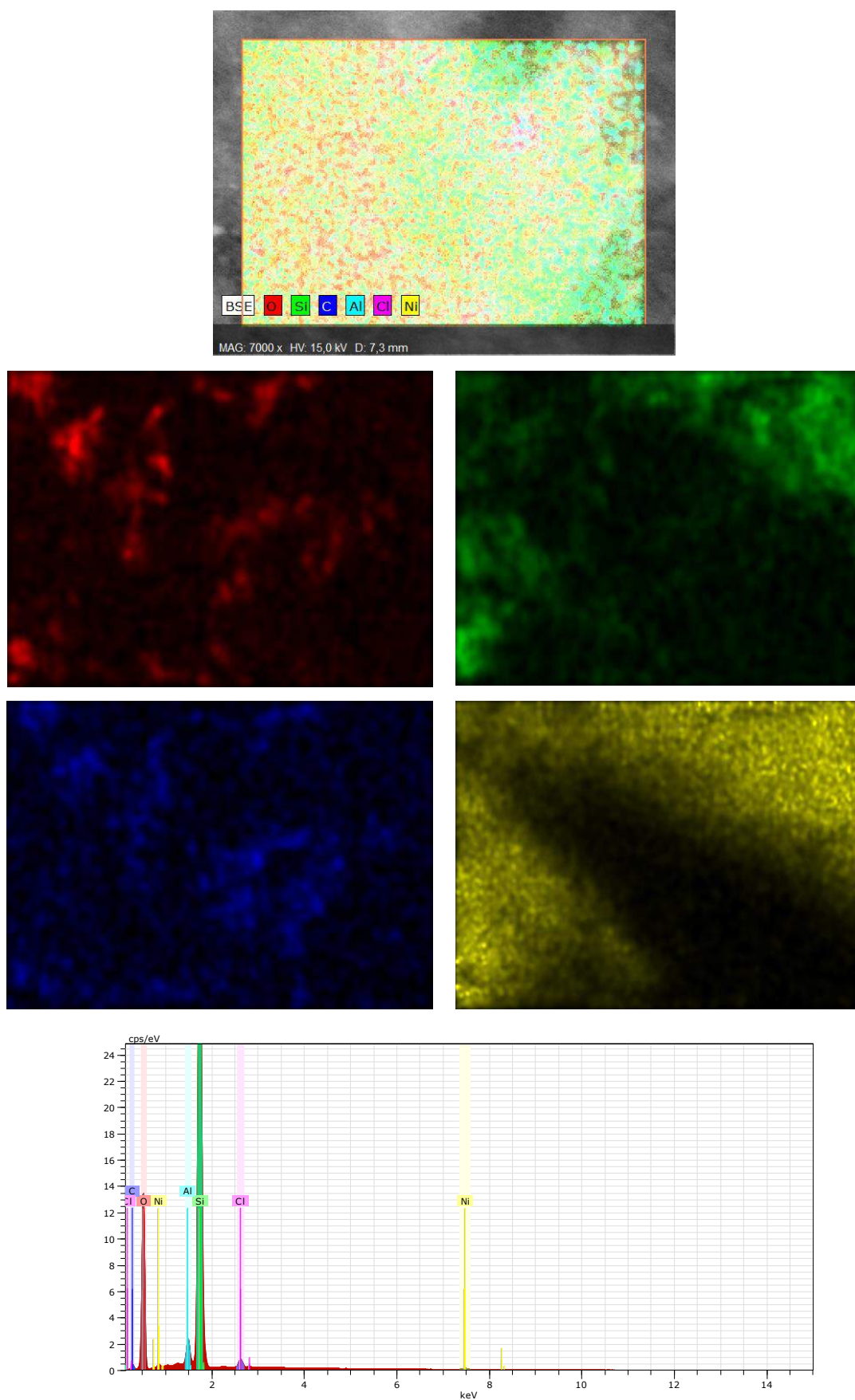


Рисунок 3.9 – Карта распределения элементов на поверхности Силохрома С-120 с привитыми группами ацетилацетоната никеля: O, Si, C, Ni

3.2 Термическая устойчивость ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов металлов и сорбентов на их основе

Результаты термогравиметрического анализа комплексов металлов, применяемых для получения сорбентов с поверхностно-привитыми хелатами, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1- Результаты термогравиметрических исследований хелатов металлов

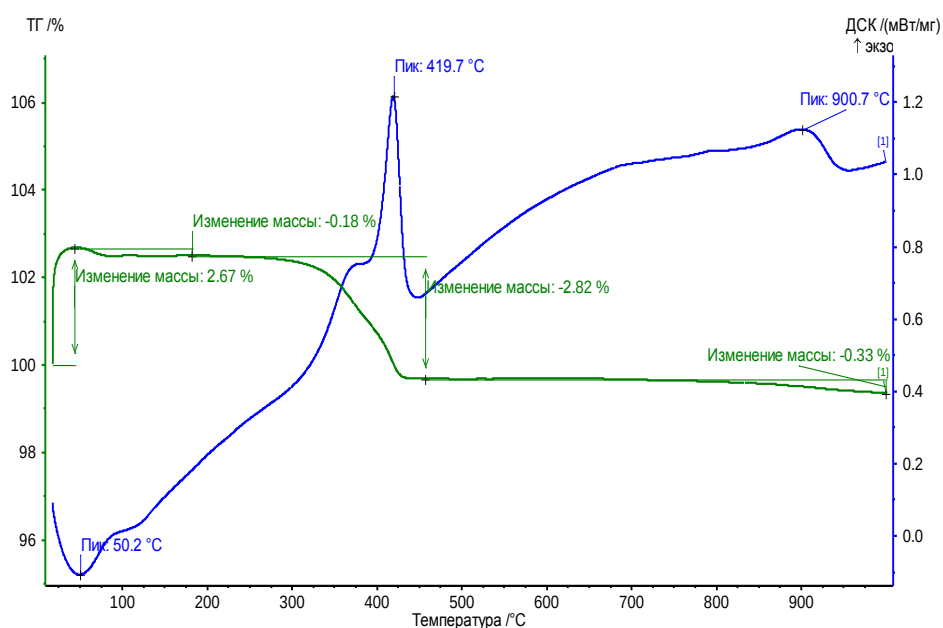
Хелат	Температура, °С			
	стадии дегидратации	начала разложения хелата	полного разложения хелата	начала разложения на поверхности SiO ₂
Ni(AA)	90; 116	180	365	300
Ni(AУЭ)	90	160	331	210
Ni(МЭ)	77	120	271	220
Co(AA)	107; 140	190	342	290
Co(AУЭ)	86	180	246	200
Co(МЭ)	74	180	223	220
Cu(AA)	88; 118	180	340	290
Cu(AУЭ)	82; 187	170	313	210
Cu(МЭ)	62; 181	160	248	200

Данные термического анализа указывают на то, что наибольшей термической стабильностью обладают ацетилацетонаты 3d-металлов. При этом термическая устойчивость уменьшается в ряду: ацетилацетонаты > этилацетоацетаты > малонаты металлов. Термограммы всех исследуемых образцов представлены в приложении Б.

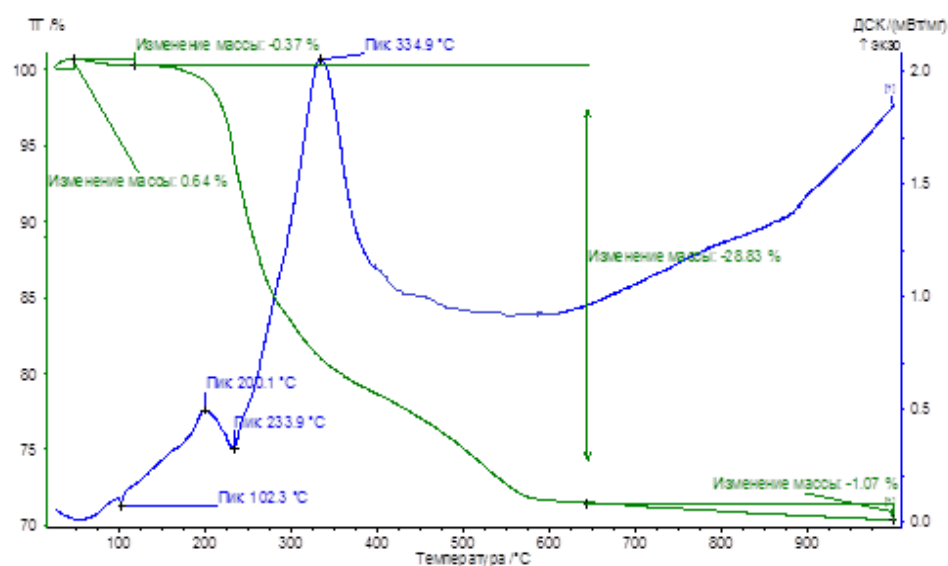
Анализ кривых ТГ и ДСК показывает, что все исследуемые хелаты, являясь гигроскопичными соединениями, в начале анализа при нагревании поглощают влагу из воздушной атмосферы, что характеризуется приростом массы от 1, 64 % до 8, 33 %. При температуре от 62 °С для малонатов, 86 °С для этилацетоацетатов, 88 °С для ацетилацетонатов металлов, начинается эндотермический процесс дегидратации, приводящей к потере массы вещества от 3 до 20 %. Так, расчеты по данным ТГА показывают, что на один моль комплекса ацетилацетонатов металлов приходится 2 моля воды, дегидратация этилацетоацетатов и малонатов металлов приводит к потере 1 молекулы H₂O.

После процессов дегидратации в интервале температур от 180 до 400 °С начинается этап термической деструкции комплексов, который сопровождается сгоранием органической составляющей. В случае ацетилацетонатов полное сгорание лигандов происходит при 340 – 360 °С, этилацетоацетатов – при 246 – 300 °С, малонатов – при 225 – 270 °С с образованием соответствующих оксидов металлов.

При получении комплексов на поверхности носителя путем химического модифицирования SiO_2 термическая устойчивость хелатов увеличивается, что подтверждается данными ТГА (рис. 3.10).



а



б

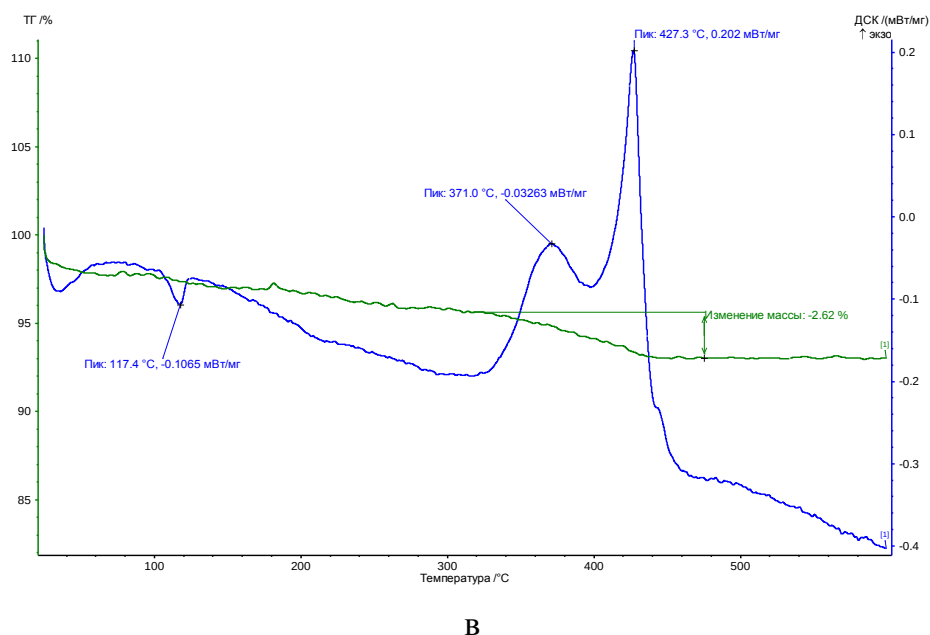


Рисунок 3.10 – Термограммы Силохрома С-120 с привитым слоем ацетилацетоната (а), этилацетоацетата (б), малоната (в) никеля

Вид кривых ТГ на рисунке 3.10 показывает, что при 50 – 100 °С происходит удаление физически адсорбированного растворителя. При последующем нагревании определена устойчивость комплекса ацетилацетоната никеля, закрепленного на сорбенте (рис. 3.10 (а)). Разрушение комплекса начинается при температуре около 300 °С. Экзотермический пик при 420 °С обусловлен окислением продуктов распада хелата. Согласно термограмме на рисунке 3.10 (б), этилацетоацетат никеля устойчив до 210 °С. При 350 °С, согласно ДСК-кривой, процесс сопровождается сгоранием органического лиганда. Полное разложение малоната никеля на поверхности Силохрома С-120 происходит при 427 °С (рис. 3.10 (в)). Таким образом, химическое модифицирование поверхности силикагелей хелатами металлов приводит к увеличению термической устойчивости комплексов, что позволяет использовать полученные сорбенты в газохроматографическом анализе для разделения различных классов органических соединений при более высоких температурах хроматографической колонки.

3.3 Оценка площади удельной поверхности и пористости исходных и модифицированных сорбентов

Адсорбционные процессы с участием хроматографических сорбентов, безусловно, зависят не только от химической природы материала, но и от структурных свойств поверхности, ее развитости и пористости.

Химическое модифицирование Силохрома С-120 и Силипора 200 хелатами металлов приводит к существенному изменению характеристик поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования площади удельной поверхности и пористости изучаемых сорбентов, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристики пористой структуры и удельной поверхности исследуемых сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	$C_{БЭТ}$	K_c
Силохром С-120	112	1,08	38	119	22
Силохром С-120 + Ni(АА)	98	0,98	37	116	19
Силохром С-120 + Ni(АУЭ)	98	0,95	32	116	19
Силохром С-120 + Ni(МЭ)	93	1,01	38	114	17
Силохром С-120 + Со(АА)	89	0,92	33	113	16
Силохром С-120 + Со(АУЭ)	88	0,81	32	113	16
Силохром С-120 + Со(МЭ)	84	0,80	32	112	14
Силохром С-120 + Си(АА)	99	0,81	33	116	19
Силохром С-120 + Си(АУЭ)	83	0,83	32	112	14
Силохром С-120 + Си(МЭ)	77	0,90	31	110	12
Силипор 200	200	0,91	17	130	28
Силипор 200 + Ni(АА)	173	0,71	16	123	24
Силипор 200 + Ni(АУЭ)	169	0,70	16	121	22
Силипор 200 + Ni(МЭ)	174	0,78	14	123	24

В результате модифицирования кремнезёмов хелатами металлов, согласно полученным данным, происходит уменьшение площади удельной поверхности, что свидетельствует об изменении пористой структуры материалов. При этом объем и средний размер пор изменяются незначительно.

Для немодифицированных силикагелей на рисунках 3.11 и 3.12 представлены изотермы адсорбции – десорбции азота, а также дифференциальные кривые распределения пор по размерам.

Изотермы адсорбции для Силохрома С-120 и Силипора 200 по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга, Э. Теллера (БДДТ) относятся к изотермам IV типа и характеризуются наличием петли гистерезиса [143]. Такие изотермы имеют выпуклую форму по отношению к оси p/p_0 вблизи начала координат вследствие сильного взаимодействия адсорбат – адсорбент, что подтверждается значениями $C_{БЭТ}$, и точки перегиба в области высоких относительных давлений.

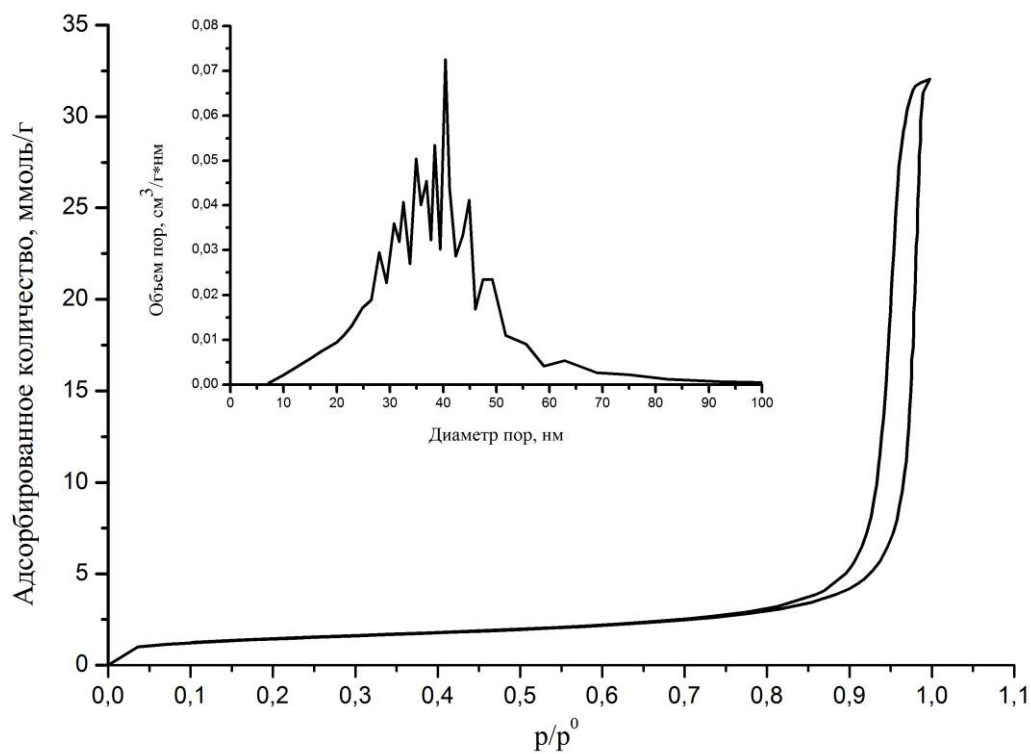


Рисунок 3.11 – Изотерма адсорбции – десорбции азота и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силохрома С-120

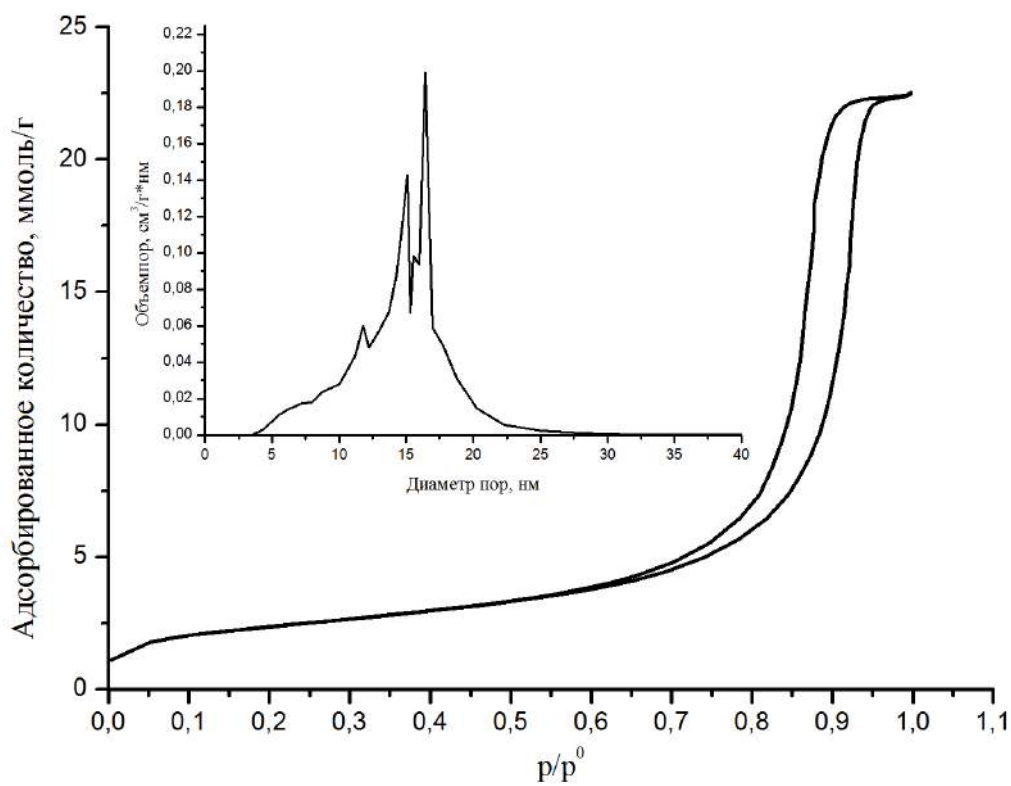


Рисунок 3.12 – Изотерма адсорбции – десорбции азота и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силипора 200

Как правило, изотермы такого типа характерны в случае адсорбции с участием мезопористых сорбентов.

Описание изотерм четвертого типа связывают с теорией капиллярной конденсации, согласно которой пар в порах исследуемого материала конденсируется в жидкую фазу даже при $p/p_0 < 1$. На начальном участке изотермы процесс адсорбции связан с образованием мономолекулярного слоя газа-адсорбата на стенках пор. Появление точки начала петли гистерезиса говорит о заполнении конденсатом мелких пор. Для Силохрома в области относительных давлений 0,8 – 1 наблюдается подъем кривой изотермы, для Силипора подъем кривой начинается при $p/p_0 = 0,6$.

По классификации ИЮПАК петли гистерезиса для исследуемых сорбентов относятся к типу H1 и ветви адсорбции – десорбции вертикальны, а также параллельны друг другу. Такие петли описывают пористые сорбенты с однородной структурой.

Анализ кривых распределения пор по размерам, построенных по анализу десорбционной ветви изотермы сорбции – десорбции с использованием метода ВЈН-Desorption показывает, что образцы SiO_2 характеризуются мезопористостью. При этом размеры мезопор для Силохрома С-120 изменяются в широком диапазоне от 10 до 50 нм. Максимальный объем пор составляет $0,075 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{нм}$ для диаметра 40 нм. Силипор 200 имеет более узкое распределение пор в интервале 5-18 нм. При максимальном объеме $0,2 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{нм}$ диаметр пор составляет 17 нм. Для исследуемых кремнеземов на изотерме адсорбции-десорбции наблюдается также одна петля гистерезиса. При модифицировании поверхности хелатами металлов происходит заполнение более мелких пор, что прослеживается на кривых распределения пор по размерам (рисунок 3.13 – 3.14).

Изотермы адсорбции для поверхностно-привитых сорбентов на основе Силохрома С-120 относятся к IV типу и имеют одну петлю гистерезиса (тип H1), которая находится в области высоких давлений. Размер мезопор максимального объема составляет 38 нм (рис. 3.13).

Модифицирование Силипора 200 также приводит к изменению распределения пор. При максимальном объеме $0,20 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{нм}$ диаметр пор составляет 14 нм, что также свидетельствует о мезопористой структуре сорбента. Изотермы адсорбции – десорбции сорбентов на основе Силипора относятся к IV типу и имеют одну петлю гистерезиса в области $p/p_0 = 0,75-0,85$ (рис.3.14; приложение В).

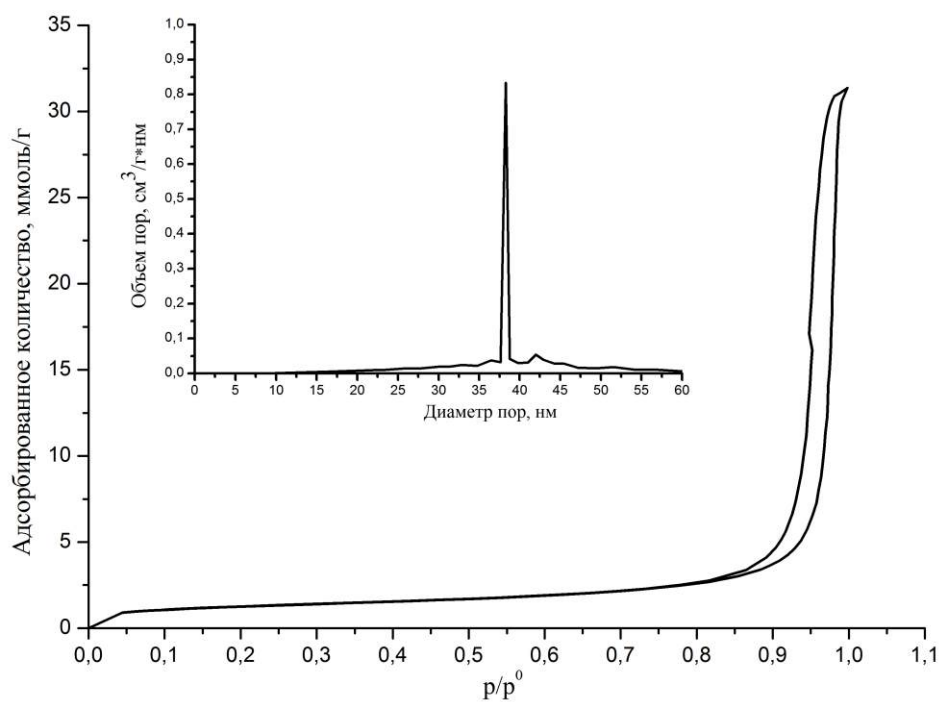


Рисунок 3.13 – Изотерма адсорбции – десорбции азота и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силохрома С-120, модифицированного малонатом никеля

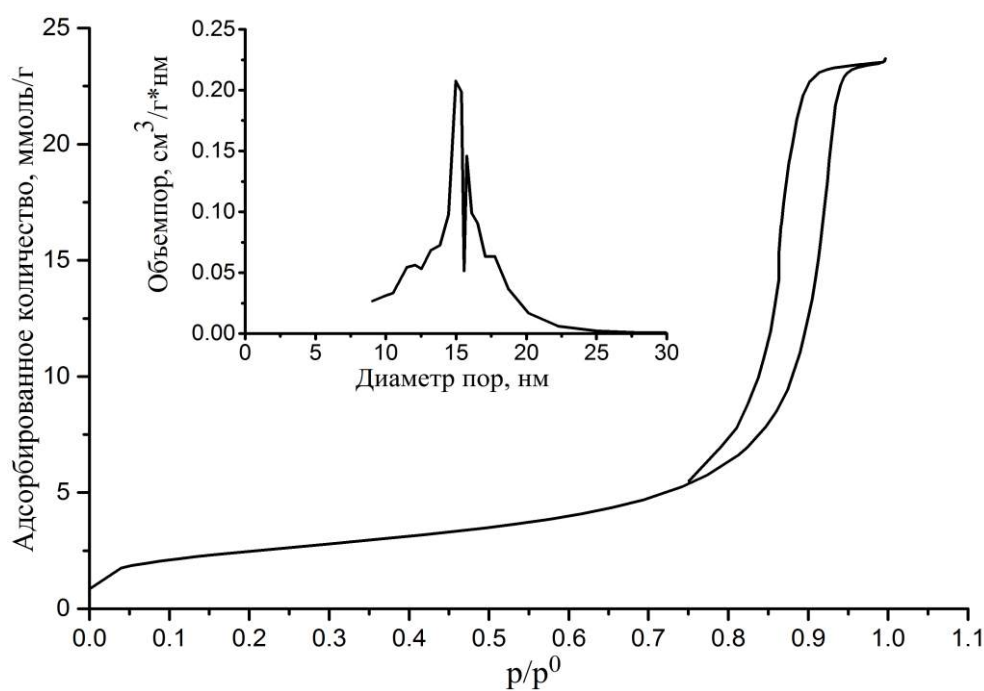


Рисунок 3.14 – Изотерма адсорбции – десорбции азота и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силипора 200, модифицированного малонатом никеля

Для всех образцов с привитым слоем хелатов металлов в таблице 3.2 представлены значения константы Генри (K_H) и константы уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$). Рассчитанные константы K_H и $C_{БЭТ}$ характеризуют силу взаимодействия адсорбат – сорбент, однако имеют различные значения, величины которых изменяются зависимо друг от друга. Данные таблицы 3.2 позволяют сделать вывод о том, что в результате химического модифицирования не наблюдается существенного снижения этих величин.

Таким образом, нанесение слоя модификатора на поверхность кремнезёмов приводит к уменьшению площади удельной поверхности и пористости исходных кремнезёмов, что особенно проявляется для сорбентов на основе Силипора 200. Ход дифференциальных кривых распределения пор по диаметрам согласуется с изотермами адсорбции и петлями гистерезиса. Все рассматриваемые образцы характеризуются широким распределением пор по размерам с преобладанием мезопор.

3.4 Изучение состава и характеристик поверхностно-привитых групп по данным элементного анализа

Для изучения состава и свойств поверхностно-привитых слоев на поверхности Силохрома С-120 и Силипора 200 был проведен элементный анализ, результаты которого представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Элементный состав сорбентов до и после модифицирования

Сорбент	C, %	H, %	O, %	N, %
Силохром С-120	0,62	0	0,40	0,46
Силохром С-120 + ацетилацетонаты	3,10	0,87	1,08	1,05
Силохром С-120 + этилацетоацетаты	3,06	0,90	1,28	1,11
Силохром С-120 + малонаты	4,71	1,51	1,73	1,21
Силипор 200	0,60	0	0,36	0,35
Силипор 200 + ацетилацетонаты	3,03	0,87	1,25	1,01
Силипор 200 + этилацетоацетаты	3,12	0,89	1,29	1,08
Силипор 200 + малонаты	4,72	1,48	1,36	1,25

Полученные данные позволили рассчитать количество и поверхностную плотность привитых групп на поверхности, а также толщину привитого слоя (табл. 3.4).

Для пористых кремнезёмов толщина привитого слоя определяется по результатам об уменьшении объема пор в результате химического модифицирования, что соответствует объему привитого слоя [81]. После деления полученного значения на площадь удельной поверхности исходного образца получили, что толщина привитого слоя одних и тех же хелатов на поверхности Силохрома и Силипора различна, что связано с размером пор и пористой структурой исходных силикагелей. С уменьшением размера пор сорбента толщина привитого слоя уменьшается, в частности, для Силохрома С-120 толщина слоя составляет величину 0,102 нм, для Силипора 200 – 0,088 нм.

Авторами [81] экспериментально установлено, что структурные характеристики кремнезёмов так же оказывают существенное влияние на поверхностную плотность привитых групп. Так, в случае пористых силикагелей, при одинаковом количестве привитого слоя, с уменьшением размера пор снижается плотность прививки, что отчетливо прослеживается при сравнении Силохрома С-120 (средний размер пор составляет 38 нм) и Силипора 200 (средний размер пор – 17 нм).

Таблица 3.4 – Количество, поверхностная плотность, толщина привитого слоя на исследуемых силикагелях

Количество привитого слоя (ммоль/г)			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	0,52	0,43	0,56
Силипор 200	0,50	0,42	0,56
Поверхностная плотность привитых групп / нм ²			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	2,73	2,26	3,09
Силипор 200	1,60	1,38	1,86
Поверхностная плотность привитых групп (мкмоль/м ²)			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	4,53	3,74	5,12
Силипор 200	2,66	2,29	3,09
Толщина привитого слоя, нм			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	0,103	0,101	1,102
Силипор 200	0,089	0,087	0,088

Выводы к главе 3

1. Методами ИК-, КР-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, исследованы свойства поверхности исходных Силохрома С-120 и Силипора 200, применяемых для синтеза хроматографических материалов с привитыми хелатами металлов.

2. Результат хлорирования поверхности силикагелей подтвержден данными ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа. Титриметрический анализ показал, что содержание хлора на поверхности Силохрома С-120 составляет $(0,96 \pm 0,02)$ ммоль/ и для Силипора 200 – $(0,89 \pm 0,02)$ ммоль/г. Доказательством закрепления комплексов на поверхности SiO_2 служили ИК-, КР-спектры и микрофотографии поверхности исследуемых материалов, которые позволяют сделать вывод об успешности процесса химического модифицирования.

3. Согласно результатам термического анализа химическое модифицирование поверхности приводит к повышению термической стабильности ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов металлов на поверхности кремнеземов, что позволяет использовать такие материалы в достаточно широком диапазоне рабочих температур в хроматографическом анализе.

4. С помощью метода адсорбционной порометрии установлено, что в результате нанесения комплексов на сорбент уменьшается его площадь удельной поверхности и пористость: для Силохрома от 112 до 77 $\text{м}^2/\text{г}$, для Силипора от 200 до 174 $\text{м}^2/\text{г}$.

5. Методом элементного анализа удалось охарактеризовать количественные характеристики привитого слоя на поверхности кремнеземов. Сделан вывод о том, что на поверхностную плотность привитых групп, толщину слоя оказывают существенное влияние текстурные свойства носителя (площадь удельной поверхности и пористость).

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНЫХ И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Физическая адсорбция и формирование центров, склонных к межмолекулярным взаимодействиям, обуславливают способность сорбентов с поверхностно-привитым слоем к удерживанию широкого круга органических веществ. Для прогнозирования физико-химических, а также хроматографических свойств поверхностно-привитых слоев необходимо определение кислотно-основных свойств, которые имеют первостепенное значение для характеристики таких материалов, а также связанных с ними комплексообразующих процессов.

Поверхность сорбционных материалов, по представлению ряда авторов [153,154], включает центры Бренстеда и Льюиса, сила и концентрация которых зависит от влияния тех или иных групп поверхности, условий проведения синтеза, типа модифицирующих добавок и других факторов. Эти представления определяют реакционную и сорбционную способность поверхности, а также механизмы хроматографического удерживания и разделения.

4.1 Влияние природы лиганда и свойств SiO_2 на кислотно-основные свойства сорбентов с привитыми хелатами металлов

С помощью метода рН-метрии оценивали интегральную кислотность поверхности Силохрома С-120, Силипора 200 и модифицированных на их основе сорбентов со слоем ацетилацетоната, этилацетоацетата и малоната никеля при анализе кривых изменения значений рН водной суспензии исследуемых материалов во времени (рис. 4.1). Следует отметить, что исследуемые хелаты гидролитически устойчивы, что подтверждается константами устойчивости, представленными в табл. 4.1.

В первоначальный момент времени изменение рН суспензии сорбентов в воде обусловлено взаимодействием молекул воды с поверхностью исследуемого материала, а также диссоциацией воды по кислотному или основному механизмам в зависимости от типа преобладающих апротонных центров. При этом в первые секунды происходит уменьшение значений рН суспензий, что свидетельствует о наличии на поверхности исследуемых сорбентов центров Льюиса кислотного типа, на которых вода сорбируется

по кислотному механизму. При суспензировании протоны переходят в раствор, понижая значения pH.

Таблица 4.1 – Константы устойчивости хелатов металлов

Комплекс	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Ацетилацетонат никеля	6,05	4,61
Ацетилацетонат кобальта	5,40	4,17
Ацетилацетонат меди	8,31	6,85
Этилацетоацетат никеля	6,68	5,39
Этилацетоацетат кобальта	6,38	5,40
Этилацетоацетат меди	8,63	7,23
Малонат никеля	6,71	5,53
Малонат кобальта	6,45	5,44
Малонат меди	8,79	7,44

Увеличение pH суспензии до установления адсорбционно-десорбционного равновесия связано с появлением центров Бренстеда.

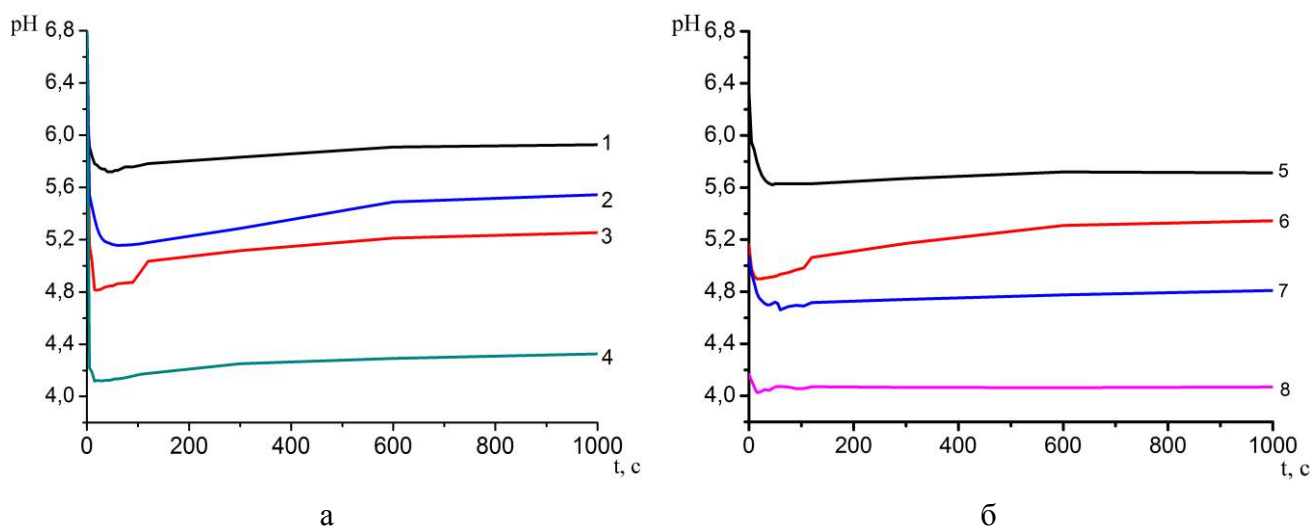


Рисунок 4.1 – Изменение pH водных суспензий во времени для: а) 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(AA), 3 – Силохром С-120 + Ni(AУЭ), 4- Силохром С-120 + Ni(МЭ); б) 5 – Силипор 200, 6 – Силипор 200 + Ni(AУЭ), 7 – Силипор 200 + Ni(AA), 8 – Силипор 200 + Ni(МЭ)

Поверхность Силохрома С-120 и Силипора 200, основным компонентом которых является SiO_2 , можно представить суммой центров Бренстеда и Льюиса. Атомы Si и Al

представляют собой центры Льюиса кислотного типа, поскольку способны принимать электронную пару. К основаниям Льюиса принадлежит образованный двухэлектронными орбиталями атом кислорода, который может вступать во взаимодействие с адсорбированной молекулой посредством передачи электронов на ее энергетический уровень. Кислоты и основания Бренстеда на поверхности исходных Силохрома С-120 и Силипора 200 представлены ОН-группами и депротонированными молекулами воды, которые связаны с кислотами или основаниями Льюиса либо по кислотному $\equiv\text{Si}^{\delta-} \dots \text{H}-\text{OH}$, либо по основному механизму $\equiv\text{Si}^{\delta+} \dots \text{OH}_2$ соответственно.

Согласно кривым (1) на рисунке 4.1 (а, б) для исходных кремнезёмов адсорбционно-десорбционное равновесие достигается за 500 с и установившееся значение рН указывает на слабокислое состояние поверхности.

Модифицирование этих сорбентов с образованием поверхностно-привитого слоя обуславливает существенное изменение кислотно-основных свойств поверхности. Химическое нанесение на поверхность исследуемых кремнезёмов ацетилацетоната, этилацетоацетата и малоната никеля приводит к общему увеличению кислотности поверхности. Сорбенты с привитым слоем малоната никеля характеризуются наибольшей кислотностью: разница с исходными силикагелями составляет 1.4 – 1.6 вод. ед. рН (табл. 4.2). Кривые изменения рН водных суспензий во времени для хелатов кобальта и меди представлены в приложении Г. Кислотность среды для этих сорбентов также определяется природой лиганда. При этом малонаты металлов характеризуются наибольшей кислотностью.

Таблица 4.2 – Кислотно-основные параметры исследуемых сорбентов

Сорбент	pH_0	pH_{10}	pH_{60}	pH_{120}	$\text{pH}_{\text{иис}}$
Силохром С-120	6,3	5,9	5,6	5,6	5,7
Силохром С-120 + Ni(AA)	6,7	5,0	4,9	4,9	5,5
Силохром С-120 + Ni(AУЭ)	6,2	4,9	4,7	4,7	5,1
Силохром С-120 + Ni(МЭ)	6,2	4,1	4,0	4,0	4,1
Силипор 200	6,2	5,7	5,7	5,7	5,7
Силипор 200 + Ni(AA)	6,8	5,0	4,8	4,9	5,6
Силипор 200 + Ni(AУЭ)	6,8	5,5	5,2	5,1	5,1
Силипор 200 + Ni(МЭ)	6,8	4,2	4,1	4,2	4,3

Примечание: pH_{10} , pH_{60} , pH_{120} – значения рН после 10, 60 и 120 секунд контакта сорбента с H_2O ; $\text{pH}_{\text{иис}}$ – рН изоионного состояния

Однако, несмотря на информативность метода рН-метрии, его кинетический вариант позволяет оценить только изменение средней кислотности поверхности, то есть оценить суммарный эффект взаимодействия с молекулами воды льюисовских и бренстедовских типов центров. Наиболее полную и достоверную информацию о поверхности твердых оксидов дает распределение активных центров (распределение центров адсорбции) в широком энергетическом интервале с шагом 0,5 – 1,0 единицы контролируемого параметра, что позволяет констатировать наличие или отсутствие определенных групп центров адсорбции.

На рисунках 4.2, 4.3 представлены кривые распределения центров адсорбции (РЦА) индикаторов Гаммета на поверхности исследуемых сорбентов в водной среде.

Синтез хелатов переходных металлов непосредственно на кремнеземе приводит к изменению энергетических свойств его поверхности, в результате чего меняется адсорбционная способность по отношению как к молекулам H_2O , так и красителей, что объясняется изменением количества центров кислотного или основного характера. Полосы в спектрах РЦА соответствуют различным энергетическим группам с определенным значением pK_a , характеризующим их тип и силу.

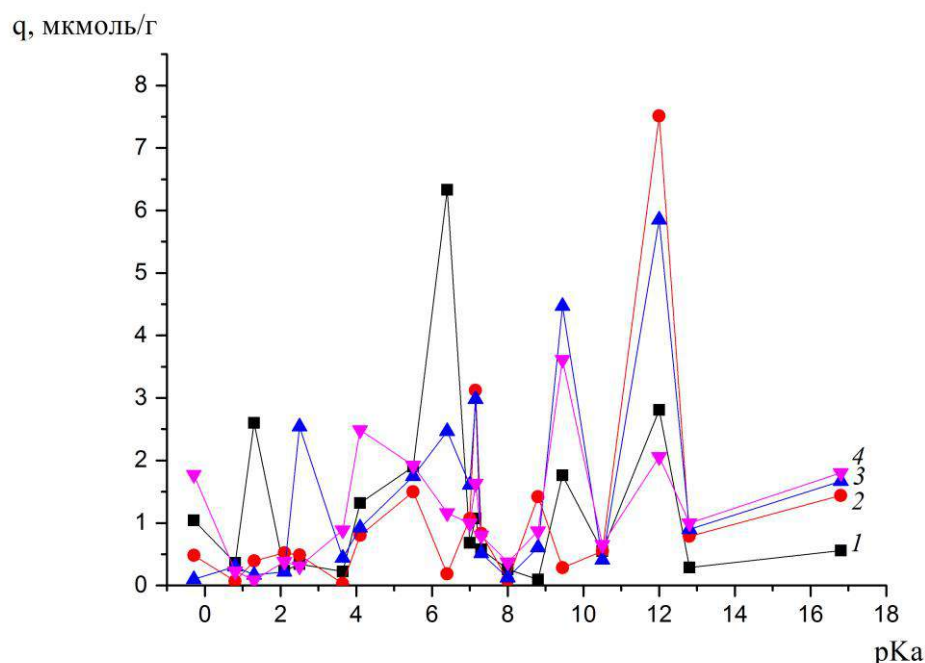


Рисунок 4.2 – Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(AA), 3 – Силохром С-120 + Ni(AYЭ), 4- Силохром С-120 + Ni(МЭ)

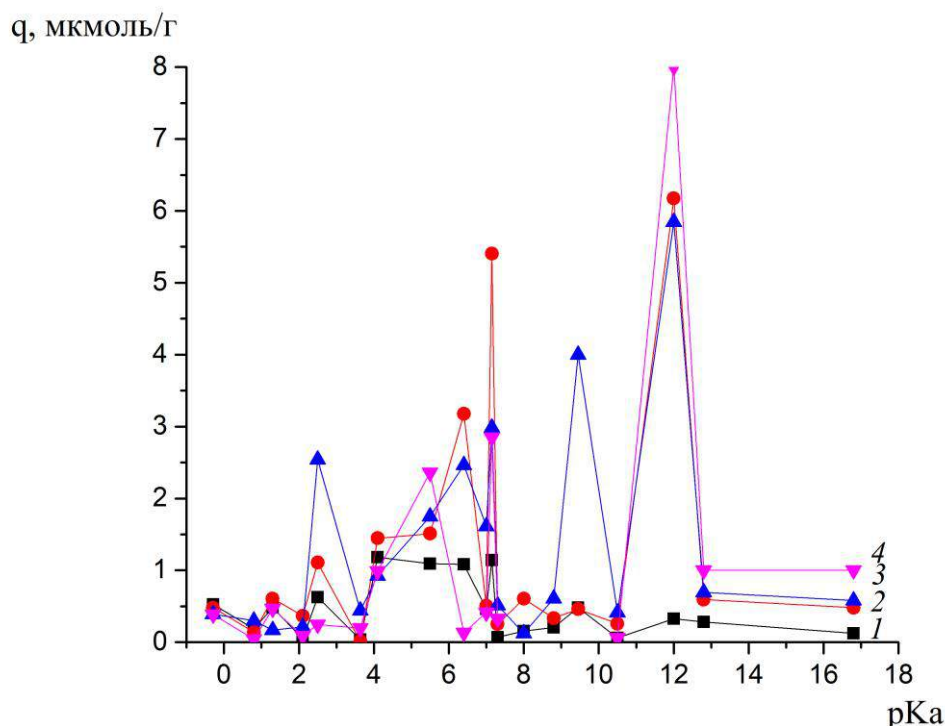


Рисунок 4.3 – Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силипор 200, 2 – Силипор 200 + Ni(AA), 3 – Силипор 200 + Ni(AУЭ), 4 – Силипор 200 + Ni(МЭ)

Кислотные центры, на которых адсорбируются индикаторы-основания с $pK_{aInd} < 7$ находятся слева от точки нейтральности ($pK_a = 7$). Справа – центры-основания, на которых происходит адсорбция индикаторов-кислот ($pK_{aInd} > 7$). В точке нейтральности с $pK_{aInd} = 7$ и центры адсорбции и молекулы адсорбата в равной мере обладают как кислотными, так и основными свойствами.

Анализ полученных спектров распределения центров адсорбции указывает на преобладание кислотных (pK_a 1,3 и 6,4) и основных центров Бренстеда ($pK_a = 12$) на поверхности Силохрома С-120. Для Силипора 200 наиболее интенсивные пики наблюдаются в кислотной (pK_a 4,1) и нейтральной области Бренстеда при $pK_a = 6,4 - 7,15$.

Модифицирование поверхности исследуемых кремнезёмов хелатами металлов приводит к непрерывному изменению содержания и распределения донорно–акцепторных центров поверхности (q_{pKa}). В результате координации молекул воды апротонными центрами Льюиса происходит образование вторичных центров Бренстеда основного и кислотного характера. Молекулы воды, которые входят в координационную

сферу атома никеля, характеризуются основными свойствами. Это проявляется в спектрах РЦА преобладанием полос с соответствующими значениями pK_a . При модифицировании исходных кремнеземов ацетилацетонатом никеля уменьшается число Льюисовских основных центров адсорбции и заметно возрастает количество нейтральных и основных ($pK_a = 12$) центров Бренстеда. Для сорбентов с привитым слоем этилацетоацетата никеля увеличивается число активных центров поверхности, что особенно заметно для протоноакцепторных ($pK_a = 2,5$) и протонодонорных ($pK_a = 9,4 - 12$) центров, характеризующих кислоты и основания Бренстеда соответственно, а также для кислотных центров Льюиса ($pK_a = 16,8$). Силохром С-120 и Силипор 200 со слоем малоната никеля характеризуются кислотными центрами средней силы и сильными основными центрами Бренстеда.

Для всех сорбентов в области нейтральности проявляется полоса с $pK_a \sim 7$. В этой области адсорбционные центры не проявляют кислотно-основных свойств в результате равенства связей Si-O и O-H. При этом эти центры не оказывают влияния на полярность сорбционных материалов применительно к сорбатам нейтрального характера. Смещение равновесия в ту или иную сторону под действием сорбатов с поляризующей способностью, при увеличении температуры анализа, может привести к появлению центров, обладающих протоно-донорными или протоно-акцепторными свойствами [163].

В таблице 4.3 представлено содержание КОЦ на поверхности исследуемых модифицированных SiO_2 относительно немодифицированных кремнеземов.

Химическое нанесение хелатов с лигандами разной природы на Силохром С-120 приводит к изменению количества основных центров Льюиса и кислотных центров Бренстеда, что связано с экранированием кислорода, а также замещением гидроксильных групп на поверхности SiO_2 . При этом сорбенты со слоем этилацетоацетата никеля характеризуются максимальным содержанием нейтральных и бренстедовских кислотных центров. Силипор 200 после модифицирования ацетилацетонатами и этилацетоацетатами обладает значительным количеством кислотных центров Бренстеда, число нейтральных центров увеличивается при нанесении на его поверхность $Ni(AУЭ)$.

Анализ данных табл. 4.3 позволяет сделать вывод о том, что привитые слои вносят вклад в увеличение содержания основных центров Бренстеда.

Таблица 4.3 – Содержание кислотно-основных центров на поверхности исследуемых сорбентов (q, мкмоль/г)

pK _a	Силохром С-120	Силохром + Ni(AA)	Силохром + Ni(AУЭ)	Силохром + Ni(МЭ)	Силипор 200	Силипор + Ni(AA)	Силипор + Ni(AУЭ)	Силипор + Ni(МЭ)
Основания Льюиса								
-0,29	1,1	0,2	0,3	1,8	0,5	0,4	0,5	0,7
Кислоты Бренстеда								
0,8	0,4	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3	0,4
1,3	2,7	0,4	0,2	0,1	0,5	0,6	0,2	0,04
2,1	0,2	0,5	0,2	0,4	0,05	0,4	0,2	0,1
2,5	0,3	0,5	2,5	0,3	0,6	1,1	2,5	0,2
3,64	0,2	0,03	0,4	0,9	0,05	0,01	0,4	0,1
4,1	1,3	0,8	0,9	2,5	1,2	1,4	0,9	0,9
5,5	1,9	1,5	1,8	1,9	1,1	1,5	1,7	2,4
6,4	6,3	0,2	2,4	1,2	1,1	3,2	2,5	0,1
Σ	13,3	4,0	8,8	7,5	4,8	8,3	8,7	4,2
Нейтральные центры								
7	0,7	1,1	1,6	0,9	0,5	0,5	1,6	0,4
Основания Бренстеда								
7,15	1,1	3,2	3,0	1,6	1,1	5,4	3,0	2,8
7,3	0,6	0,8	0,5	0,8	0,07	0,3	0,5	0,3
8	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2	0,6	0,1	0,2
8,8	0,1	1,4	0,6	0,9	0,2	0,3	0,6	0,07
9,45	1,8	0,3	0,4	3,6	0,5	0,4	2,5	0,1
10,5	0,6	0,6	0,4	0,6	0,06	0,3	0,4	0,03
12	2,8	7,5	5,9	2,1	0,3	6,2	5,5	8,0
12,8	0,3	1,0	2,1	0,7	0,3	0,6	1,0	0,5
Σ	7,6	14,9	13,0	10,7	2,7	14,1	13,6	12,0
Кислоты Льюиса								
16,8	0,5	1,4	1,7	1,9	0,1	1,1	1,2	1,4
Суммарное содержание центров								
Σ _{общ}	23,2	21,6	25,4	22,8	8,6	24,5	25,6	18,7

Для Силохрома С-120 и Силипора 200, модифицированных хелатами металлов, наблюдается следующая закономерность в изменении основных центров Бренстеда: SiO₂ + ацетилацетонаты > SiO₂ + этилацетоацетаты > SiO₂ + малонаты никеля > Силохром С-120.

Для всех модифицированных сорбентов наблюдается увеличение содержания льюисовских кислотных центров. Для образцов с малоновым эфиром количество центров Льюиса при pK_a = 16,8 имеет наибольшее значение, что связано с влиянием электронных эффектов лигандов на акцепторные свойства ионов металлов. При этом суммарное содержание активных центров после химической обработки поверхности

возрастает. С увеличением донорных атомов кислорода при переходе от ацетилацетона к малоновому эфиру повышается количество основных центров Льюиса, при этом сорбенты со слоем малонатов металлов характеризуются их максимальным числом.

На рисунке 4.4 представлены кривые распределения центров адсорбции на поверхности Силохрома С-120 с привитым слоем хелатов кобальта и меди.

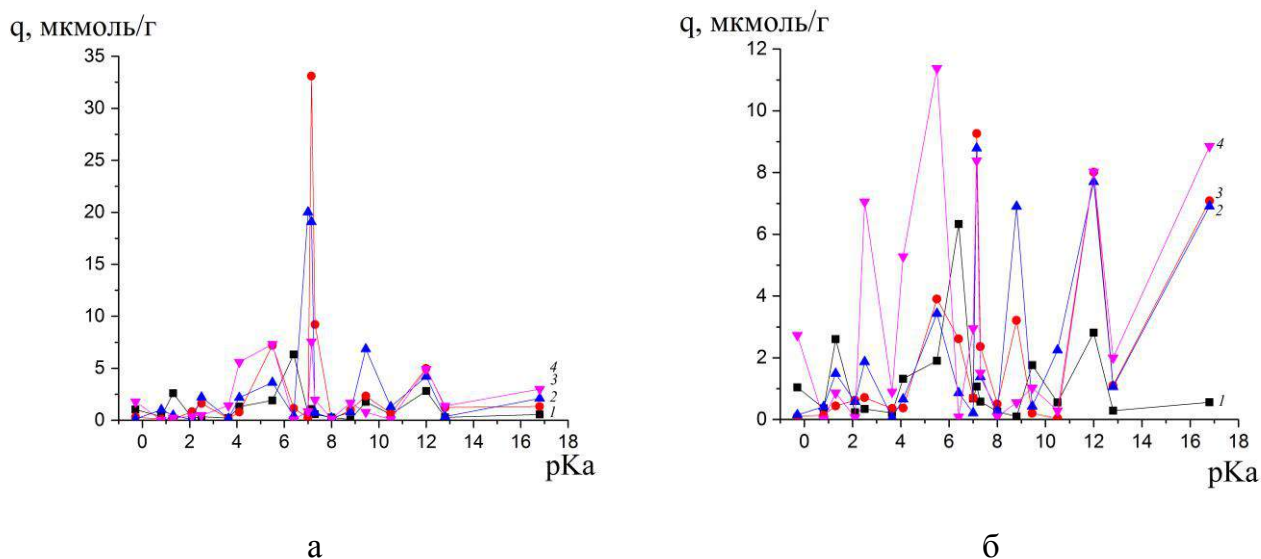


Рисунок 4.4 - Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: а) 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Co(AA), 3 – Силохром С-120 + Co(AУЭ), 4- Силохром С-120 + Co(МЭ); б) 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Cu(AУЭ), 3 – Силохром С-120 + Cu(AA), 4 – Силохром С-120 + Cu(МЭ)

Содержание активных центров поверхности сорбентов с хелатами меди и кобальта в зависимости от природы лиганда представлены в таблице 4.4. Также как и хелаты никеля, комплексы кобальта и меди вносят вклад в преобладание основных центров на поверхности. При этом сорбенты со слоем ацетилацетонатов Co^{II} и Cu^{II} имеют на поверхности их значительное количество. С увеличением донорных атомов кислорода при переходе от ацетилацетона к малоновому эфиру повышается количество основных центров Льюиса, при этом сорбенты со слоем малонатов металлов характеризуются их максимальным числом. При переходе от ацетилацетонатов к малонатам кобальта, меди растет содержание кислотных центров Льюиса. Такая закономерность сохраняется для всех изучаемых сорбентов в ряду: ацетилацетонаты < этилацетоацетаты < малонаты, что связано с распределением электронной плотности в лигандах хелата: неподеленные электронные пары этокси- групп малоната вступают в

сопряжение с π -системой хелатного кольца. При этом наблюдается рост акцепторной способности иона металла, приводящий к увеличению силы льюисовской кислоты.

Таблица 4.4 – Содержание кислотно-основных центров на поверхности хелатсодержащих сорбентов относительно Силохрома С-120 (q, мкмоль/г)

pK _a	Силохром С-120	Силохром + Co(AA)	Силохром +Co(AУЭ)	Силохром + Co(МЭ)	Силохром + Cu(AA)	Силохром +Cu(AУЭ)	Силохром + Cu(МЭ)
Основания Льюиса							
-0,29	1,1	0,2	0,3	1,8	0,1	0,2	2,7
Кислоты Бренстеда							
0,8	0,4	0,2	1,0	0,02	0,1	0,4	0,01
1,3	2,7	0,1	0,5	0,2	0,4	1,7	0,9
2,1	0,2	0,7	0,06	0,4	0,2	0,6	0,1
2,5	0,3	0,2	2,2	0,5	0,8	1,9	7,1
3,64	0,2	0,2	0,3	1,4	0,6	0,1	0,9
4,1	1,3	0,7	2,1	5,6	0,6	0,7	5,3
5,5	1,9	6,1	3,4	7,3	3,9	3,7	11,4
6,4	6,3	1,1	0,3	0,06	2,8	0,9	0,1
Σ	13,3	9,3	9,9	15,5	10,1	10,2	25,8
Нейтральные центры							
7	0,7	0,3	2,0	0,8	0,7	0,2	2,9
Основания Бренстеда							
7,15	1,1	13,1	9,2	7,6	9,6	8,8	8,4
7,3	0,6	9,2	0,7	2,0	2,7	1,4	1,5
8	0,3	0,07	0,2	0,2	0,8	0,3	0,1
8,8	0,1	0,9	0,8	1,7	3,5	6,9	0,5
9,45	1,8	2,3	6,9	0,8	0,2	0,4	1,0
10,5	0,6	0,7	1,3	0,1	3,8	2,3	0,3
12	2,8	4,9	4,2	4,9	8,6	7,7	8,0
12,8	0,3	1,2	0,4	1,4	4,4	1,1	2,0
Σ	7,6	32,4	23,7	18,7	33,6	28,9	20,9
Кислоты Льюиса							
16,8	0,5	3,3	2,9	4,1	6,9	7,8	8,9
Суммарное содержание центров							
$\Sigma_{\text{общ}}$	23,2	45,5	38,8	40,9	51,4	47,3	61,2

Полученные сведения о количестве центров адсорбции Льюиса и Бренстеда свидетельствуют о том, что природа лиганда в структуре хелата оказывает существенное влияние на распределение активных центров поверхности. Анализ данных позволяет сделать вывод о доминирующем характере основных центров Бренстеда. Как и хелаты никеля, комплексы кобальта и меди характеризуются увеличением кислотности Льюиса. Значительное содержание кислотных и нейтральных центров Бренстеда наблюдается для образцов с лигандами малонового эфира.

Таким образом, природа лиганда оказывает существенное влияние на распределение активных центров поверхности. При этом наблюдается не только их увеличение, но и обратный эффект, который связан с экранированием кислотных центров сорбента.

4.2 Влияние природы металла на кислотно-основные свойства поверхности исследуемых сорбентов

Для оценки влияния природы металла на кислотно-основные свойства хроматографических сорбентов с привитыми хелатами металлов получены кривые pH-водной суспензии образцов во времени, представленные на рисунке 4.5.

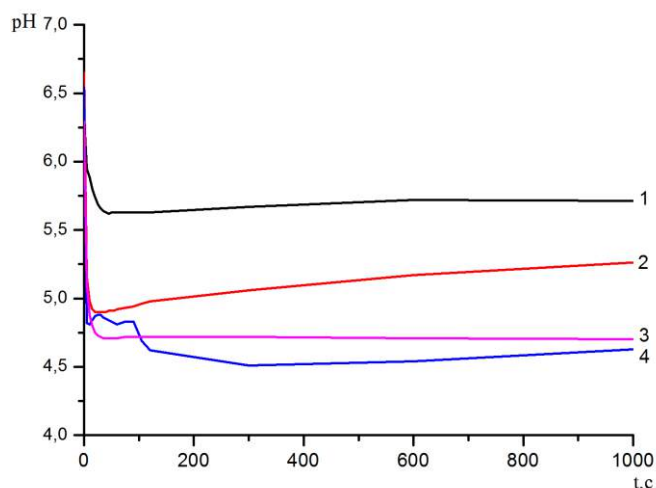


Рисунок 4.5 – Изменение pH водных суспензий во времени для: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(AA), 3- Силохром С-120 + Co(AA), 4 – Силохром С-120 + Cu(AA)

При модифицировании Силохрома С-120 ацетилацетонатами металлов происходит существенное увеличение кислотности поверхности. Представленные данные в таблице 4.5 свидетельствуют о том, что значения pH через 10, 60, 120 с после контакта образцов с водой говорят об усилении льюисовской кислотности в ряду Силохром С-120 < Силохром С-120 + Ni(AA) < Силохром С-120 + Co(AA) < Силохром С-120 + Cu(AA). Наиболее выраженными кислотными свойствами обладает SiO₂ с привитым ацетилацетонатом меди: разница с исходным сорбентом составляет 1.4 ед. pH (табл. 4.4).

До установления адсорбционно-десорбционного равновесия увеличение pH указывает на появление центров Бренстеда. Кривые изменения pH водных суспензий во

времени для сорбентов со слоем хелатов ацетоуксусного и малонового эфиров представлены в приложении Г. Кислотность поверхности для этилацетоацетатов и малонатов также изменяется в ряду $\text{Ni}^{\text{II}} < \text{Co}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}}$.

Таблица 4.5 – Кисотно-основные параметры исследуемых сорбентов

Сорбент	pH_0	pH_{10}	pH_{60}	pH_{120}	$\text{pH}_{\text{иис}}$
Силохром С-120	6,3	5,9	5,6	5,6	5,7
Силохром С-120 + Ni(AA)	6,7	5,0	4,9	4,9	5,5
Силохром С-120 + Co(AA)	6,4	4,8	4,7	4,7	4,7
Силохром С-120 + Cu(AA)	6,2	4,5	4,8	4,6	4,6

Для определения количества активных центров методом Гаммета получены спектры РЦА, представленные на рисунке 4.6.

Данные по распределению центров адсорбции характеризуются неоднородностью, что проявляется в спектре дискретностью и наличием четко дифференцированных полос адсорбции различной интенсивности с определенным значением константы pK_a .

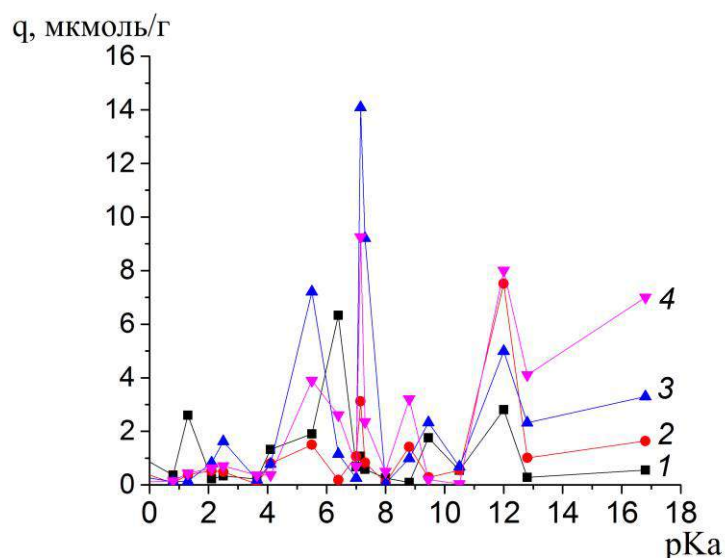


Рисунок 4.6 – Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(AA), 3- Силохром С-120 + Co(AA), 4 – Силохром С-120 + Cu(AA)

Центрам нейтрального характера в спектре принадлежит полоса $\text{pK}_a = 7$. Увеличению донорных свойств атомов соответствует повышение значений pK_a , при

этом осуществляется адсорбция индикаторов-кислот. Для адсорбции индикаторов-оснований характерно проявление акцепторных свойств и уменьшение pK_a .

Нанесение ацетилацетонатов переходных металлов на Силохром С-120, поверхность которого представлена, в основном, кислотными ($pK_a = 1,3$ и $6,4$) и основными центрами Бренстеда ($pK_a = 12$), приводит к непрерывному изменению содержания донорно–акцепторных центров на поверхности (q_{pK_a}).

В качестве кислотных центров Льюиса выступают атомы металлов ацетилацетонатных комплексов, при этом в спектре РЦА наблюдается появление соответствующих полос при $pK_a = 16,8$, интенсивность которых возрастает в ряду $Ni^{II} - Co^{II} - Cu^{II}$, что связано с электронным строением ионов металлов и структурой образующихся на поверхности комплексов (табл. 4.6). При одинаковом заряде иона, с увеличением радиуса в ряду $Ni^{II} < Co^{II} < Cu^{II}$, для Cu^{II} с 17-электронной оболочкой возможна поляризуемость иона гидроксильными группами в водном растворе, что обуславливает увеличение ее кислотных свойств.

Таблица 4.6 – Электронное строение и свойства ионов Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}

	Ni^{II}	Co^{II}	Cu^{II}
Электронная конфигурация	$[Ar]: 4s^0 3d^8$	$[Ar]: 4s^0 3d^7$	$[Ar]: 4s^0 3d^9$
Ионный радиус (по Н.В. Белову и В.М. Бокий), нм	0,074	0,078	0,080
ЭО (по Полингу)	1,91	1,88	1,90

Координация молекул воды апротонными центрами Льюиса приводит к образованию вторичных центров Бренстеда основного и кислотного характера. Химическое модифицирование поверхности Силохрома С-120 ацетилацетонатом никеля приводит к уменьшению числа Льюисовских основных центров адсорбции и заметному увеличению количества нейтральных и основных ($pK_a = 12$) центров Бренстеда, что согласуется с кривыми изменения рН (рис. 4.6). Для сорбента со слоем ацетилацетоната кобальта характер поверхности определяется наличием протоноакцепторных ($pK_a = 5,5-6,4$) и протонодонорных ($pK_a = 9,4-12$) центров Бренстеда. Силикагель, модифицированный ацетилацетонатом меди, проявляет значительно выраженные

кислотные свойства, которые обусловлены наличием центров адсорбции Льюиса в области $pK_a = 16,8$.

Данные таблицы 4.7 свидетельствуют об уменьшении содержания основных центров Льюиса и кислотных центров Бренстеда при модифицировании ацетилацетонатами металлов. Количество нейтральных центров изменяется не закономерно. В ряду Силохром С-120 < Силохром С-120 + Ni(AA) < Силохром С-120 + Co(AA) < Силохром С-120 + Cu(AA) возрастает число бренстедовских и льюисовских кислотных центров. Такая закономерность объясняется диссоциативной адсорбцией воды на льюисовских кислотных центрах, представленных ионами металлов, присоединением H_2O с последующим отщеплением протона и образованием центров Бренстеда. Увеличение содержания основных центров говорит об усилении электроноакцепторных свойств поверхности, которые особенно сильно проявляются для образцов с привитым слоем ацетилацетонатов меди.

Спектры РЦА для образцов с этилацетоацетатами и малонатами переходных металлов представлены на рисунках 4.7 – 4.8.

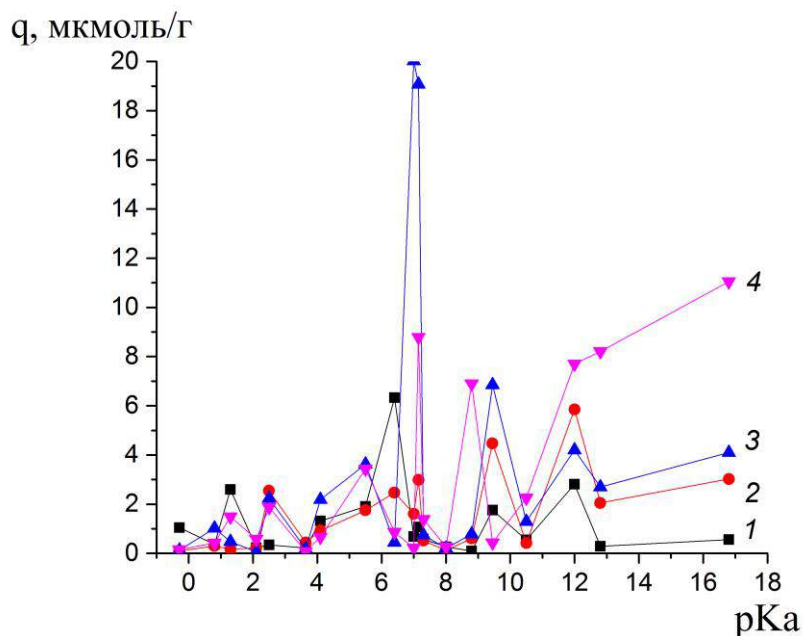


Рисунок 4.7 – Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(AУЭ), 3 – Силохром С-120 + Co(AУЭ), 4- Силохром С-120 + Cu(AУЭ)

Исследование содержания активных центров по результатам метода Гаммета для сорбентов со слоем этилацетоацетатов и малонатов никеля, кобальта и меди позволяет

сделать вывод об увеличении силы кислотных центров Льюиса и кислотных центров Бренстеда в ряду $\text{Ni}^{\text{II}} < \text{Co}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}}$ (табл. 4.7) для всех хелатов. При этом малонат меди характеризуется центрами Льюиса максимальной силы.

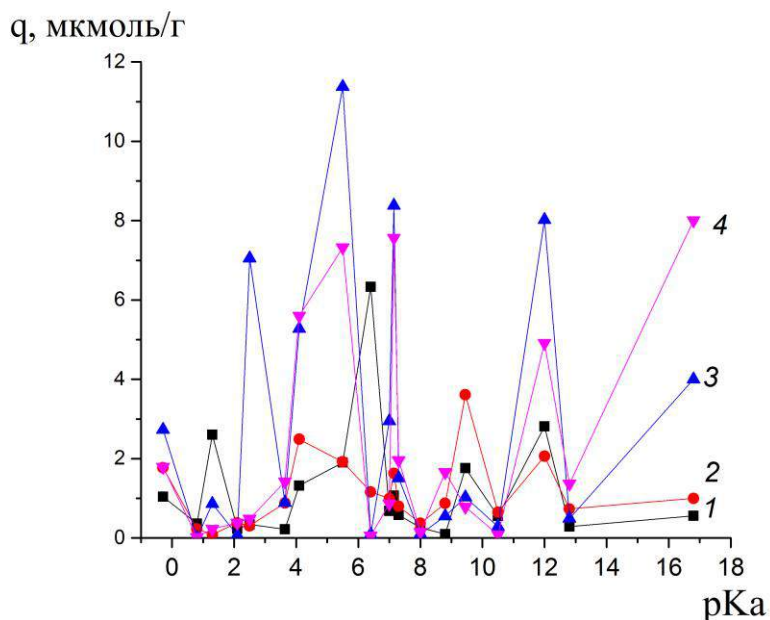


Рисунок 4.8 – Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(МЭ), 3 – Силохром С-120 + Co(МЭ), 4 – Силохром С-120 + Cu(МЭ)

Таблица 4.7 - Содержание кислотно-основных центров на поверхности модифицированного Силохрома С-120, q мкмоль/г

SiO_2 +Ni(AA)	SiO_2 +Co(AA)	SiO_2 +Cu(AA)	SiO_2 +Ni(AYЭ)	SiO_2 +Co(AYЭ)	SiO_2 +Cu(AYЭ)	SiO_2 + Ni(МЭ)	SiO_2 + Co(МЭ)	SiO_2 + Cu(МЭ)
Основания Льюиса								
0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	1,8	1,8	2,7
Кислоты Бренстеда								
4,0	9,3	10,1	8,8	9,9	10,2	7,5	15,5	25,8
Нейтральные центры								
1,1	0,3	0,7	1,6	2,0	0,2	0,9	0,8	2,9
Основания Бренстеда								
14,9	32,4	33,6	12,9	23,7	28,9	10,7	18,7	20,9
Кислоты Льюиса								
1,4	3,3	6,9	1,7	2,9	7,8	1,9	4,1	8,9
Суммарное содержание центров								
21,6	45,5	51,4	25,3	38,8	47,3	22,8	40,9	61,2

Выводы к главе 4

1. Характер влияния поверхностно-привитого соединения на кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов определяется природой комплексного соединения, а именно природой лиганда и металла. Так, в ряду ацетилацетонаты > этилацетоацетаты > малонаты уменьшается количество основных центров Бренстеда. Малонаты металлов характеризуются более высоким содержанием центров Льюиса. Максимальное количество нейтральных центров наблюдается для Силохрома, модифицированного этилацетоацетатами и малонатами металлов.

2. Влияние природы металла обусловлено электронным строением. В ряду Силохром С-120 < Силохром С-120 + Ni(L) < Силохром С-120 + Co(L) < Силохром С-120 + Cu(L) увеличивается содержание кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Сорбенты с привитыми малонатами Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} характеризуются значительным содержанием основных и кислотных центров Льюиса; сорбенты, модифицированные ацетилацетонатами переходных металлов – основных центров Бренстеда.

3. Варьирование природы металла и лиганда в составе привитого хелата позволяет направленно изменять содержание кислотно-основных центров поверхности.

4. Полученные сведения о кислотно-основных свойствах сорбционных материалов позволяют расширить представления о механизмах хроматографического удерживания сорбатов в процессе анализа, а также, в совокупности с другими результатами исследований применять их для целенаправленного выбора сорбентов для решения конкретных задач аналитического газохроматографического разделения.

ГЛАВА 5 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМ СЛОЕМ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Хроматографические свойства кремнеземов со слоем хелатов металлов определяются составом комплексного соединения. При этом химическая природа металлов и лигандов, входящих в структуру модифицирующего хелата, вносит наибольший вклад в реакционную способность поверхности за счет увеличения числа ее активных центров и обуславливает повышенную способность к проявлению межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент.

В работе исследовано влияние состава привитого слоя, а также текстурных свойств носителя на хроматографические свойства полученных сорбентов.

5.1 Изучение влияния природы лиганда в составе привитого слоя и текстурных свойств силикагелей на хроматографические параметры удерживания, полярность и селективность хелатсодержащих сорбентов

Для исследования влияния лиганда на хроматографические свойства силикагелей изучены параметры удерживания различных классов органических соединений, представленные в таблицах 5.1 и 5.2.

Полученные данные по приведенным параметрам удерживания свидетельствуют об увеличении времен удерживания органических веществ в результате модифицирования поверхности кремнеземов. На Силохроме С-120 с ацетилацетонатом никеля тестовые соединения элюируются значительно быстрее по сравнению с сорбентами, модифицированными ацетоуксусным и малоновым эфирами. Так, наибольшие времена удерживания характерны для полярных соединений (спирты, кетоны) и замещенных алкилбензолов (мезитилен, псевдокумол, п-цимол). Для Силохрома С-120 со слоем никель-малонового эфира наблюдаются максимальные параметры удерживания всех тестовых веществ.

Сорбенты на основе Силипора 200 характеризуются наибольшими значениями времен удерживания сорбатов, что объясняется их более развитой поверхностью и значительным количеством центров адсорбции по данным метода Гаммета.

Индексы удерживания Ковача (табл. 5.1 – 5.2) свидетельствуют об изменении полярности хелатсодержащих сорбентов по сравнению с исходными сорбентами в отношении всех сорбатов.

Таблица 5.1 – Приведенные времена удерживания (t'_R) и индексы Ковача (I) для Силохрома С-120
с привитыми хелатами никеля, 150 °С

Соединение	Силохром С-120		Силохром + Ni(AA)		Силохром + Ni(AУЭ)		Силохром + Ni(МЭ)	
	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I
Нитропропан	3,49	1118	3,63	1123	4,14	1137	4,33	1147
Бутанон-2	2,68	1013	2,58	950	2,93	969	2,96	977
Гептен-1	0,60	740	1,10	761	1,08	756	1,76	749
Метанол	0,68	772	1,27	739	1,67	840	1,69	742
Этанол	1,04	862	1,37	806	1,88	861	2,51	893
Пропанол	2,35	996	3,16	1107	4,32	1176	5,49	1297
CCl ₄	0,33	591	0,67	661	0,50	600	1,80	853
Хлороформ	0,34	593	0,83	702	0,58	633	1,97	869
1,2-дихлорэтан	0,59	736	2,42	920	1,25	787	2,12	882
Бензол	0,40	641	0,57	611	0,62	613	0,78	639
Толуол	0,93	840	1,58	820	1,50	821	2,29	895
п-Ксилол	1,76	976	2,75	936	2,18	886	4,13	1124
м-Ксилол	2,53	1007	3,02	1100	4,08	1113	6,06	1467
о-Ксилол	2,43	1001	2,87	1012	4,25	1126	6,30	1486
Мезитилен	4,34	1327	4,52	1176	6,91	1458	9,05	1835
Этилбензол	2,37	998	2,92	996	3,58	1087	5,13	1207
Псевдокумол	4,93	1398	9,83	1876	8,61	1764	9,85	1891
п-Цимол	6,34	1487	15,50	2304	10,33	1911	12,02	2141

Таблица 5.2 – Приведенные времена удерживания (t'_R) и индексы Ковача (I) для Силипора 200
с привитыми хелатами никеля, 150 °С

Соединение	Силипор 200		Силипор + Ni(AA)		Силипор + Ni(AУЭ)		Силипор + Ni(МЭ)	
	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I
Нитропропан	5,75	1234	5,15	1214	5,45	1218	6,25	1337
Бутанон-2	4,93	1154	4,73	1120	4,82	1135	4,90	1144
Гептен-1	1,73	810	1,42	752	1,10	716	1,33	738
Метанол	2,85	930	2,08	827	1,38	761	2,07	843
Этанол	4,20	1075	3,10	952	3,76	986	4,10	998
Пропанол	5,45	1228	4,42	1107	3,80	1056	4,84	1189
CCl ₄	1,25	745	1,37	746	0,60	600	1,27	726
Хлороформ	1,28	749	1,43	753	0,77	630	1,30	728
1,2-дихлорэтан	2,17	855	2,25	847	2,24	844	2,20	855
Бензол	1,16	730	1,13	712	1,21	722	1,28	728
Толуол	2,58	890	2,60	885	2,67	894	2,73	897
п-Ксилол	4,75	1137	5,00	1134	4,67	1167	5,01	1203
м-Ксилол	4,84	1149	4,91	1147	4,77	1174	4,92	1189
о-Ксилол	6,58	1344	6,68	1338	5,10	1210	6,61	1354
Мезитилен	9,08	1656	8,09	1672	8,06	1665	8, 12	1674
Этилбензол	6,06	1297	5,70	1179	4,43	1132	5,85	1265
Псевдокумол	9,26	1687	7,85	1578	8,83	1701	8,87	1705
п-Цимол	10,85	1765	8,75	1696	10,00	1745	10,84	1766

Наиболее сильными взаимодействиями с поверхностью сорбентов отличаются кетоны, нитроалканы, спирты, замещенные алкилбензолы, при этом индексы удерживания этих соединений увеличиваются в ряду: ацетилацетонат < этилацетоацетат < малонат никеля. Такая закономерность в удерживании соединений объясняется строением комплексов, а также распределением электронной плотности в лигандах и его влиянием на акцепторные свойства металла (рис. 5.1).

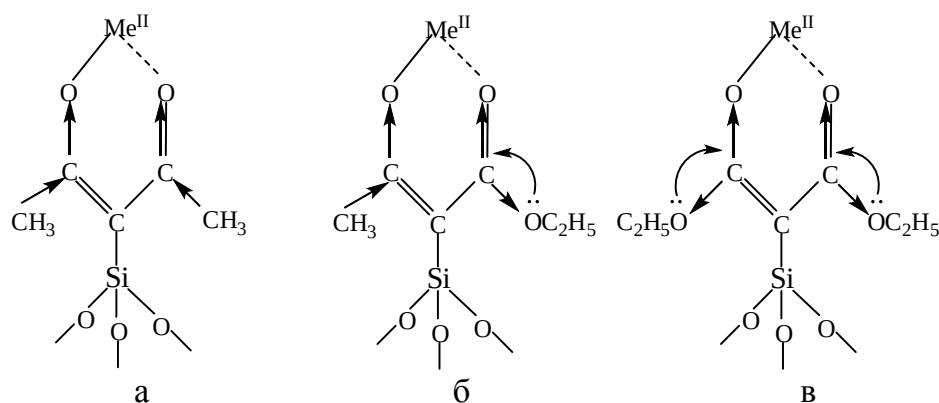


Рисунок 5.1 – Структуры ацетилацетонатов (а), этилацетоацетатов (б) и малонатов (в) металлов на поверхности SiO_2

Так, в малонате образование сопряженной системы неподеленных электронных пар атомов кислорода сложноэфирных группировок с π -электронами хелатного кольца приводит к росту электронной плотности атомов кислорода карбонильных групп, что способствует увеличению силы льюисовской кислоты – атома металла. При этом возрастает адсорбционная способность по отношению к донорным молекулам сорбатов (табл. 5.3), что отчетливо прослеживается на примере нитрометана.

Таблица 5.3 - Содержание кислотных центров Льюиса и время удерживания нитрометана

Сорбент	q_{pKa} мкмоль/г	$t^2_{R_s}$ мин
Силохром С-120	0,5	3,49
Силохром + Ni(АА)	1,4	3,63
Силохром + Ni(АУЭ)	1,7	4,14
Силохром + Ni(МЭ)	1,9	4,33
Силохром + Cu(АА)	1,4	3,78
Силохром + Cu(АУЭ)	1,7	5,32
Силохром + Cu(МЭ)	8,9	5,81

При изменении природы лиганда от ацетилацетона к малоновому эфиру с увеличением содержания кислотных центров Льюиса возрастает время удерживания ароматических углеводородов. Уменьшение значений рН, вызванное подвижностью протона, приводит к значительному удерживанию спиртов за счет образования водородных связей. При этом следует отметить, что для хроматографических материалов на основе Силипора 200 характерны более высокие значения времен удерживания для всех сорбатов по сравнению с Силохромом С-120, что объясняется не только более развитой поверхностью Силипора, но и заметным влиянием модификатора на концентрацию активных центров, склонных к проявлению различного типа взаимодействий. Данные по удерживанию тестовых веществ хелатами кобальта и меди представлены в приложении Д.

Для анализа сложных многокомпонентных смесей органических соединений различных классов смесей необходимы адсорбенты, отличающиеся высокой полярностью, например, для определения неполярных примесей в полярной матрице и наоборот. В этом случае используют материалы, с помощью которых можно наиболее полно разделить компоненты смеси различной полярности. В связи с этим особое значение приобретает определение полярности и селективности хроматографических материалов по отношению к различным типам соединений.

В настоящей работе количественную оценку полярности химически модифицированных кремнеземов проводили с использованием традиционных тестовых соединений, способных к проявлению характерных межмолекулярных взаимодействий (н-алканы – дисперсионные взаимодействия, бензол – π - π -взаимодействие, спирты – образование водородных связей, бутанон-2 и нитрометан – донорно-акцепторные и ориентационные взаимодействия). Характеристики использованных тестовых соединений приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Характеристики тестовых соединений

Соединение	М, г/моль	Т _{кип} , °С	μ^{20} , Д	α , А ³
Бензол	78	80,1	0	10,6
Этанол	46	78,4	1,68	5,1
Бутанон-2	72	79,6	2,79	6,7
Нитрометан	61	101,2	3,54	6,0

Примечание: М – молярная масса, г/моль; Т_{кип} – температура кипения, °С;

μ^{20} – дипольный момент, Д; α – поляризуемость, А³ [163]

Значения индексов удерживания Ковача (I) стандартных тестовых соединений и их разница относительно исходных силикагелей (ΔI) при 150 °С представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Индексы удерживания Ковача (I) и их разница относительно немодифицированных силикагелей (ΔI)

Сорбент	бензол		бутанон-2		нитрометан		этанол	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
Силохром С-120	641	-	1013	-	860	-	862	-
Силохром + Ni(АА)	611	-30	950	-63	830	-30	806	-56
Силохром + Ni(АУЭ)	613	-28	969	-44	847	-13	861	-1
Силохром + Ni(МЭ)	639	-2	977	-36	880	20	893	31
Силипор 200	730	-	1154	-	934	-	1075	-
Силипор + Ni(АА)	712	-18	1120	-34	927	-7	952	-123
Силипор + Ni(АУЭ)	722	-8	1135	-20	931	-3	986	-89
Силипор + Ni(МЭ)	728	-2	1144	-10	952	18	998	-77

Согласно полученным результатам наблюдается общая тенденция уменьшения хроматографической полярности химически модифицированных сорбентов со слоями хелатов никеля по сравнению с исходными кремнеземами, при этом наиболее резко полярность снижается для сорбентов со слоем ацетилацетона по отношению ко всем тестовым веществам. Однако Силохром С-120, модифицированный малонатом никеля, проявляют повышенную полярность к нитрометану и этанолу.

Второй подход исследования полярности хроматографических сорбентов связан с применением констант Роршайдера (бензол (x), бутанон-2 (z), нитрометан (u), этанол (y)), которые рассчитывали по разнице логарифмических индексов Ковача на исследуемой фазе и Карбопаке В [164]. При этом общую полярность можно оценивать суммой коэффициентов x , y , z , u , характеризующих силу межмолекулярных взаимодействий (табл. 5.6).

Данные по коэффициентам полярности указывают на её изменение относительно немодифицированных кремнезёмов. Нанесение на поверхность силикагелей ацетилацетоната никеля приводит к заметному уменьшению полярности сорбентов. В ряду: ацетилацетонат < этилацетоацетат < малонат никеля полярность возрастает, при

этом кремнеземы с привитыми группами малоната никеля являются наиболее полярными.

Таблица 5.6 – Константы Роршнайдера (x , y , z , u) и суммарная полярность сорбентов, 150 °С

Сорбент	бензол	бутанон-2	нитрометан	этанол	$\Sigma_{(x, y, z, u)}$
	x	z	u	y	
Силохром С-120	0,80	5,37	5,02	5,66	16,85
Силохром + Ni(АА)	0,50	4,74	4,72	5,10	15,06
Силохром + Ni(АУЭ)	0,52	4,93	4,89	5,65	15,99
Силохром + Ni(МЭ)	0,78	5,01	5,22	5,97	16,98
Силипор 200	1,69	6,78	5,76	7,79	22,02
Силипор + Ni(АА)	1,34	6,44	5,69	6,56	20,03
Силипор + Ni(АУЭ)	1,61	6,59	5,73	6,90	20,83
Силипор + Ni(МЭ)	1,67	6,68	5,94	7,02	21,31

Удерживание бутанона–2 и нитрометана обусловлено донорно и протонно-акцепторным комплексообразованием. Их адсорбция на поверхности указывает на силу кислотных центров Льюиса (табл. 4.3). При этом сорбенты выступают в качестве акцепторов, а кетоны и нитросоединения – в качестве доноров электронов. Уменьшение рН в результате модифицирования приводит к сильному удерживанию этанола, которое характеризует способность исследуемого сорбента к образованию водородной связи. В ряду Ni(АА) < Ni(АУЭ) < Ni(МЭ) возрастают параметры удерживания бензола, что объясняется ростом π - π -взаимодействия π -системы ароматического углеводорода с кислотными центрами Льюиса на поверхности матрицы.

В частности, сорбенты со слоем ацетилацетоната никеля характеризуются уменьшением вклада донорных взаимодействий (y , z) и π -комплексообразования (x), ориентационных взаимодействий с нитрометаном (u). Малонат никеля обладает повышенной способностью к донорно и протонно-акцепторному (u , z), π - π -взаимодействию (x), образованию водородных связей с электроноакцепторами (y). Характерной особенностью для всех сорбентов является значительное удерживание спиртов за счет образования водородных связей между атомами кислорода лиганда и гидроксильными группами сорбатов. Следует отметить, что Силипор 200, согласно данным таблицы 5.6, характеризуется большими значениями констант Роршнайдера.

Суммарная полярность сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и этилацетоацетатами, не превышает полярности исходных сорбентов, нанесение на поверхность SiO_2 малоната никеля приводит к ее увеличению. Такой эффект, по-видимому, обусловлен экранированием гидроксильных групп поверхности матрицы объемом привитой группы, вкладом функциональных групп малонового эфира и атома никеля в межмолекулярные взаимодействия.

Величины дифференциальной свободной мольной энергии адсорбции, представленные в таблице 5.7, наряду с приведенными выше константами Роршнайдера, позволяют провести оценку полярности сорбентов, как способности к различным видам межмолекулярных взаимодействий. Значения дифференциальной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G$) свидетельствуют об увеличении электроноакцепторных свойств в ряду: ацетилацетонат < этилацетоацетат < малонат никеля. При этом повышается способность к электростатическим взаимодействиям с соединениями, имеющими избыток электронной плотности: нитрометан, бутанон-2.

Таблица 5.7 – Дифференциальная мольная свободная энергия адсорбции (ΔG) веществ на полученных сорбентах, кДж/моль

Сорбент	$-\Delta G$, кДж/моль				
	бензол	бутанон-2	нитрометан	этанол	$-\text{CH}_2-$
Силохром С-120	3,75	11,72	10,05	10,12	0,65
Силохром + Ni(АА)	3,05	10,15	8,27	8,38	0,84
Силохром + Ni(АУЭ)	3,69	11,69	8,37	9,04	0,91
Силохром + Ni(МЭ)	3,71	12,36	10,98	11,89	0,95
Силипор 200	4,58	13,45	11,36	12,65	0,63
Силипор + Ni(АА)	4,08	11,58	11,29	10,15	0,85
Силипор + Ni(АУЭ)	4,45	12,31	11,03	11,09	0,91
Силипор + Ni(МЭ)	4,54	13,02	12,12	12,18	0,96

Модифицирование Силохрома С-120 и Силипора 200 хелатами никеля приводит к уменьшению полярности, особенно в случае ацетилацетонатов, за счет уменьшения способности сорбентов к образованию водородных связей (y) и к донорно-акцепторному взаимодействию (z) с молекулами сорбатов, что согласуется с данными по методу Роршнайдера. В целом, величины дифференциальной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G$) в ряду АА – АУЭ – МЭ для всех тестовых соединений возрастают. Наличие

электронодонорных атомов кислорода в сложноэфирных группировках увеличивают способность кремнеземов к образованию водородных связей с молекулами сорбатов. Вполне закономерно, что изменение полярности исходных материалов в меньшей мере сказывается на способности к проявлению дисперсионных взаимодействий $-\Delta G(-CH_2-)$, вклад которых в общую энергию сорбции является минимальным.

Термодинамические величины, представленные в таблице 5.8 и 5.9, позволяют оценить характер и силу межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат – сорбент и проследить влияние природы лиганда на термодинамические характеристики.

Средние значения величин парциальной мольной энтальпии растворения (ΔH) составляют 36-80 кДж/моль, что указывает на физическую адсорбцию тестовых соединений и отсутствие прочных химических связей (теплота хемосорбции, как правило, превышает 80 кДж/моль). Так, все сорбенты проявляют наибольшую склонность к взаимодействию с молекулами кетонов и спиртов посредством образования водородных связей и донорно-акцепторных взаимодействий. При этом максимальные величины ΔH и Q характерны для бутанона-2 и этанола на сорбентах со слоем малоната никеля. Значения термодинамических характеристик сорбции минимальны для нитрометана, что обусловлено наименьшим вкладом ориентационной составляющей по сравнению с другими видами межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 5.8 – Парциальная мольная энтальпия адсорбции (ΔH) тестовых соединений на полученных сорбентах, кДж/моль

Сорбент	ΔH , кДж/моль			
	бензол	бутанон-2	нитрометан	этанол
Силохром С-120	53,16	64,56	31,95	54,74
Силохром + Ni(АА)	46,05	59,32	28,66	48,97
Силохром + Ni(АУЭ)	48,58	61,13	29,58	49,88
Силохром + Ni(МЭ)	51,14	63,67	32,76	53,22
Силипор 200	46,78	71,13	36,84	62,67
Силипор + Ni(АА)	39,03	65,67	35,32	56,44
Силипор + Ni(АУЭ)	42,45	68,01	38,45	59,37
Силипор + Ni(МЭ)	45,17	70,12	41,87	61,09

Для хроматографических сорбентов со слоем хелатов никеля на основе Силипора 200 величины термодинамических характеристик несколько выше по сравнению с

Силохромом С-120, что связано с его большей площадью удельной поверхности и пористостью.

Таблица 5.9 - Изостерическая теплота адсорбции (Q , кДж/моль) тестовых соединений на полученных сорбентах

Сорбент	Q , кДж/моль			
	бензол	бутанон-2	нитрометан	этанол
Силохром С-120	6,83	9,06	5,31	7,03
Силохром + Ni(АА)	5,58	7,57	3,85	6,33
Силохром + Ni(АУЭ)	5,64	7,96	4,00	6,56
Силохром + Ni(МЭ)	5,98	8,15	5,56	6,75
Силипор 200	7,07	10,45	6,22	8,78
Силипор + Ni(АА)	6,04	8,28	5,48	6,89
Силипор + Ni(АУЭ)	6,58	9,87	6,10	7,47
Силипор + Ni(МЭ)	6,97	10,18	6,32	8,65

На рисунке 5.2 показаны возможные центры адсорбции кетонов на поверхности SiO_2 до и после модифицирования. Адсорбция на SiO_2 может происходить за счет водородного связывания адсорбата с гидроксильными группами поверхности (рис. 5.2 а), либо посредством донорно-акцепторного взаимодействия с атомами металла в поверхностном слое. В этом случае значения ΔH и ΔQ максимальны.

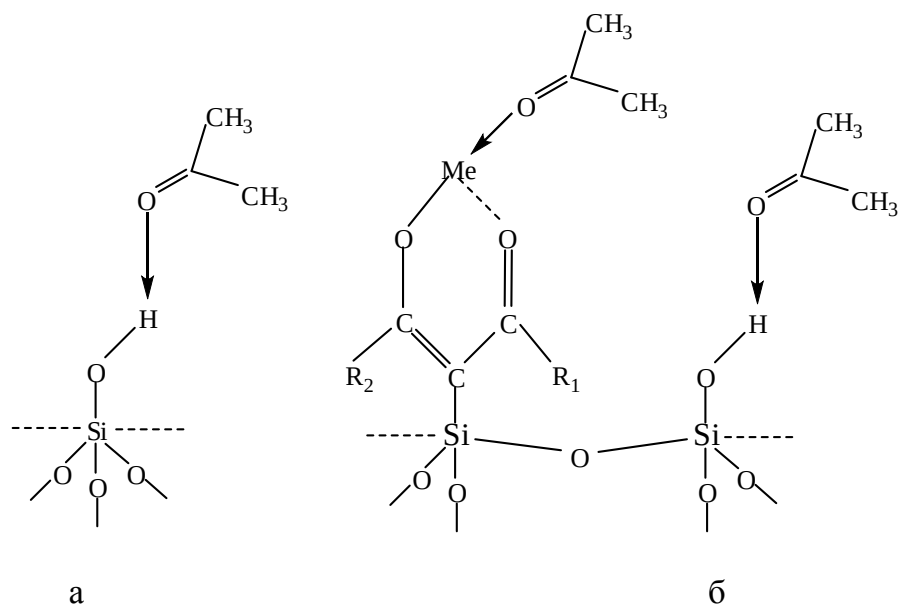


Рисунок 5.2 – Возможные центры адсорбции тестовых соединений на поверхности исходного SiO_2 (а) и модифицированного хелатами металлов (б)

Индексы удерживания Ковача и коэффициенты полярности Силохрома С-120 со слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов кобальта и меди, определенные с помощью констант Роршнайдера, представлены в таблице 5.10. Полученные данные свидетельствуют об увеличении суммарной полярности химически модифицированных сорбентов в ряду ацетилацетонаты – этилацетоацетаты – малонаты металлов в отношении всех тестовых соединений. При этом нанесение на кремнезем малонатов металлов приводит к наибольшему росту полярности. Сорбенты на основе ацетилацетоната кобальта и меди проявляют склонность к донорно-акцепторному (y, z) и ориентационному взаимодействиям (u). Увеличение количества атомов кислорода в сложноэфирных группировках при переходе к малонатам металлов приводит к росту полярности сорбентов по отношению к спиртам за счет образования водородных связей (y). Хелаты медь-ацетоуксусного и малонового эфиров склонны к сильному π -комплексобразованию с ароматическими соединениями, что подтверждается изменением, соответственно, коэффициента Роршнайдера от 0,80 для исходного Силохрома С-120 до 1,87 для этилацетоацетата и 1,98 для малоната. Наиболее сильные взаимодействия выявлены для малоната меди в отношении всех тестовых соединений. Следует отметить, что вклад в удерживание вносит не только природа лиганда, но и атомы металла, которые склонны к сильному донорно-акцепторному комплексобразованию.

Таблица 5.10 – Индексы удерживания Ковача (I), константы Роршнайдера (x, y, z, u) и суммарная полярность сорбентов, 150 °С

Сорбент	бензол		бутанон-2		нитрометан		этанол		$\Sigma (x, y, z, u)$
	I	x	I	z	I	u	I	y	
Силохром С-120	641	0,80	1013	5,37	860	5,02	862	5,66	16,85
Силохром + Co(AA)	711	1,50	1027	5,51	882	5,24	906	6,37	18,62
Силохром + Co(AУЭ)	719	1,58	1156	6,80	887	5,29	910	6,41	20,08
Силохром + Co(МЭ)	735	1,74	1268	7,92	890	5,32	1051	7,82	22,80
Силохром + Cu(AA)	757	1,96	1117	6,41	901	5,43	946	6,77	20,57
Силохром + Cu(AУЭ)	748	1,87	1126	6,50	927	5,69	1011	7,42	21,48
Силохром + Cu(МЭ)	759	1,98	1432	9,56	932	5,74	1068	7,99	25,27

В таблицах 5.11 – 5.12 представлены значения коэффициентов селективности исследуемых сорбентов с привитыми хелатами металлов по отношению к модельным

смесям n-алканов (C₆-C₉), аренов (бензол, толуол, ксилолы, мезитилен) и спиртов (C₁-C₃).

Таблица 5.11 – Коэффициенты селективности (α_R) тестовых соединений

Вещество	Силохром C-120	Силохром +Ni(AA)	Силохром +Ni(AУЭ)	Силохром +Ni(MЭ)	Силипор 200	Силипор +Ni(AA)	Силипор +Ni(AУЭ)	Силипор ++Ni(MЭ)
	Температура колонки 150 °C							
Гексан	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Гептан	1,46	1,67	1,66	1,73	1,72	1,57	1,68	1,39
Октан	1,49	1,62	1,71	1,66	1,64	1,78	1,67	1,45
Нонан	1,66	1,77	1,59	1,75	1,65	1,47	1,63	1,65
Метанол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Этанол	1,53	1,08	1,13	1,49	1,47	1,49	2,72	1,98
Пропанол	2,26	2,31	2,30	2,19	1,30	1,43	1,01	1,18
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	2,32	2,78	2,42	2,93	2,22	2,30	2,21	2,13
п-Ксилол	1,89	1,74	1,45	1,80	1,84	1,92	1,75	1,84
м-Ксилол	2,72	1,91	2,72	2,65	1,88	1,89	1,79	1,80
о-Ксилол	2,61	1,82	2,83	2,75	2,55	2,57	1,91	2,42
Мезитилен	1,72	1,50	1,69	1,49	1,88	1,65	1,69	1,65

Таблица 5.12 – Коэффициенты селективности (α_R) тестовых соединений

Вещество	Силохром C-120	Силохром +Co(AA)	Силохром +Co(AУЭ)	Силохром Co(MЭ)	Силохром +Cu(AA)	Силохром +Cu(AУЭ)	Силохром Cu(MЭ)
	Температура колонки 150 °C						
Гексан	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Гептан	1,46	1,45	1,18	2,10	1,17	1,34	1,84
Октан	1,49	1,78	1,85	1,52	1,73	1,46	1,46
Нонан	1,66	1,70	1,71	1,72	1,58	1,56	1,77
Метанол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Этанол	1,53	2,35	2,81	1,91	1,42	2,64	2,40
Пропанол	2,26	1,51	1,15	1,94	1,68	4,02	1,81
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	2,32	1,84	1,69	1,75	1,84	1,22	1,62
п-Ксилол	1,89	1,69	1,84	1,90	1,76	1,68	1,78
м-Ксилол	2,72	2,24	1,89	2,02	2,01	1,85	2,01
о-Ксилол	2,61	1,92	1,82	2,07	1,92	1,71	1,96
Мезитилен	1,72	1,45	1,58	1,62	1,42	2,71	1,58

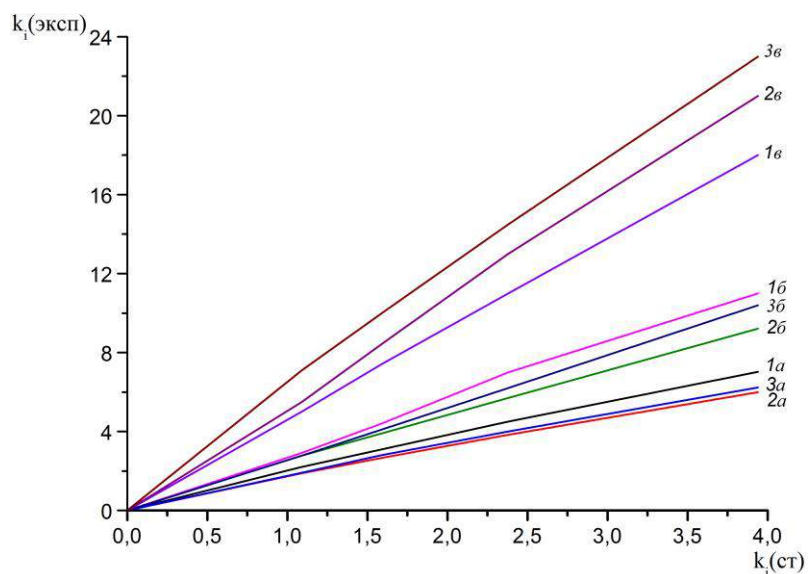
Полученные данные свидетельствуют об увеличении селективности разделения гомологических рядов в результате модифицирования. Так, для сорбентов со слоем ацетилацетоната и этилацетоацетата никеля увеличиваются интервалы элюирования

предельных углеводов и спиртов. Малонат никеля на Силохроме С-120 способен к селективному разделению смеси ароматических углеводов. На Силипоре 200 с ацетилацетонатом и малонатом никеля увеличивается селективность хроматографического разделения по отношению к н-алканам, лучшее разделение спиртов достигается на малонате и этилацетоацетате никеля, при этом разделение ксилолов сопоставимо с разделением на исходном кремнеземе. В ряду хелатов кобальта наибольшая селективность разделения н-алканов наблюдается для сорбента со слоем малоната, а спиртов – со слоем этилацетоацетата, при этом малонат кобальта на Силохроме С-120 не способен к селективному разделению этанола и пропанола.

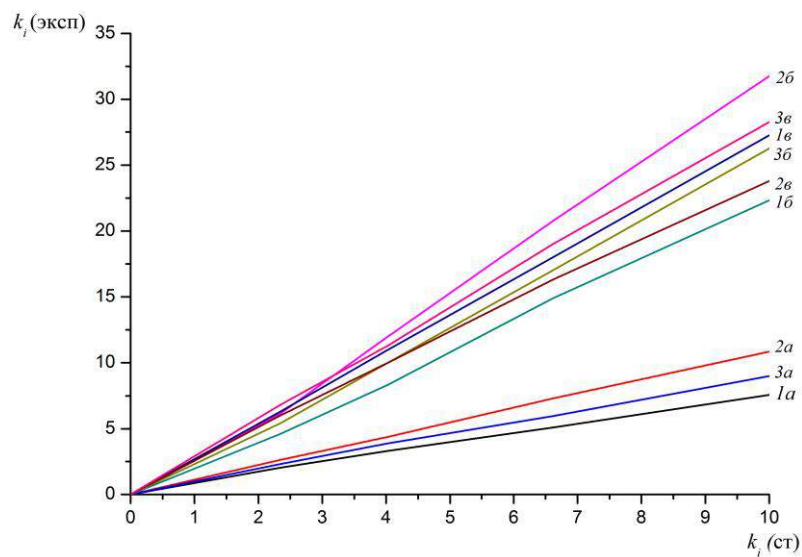
Сорбенты со слоем этилацетоацетатов и малонатов меди отличаются своей разделяющей способностью по отношению к гомологическим рядам н-алканов и спиртов в сравнении с Силохромом С-120. При этом все модифицированные материалы склонны к селективному разделению смесей ароматических углеводов.

Также оценку селективности синтезированных сорбентов по отношению к гомологическим рядам алканов, аренов и спиртов проводили на основании углов наклона линейных зависимостей коэффициента емкости колонки k_i (эксп) от такой же характеристики колонки относительно немодифицированных кремнезёмов, принятой в качестве стандартной k_i (ст) (рис. 5.3, 5.4). Наибольшая селективность хроматографического разделения между классами органических веществ достигается на колонках с максимальным расстоянием между корреляционными зависимостями коэффициентов емкости [165]. Сравнение угловых коэффициентов позволило сделать вывод, что наилучшей разделительной способностью по отношению к ароматическим углеводородам обладает Силохром С-120 со слоем ацетилацетоната никеля (рис. 5.3 а) и Силипор 200, модифицированный малонатом никеля (рис. 5.3 б).

По отношению к спиртам разделяющая способность сорбентов на основе Силохрома С-120 изменяется в ряду: малонат > этилацетоацетат > ацетилацетонат никеля. При этом на Силипоре 200 слои этилацетоацетатов никеля обладают наименьшей селективностью. Также следует отметить увеличение коэффициентов емкости н-алканов для сорбентов со слоем хелатов металлов по сравнению с исходными кремнеземами, что позволяет расширить возможности газохроматографического анализа.



а

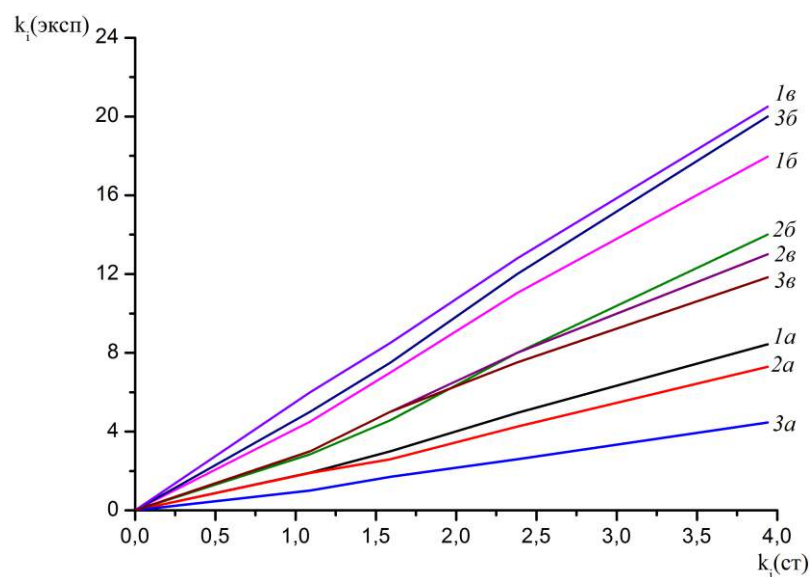


б

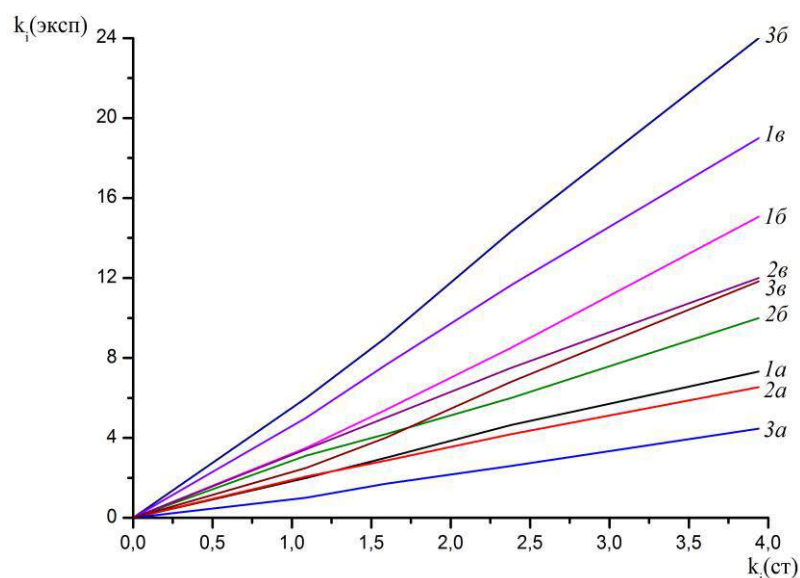
Рисунок 5.3 – Коэффициенты емкости алканов (а), аренов (б) и спиртов (в) на сорбентах с привитыми ацетилацетонатами (1), этилацетоацетатами (2), малонатами (3) никеля и немодифицированных Силохроме С-120 (а) и Силипоре 200 (б)

На рисунке 5.4 представлены корреляционные зависимости коэффициентов емкости гомологических рядов алканов, аренов спиртов для сорбентов со слоем хелатов кобальта и меди относительно Силохрома С-120. Полученные данные позволяют заключить, что наибольшую селективность разделения хелаты кобальта проявляют к спиртам и ароматическим углеводородам, в частности ацетилацетонаты и этилацетоацетаты. При этом также максимальная селективность разделения внутри

гомологического ряда алканов достигается на сорбентах, модифицированных хелатами кобальта.



а



б

Рисунок 5.4 – Коэффициенты емкости алканов (а), ароматических углеводородов (б) и спиртов (в) на сорбентах с привитыми ацетилацетонатами (1), этилацетоацетатами (2), малонатами (3) кобальта (а) и меди (б) и немодифицированном Силохроме С-120

Силохром С-120, модифицированный малонатом меди, характеризуется максимальными значениями коэффициентов емкости ароматических углеводородов, что позволяет селективно разделять различные ароматические углеводороды. Ацетилацетонат кобальта и этилацетоацетат и малонат меди склонны к разделению спиртов и алкилбензолов. При этом среди хелатов переходных металлов наилучшей способностью к селективному

разделению ароматических углеводородов обладают сорбенты с высокими значениями коэффициентов емкости колонки в ряду: малонаты > ацетилацетонаты > этилацетоацетаты меди.

5.2 Влияние природы металла в составе привитого слоя на хроматографические свойства химически модифицированных кремнеземов

На хроматографические свойства, полярность и селективность сорбентов оказывает влияние не только природа лиганда, но и природа металла, а также их взаимное влияние. В таблице 5.13 представлены индексы удерживания Ковача и их разница относительно немодифицированного Силохрома С-120, позволяющие оценить вклад природы переходного металла в удерживание тестовых соединений.

Таблица 5.13 – Индексы удерживания Ковача (I) и их разница относительно немодифицированного Силохрома С-120 (ΔI)

Сорбент	бензол		бутанон-2		нитрометан		этанол	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
Силохром С-120	641	-	1013	-	860	-	862	-
Силохром + Ni(АА)	611	-30	950	-63	830	-30	806	-56
Силохром + Co(АА)	711	70	1027	14	882	22	906	44
Силохром + Cu(АА)	757	116	1117	104	901	41	946	84
Силохром + Ni(АУЭ)	613	-28	969	-44	847	-13	861	-1
Силохром + Co(АУЭ)	719	78	1156	143	887	27	910	48
Силохром + Cu(АУЭ)	748	107	1126	113	927	67	1011	149
Силохром + Ni(МЭ)	639	-2	977	-36	880	20	893	31
Силохром + Co(МЭ)	735	94	1268	255	890	30	1051	189
Силохром + Cu(МЭ)	759	118	1432	419	932	72	1068	206

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении полярности модифицированных сорбентов относительно Силохрома С-120 в ряду $\text{Ni}^{\text{II}} < \text{Co}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}}$. Такой эффект может быть обусловлен электронным строением и свойствами ионов металлов, входящих в состав хелата, структурой образующихся комплексов. Сорбционная активность обусловлена электростатическим взаимодействием и внешнесферным комплексообразованием. Хелатные комплексы β -дикarbонильных

соединений с Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , как правило, характеризуются плоским расположением циклов с координационным числом 4. Следовательно, каждая молекула органического лиганда занимает в координационной сфере металла два вакантных места, в результате образуется энергетически нейтральная молекула. Межмолекулярные взаимодействия плоских хелатных комплексов в этом случае осуществляются за счет электростатических сил на близком расстоянии. Для ионов Cu^{II} не всегда можно различить плоско-квадратную и тетрагонально-искаженную октаэдрическую координацию. Причиной этого является эффект Яна-Теллера [166]: если основное электронное состояние хелата является вырожденным, то он будет претерпевать искажение, чтобы снять вырождение и понизить энергию. При этом β -дикарбонильные комплексы Cu^{II} с конфигурацией d^9 вытянуты или сжаты по оси. Для ионов меди с 17-электронной оболочкой характерна поляризуемость под действием молекул сорбатов, что приводит к росту ее акцепторной способности.

На удерживание органических соединений оказывает также взаимное влияние иона металла и привитого лиганда. Так, значения ΔI возрастают при переходе от ацетилацетонатов к малонатам переходных металлов. Для донорных молекул тестовых соединений такая закономерность объясняется увеличением в этом ряду кислотных центров Льюиса, способных вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с сорбатами. (табл. 5.14).

Таблица 5.14 - Содержание кислотных центров Льюиса и время удерживания нитрометана

Сорбент	q_{pKa} мкмоль/г	t'_R , мин
Силохром С-120	0,5	3,49
Силохром + Ni(AA)	1,4	3,63
Силохром + Co(AA)	3,3	3,71
Силохром + Cu(AA)	6,9	5,02
Силохром + Ni(МЭ)	1,9	4,33
Силохром + Co(МЭ)	4,1	4,41
Силохром + Cu(МЭ)	8,9	5,81

Константы Роршайдера, найденные относительно Карбопака В, также свидетельствуют об изменении полярности модифицированных хелатами сорбентов в

зависимости от типа металла в структуре привитого комплекса (табл. 5.15). Привитые слои на поверхности Силохрома С-120 с ионами меди характеризуются максимальными значениями факторов полярности Роршнайдера, причем малонат меди на кремнеземе способен к сильному донорно- и протонно-акцепторному (z , u), π -комплексобразованию (x) и образованию водородных связей (y). По сравнению с исходным силикагелем, фактор полярности, отвечающий за π - π -взаимодействия (x), для малоната меди увеличивается от 0,80 до 1,98. Малонат кобальта, подобно меди, склонен к взаимодействию с электронодонорными группами (y). Среди этилацетоацетатов металлов при переходе от иона никеля к иону меди увеличивается вклад в суммарную полярность π -комплексобразования. Для этилацетоацетата кобальта отмечено более сильное удерживание бутанона-2 и нитрометана. Медь-ацетоуксусный эфир на поверхности Силохрома С-120 характеризуется способностью к образованию водородных связей с молекулами спиртов. Химическое модифицирование поверхности ацетилацетонатами переходных металлов приводит к незначительному увеличению суммарной полярности по сравнению с другими рассматриваемыми хелатами, за исключением ацетилацетоната никеля, который вызывает уменьшение полярности модифицированного Силохрома С-120.

Таблица 5.15 – Константы Роршнайдера (x , y , z , u) и суммарная полярность сорбентов, 150 °С

Сорбент	бензол	бутанон-2	нитрометан	этанол	$\Sigma_{(x, y, z, u)}$
	x	z	u	y	
Силохром С-120	0,80	5,37	5,02	5,66	16,85
Силохром + Ni(АА)	0,50	4,74	4,72	5,10	15,06
Силохром + Co(АА)	1,50	5,51	5,24	6,50	18,62
Силохром + Cu(АА)	1,96	6,41	5,43	6,90	20,57
Силохром + Ni(АУЭ)	0,52	4,93	4,89	5,65	15,99
Силохром + Co(АУЭ)	1,58	6,80	5,29	6,54	20,08
Силохром + Cu(АУЭ)	1,87	6,50	5,69	7,55	21,48
Силохром + Ni(МЭ)	0,78	5,01	5,22	5,97	16,98
Силохром + Co(МЭ)	1,74	7,92	5,32	7,95	22,80
Силохром + Cu(МЭ)	1,98	9,56	5,32	7,99	25,27

Наибольший вклад в полярность вносит π -комплексобразование (х) ароматических систем с ацетилацетонатом меди и кобальта, ориентационное и донорно-акцепторное взаимодействия (z, u). Следует отметить, что привитые слои с центральным атомом никеля приводят к снижению полярности по отношению ко всем тестовым веществам.

Расчет дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции, представленной в таблице 5.16, показал, что значения ΔG закономерно изменяются при переходе от одного металла и лиганда к другим. Полученные данные свидетельствуют об увеличении электроноакцепторных свойств в ряду: $\text{Ni}^{\text{II}} < \text{Co}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}}$. Следует отметить, что для сорбентов со слоем малонатов металлов характерны наибольшие значения величины ΔG всех тестовых соединений и способность к электростатическим взаимодействиям с электронодонорными молекулами. Нанесение хелатов никеля приводит к незначительному уменьшению мольной энергии адсорбции, в то время как, хелаты кобальта и меди повышают полярность исследуемых материалов, при этом для этих сорбентов характерно увеличение ΔG бутанона-2 и нитрометана, что говорит о значительном вкладе ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий.

Таблица 5.16 – Дифференциальная мольная свободная энергия адсорбции (ΔG) веществ на полученных сорбентах, кДж/моль

Сорбент	- ΔG , кДж/моль				
	бензол	бутанон-2	нитрометан	этанол	-CH ₂ -
Силохром С-120	3,75	11,72	10,05	10,12	0,65
Силохром + Ni(АА)	3,05	10,15	8,27	8,38	0,84
Силохром + Co(АА)	4,04	11,89	10,35	10,07	0,88
Силохром + Cu(АА)	4,97	12,23	11,12	10,44	0,91
Силохром + Ni(АУЭ)	3,69	11,69	8,37	9,04	0,91
Силохром + Co(АУЭ)	4,21	13,18	10,52	10,28	0,95
Силохром + Cu(АУЭ)	5,02	13,07	11,48	11,44	0,97
Силохром + Ni(МЭ)	4,54	12,36	10,98	9,89	0,95
Силохром + Co(МЭ)	4,88	14,22	11,64	11,57	0,96
Силохром + Cu(МЭ)	5,27	16,11	12,54	11,63	0,98

Энергия адсорбции этанола возрастает при переходе от хелатов никеля к меди, причем материалы с ионами меди, а именно малонаты и этилацетоацетаты за счет

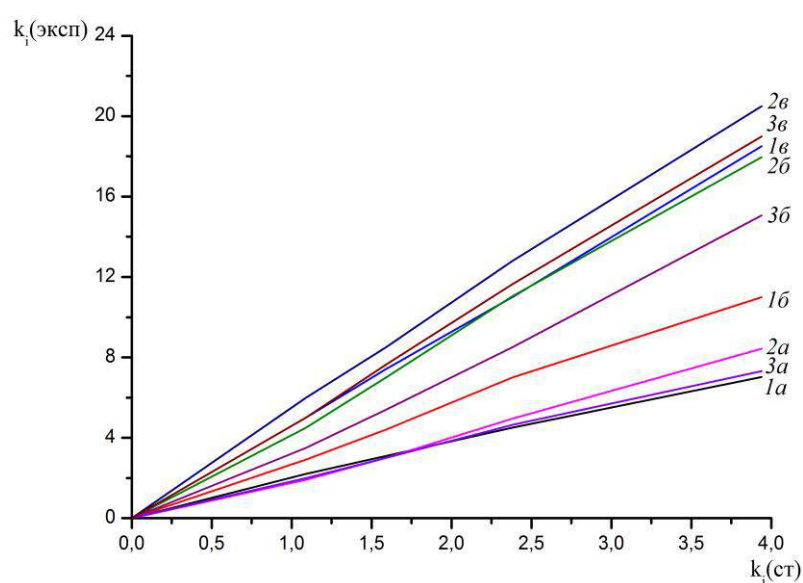
донорных свойств атомов кислорода, образуют прочные водородные связи. Природа металла не оказывает существенного влияния на вклад в энергию адсорбции дисперсионных взаимодействий $-\Delta G(-CH_2-)$. Термодинамические величины, представленные в таблице 5.17, позволили оценить силу взаимодействий в системе сорбат-сорбент в зависимости от природы металла и взаимного влияния природы лиганда и металла в составе поверхностно-привитого слоя. Величины энтальпии адсорбции для всех сорбентов изменяются в интервале от 36 до 80 кДж/моль, что говорит о физической адсорбции тестовых соединений на поверхности сорбентов. Максимальные величины термодинамических параметров удерживания характерны для кетонов, спиртов и аренов. При этом минимальные значения ΔH и ΔQ характеризуют ориентационные взаимодействия с нитрометаном.

Таблица 5.17 – Парциальная мольная энтальпия адсорбции (ΔH , кДж/моль) и изостерическая теплота адсорбции (Q , кДж/моль) тестовых соединений на полученных сорбентах

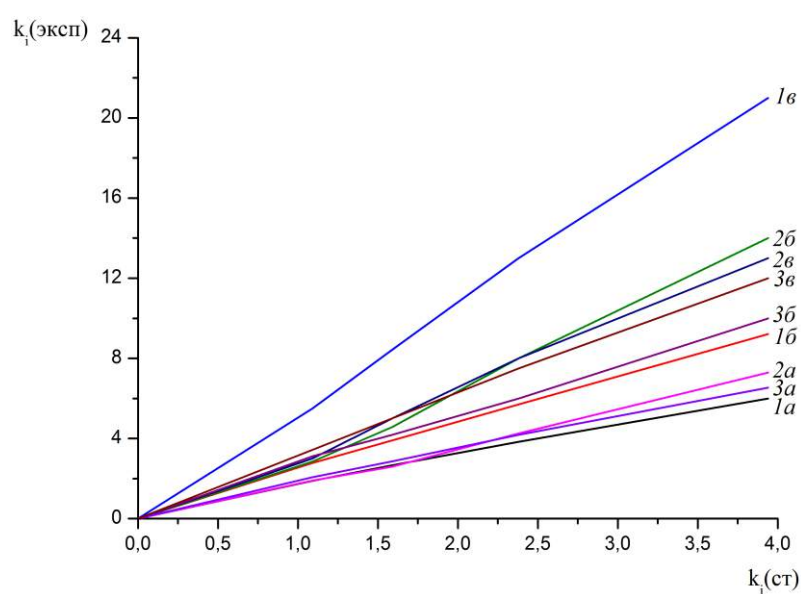
Сорбент	бензол		бутанон-2		нитрометан		этанол	
	ΔH	Q	ΔH	Q	ΔH	Q	ΔH	Q
Силохром С-120	53,16	6,83	64,56	9,06	31,95	5,31	54,74	7,03
Силохром + Ni(AA)	46,05	5,58	59,32	7,57	28,66	3,85	48,97	6,33
Силохром + Co(AA)	47,12	7,08	63,44	9,44	33,15	5,41	53,23	8,09
Силохром + Cu(AA)	49,03	7,36	67,17	9,88	34,12	6,21	55,68	8,91
Силохром + Ni(AУЭ)	48,58	5,64	61,13	7,96	29,58	4,00	49,88	6,56
Силохром + Co(AУЭ)	49,85	7,15	64,21	9,67	34,21	5,98	54,41	8,27
Силохром + Cu(AУЭ)	51,27	7,83	72,48	10,05	35,22	6,44	56,03	9,14
Силохром + Ni(МЭ)	51,14	5,98	63,67	8,15	32,76	5,56	53,22	6,75
Силохром + Co(МЭ)	52,71	7,74	71, 18	9,91	35,84	6,76	55,97	9,27
Силохром + Cu(МЭ)	53,11	8,02	73,91	11,37	37,18	8,27	58,08	10,22

Согласно данным по коэффициентам селективности (α_R), представленным в таблицах 5.11, 5.12, ацетилацетонаты кобальта и меди способны селективно разделять смеси алифатических углеводородов. Также применение ацетилацетоната кобальта целесообразно для разделения смесей спиртов. Ацетилацетонат никеля на Силохроме С-120 применим для селективного разделения алкилбензолов, этилацетоацетаты металлов могут быть использованы для разделения алканов и аренов. Этилацетоацетат кобальта и

никеля применим для разделения спиртов. Силохром С-120 с привитыми ацетилацетонатами меди пригоден для разделения ароматических углеводородов. Корреляционные зависимости коэффициентов емкости гомологических рядов алифатических, ароматических углеводородов и спиртов для сорбентов со слоем хелатов никеля, кобальта и меди относительно Силохрома С-120, представленные на рисунке 5.5 (а-в), хорошо согласуются с данными таблиц 5.11, 5.12. С увеличением коэффициентов емкости колонки, возрастает и селективность разделения гомологов того или иного класса. Так, использование ацетилацетонатов кобальта и меди предпочтительно для разделения смесей спиртов (5.5 а).



а



б

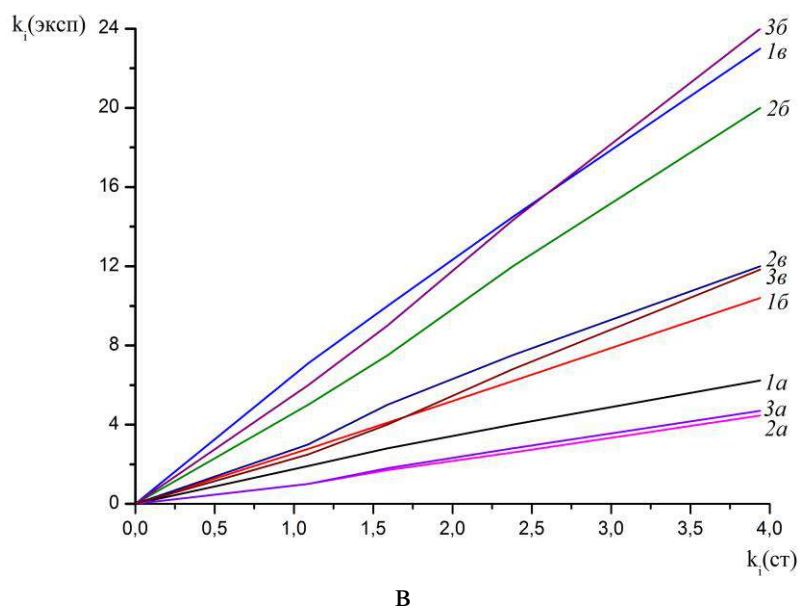


Рисунок 5.5 – Коэффициенты емкости алканов (а), аренов (б) и спиртов (в) на сорбентах с привитыми ацетилацетонатами (а), этилацетоацетатами (б), малонатами (в) никеля (1), кобальта (2) и меди (3) и немодифицированном Силохроме

Селективное разделение алкилбензолов характерно для всех ацетилацетонатов. Никель-ацетоуксусный эфир на поверхности Силохрома С-120 склонен к разделению спиртов, однако не проявляет селективности к алканам (рис. 5.5 б). При этом для разделения аренов целесообразно применять этилацетоацетат кобальта. В отличие от малонатов меди и кобальта, используемых для селективного разделения аренов, малонат никеля хорошо разделяет алифатические углеводороды и спирты (рис. 5.5 в). Для группового анализа смесей алканов, аренов и спиртов наиболее эффективны Силохром С-120 с привитыми малонатами никеля, ацетилацетонатами, малонатами кобальта и меди, а также Силипор 200, модифицированный Ni(АУЭ).

Выводы к главе 5

1. Химическое модифицирование поверхности кремнезёмов комплексами металлов обуславливает существенное изменение их хроматографических свойств. Варьирование природы лиганда в составе привитого слоя, а также распределение электронной плотности в структуре комплекса приводит к росту параметров удерживания и увеличению полярности сорбентов по отношению к тестовым соединениям в ряду: ацетилацетонаты < этилацетоацетаты < малонаты металлов.

2. На параметры хроматографического удерживания, полярность и селективность исследуемых материалов оказывает влияние природа носителя. Сорбенты на основе Силипора 200 характеризуются большими значениями индексов Ковача и коэффициентов Роршнайдера по сравнению с Силохромом С-120, что связано с текстурными характеристиками поверхности: большей площадью удельной поверхности и пористостью.

3. Хроматографические исследования сорбентов позволили заключить, что при одинаковой природе лигандов в составе поверхностно-привитого слоя, способность к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий зависит электронного строения и свойств ионов металлов, а также структуры комплекса. В ряду $\text{Ni}^{\text{II}} < \text{Co}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}}$ возрастает адсорбционная способность хелатсодержащих сорбентов по отношению к тестовым электронодонорным соединениям.

4. На параметры удерживания сорбентов с поверхностно-привитым слоем оказывает взаимное влияние природы металла и лиганда. Так, при переходе от ионов никеля к ионам меди и от ацетилацетона к малоновому эфиру в структуре комплекса, наблюдается увеличение хроматографических параметров удерживания и термодинамических характеристик сорбции, силы межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбент. Среди исследованных хелатов максимальной способностью взаимодействовать с сорбатами различного типа обладают этилацетоацетат и малонат меди.

5. Согласно полученным данным по коэффициентам селективности и емкости сорбентов, синтезированные материалы могут применяться для разделения различных классов органических соединений в зависимости от типа конкретной аналитической задачи.

ГЛАВА 6 ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

Адсорбционные свойства газохроматографических сорбентов с привитым слоем хелатов переходных металлов, обусловленные наличием кислотно-основных центров на поверхности, высокой хроматографической полярностью, термической стабильностью, развитой поверхностью и пористостью, определяют возможности их использования в хроматографической практике в качестве насадочных колонок, а также концентраторов для проведения сорбционного концентрирования и твердофазной экстракции микропримесей органических веществ.

6.1 Использование химически модифицированных кремнеземов в газовой хроматографии для разделения смесей органических соединений

Газовая хроматография является основным методом разделения сложных органических смесей разного химического состава. С помощью хроматографического анализа решается большинство задач, связанных с контролем качества продукции различных отраслей производства, эколого-аналитическим контролем, при этом в промышленных анализах, наряду с капиллярными колонками, в настоящее время достаточно часто используются насадочные колонки.

Синтезированные сорбенты с поверхностно-привитыми хелатами переходных металлов апробировались для разделения смесей различных органических соединений, значительная часть которых относится к загрязнителям окружающей среды и является токсичными.

Самыми распространенными загрязнителями воды и атмосферного воздуха являются углеводороды, которые способны путем фотохимических реакций образовывать более токсичные вещества. Источниками выбросов углеводородов являются технологические установки и очистные резервуары предприятий нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также выхлопные трубы. Для газохроматографического определения углеводородов различного строения необходимы их селективное разделение и надежная идентификация. Для этого целесообразно использовать сорбенты, обладающие высокой полярностью и селективностью по отношению к определяемому веществу. Химическое

модифицирование кремнезёмов хелатами металлов позволяет существенно изменять полярность и селективность сорбентов, а также расширить аналитические возможности использования хроматографических материалов в решении многочисленных задач газохроматографического разделения, в том числе в области химико-экологического контроля объектов окружающей среды.

Например, разделение смеси легких предельных и непредельных углеводородов состава $C_1 - C_4$ на сорбентах с привитым слоем хелатов металлов приводит к увеличению времени анализа и позволяет добиться более селективного разделения по сравнению с немодифицированными силикагелями, что связано с ростом силы дисперсионных взаимодействий и увеличением полярности кремнезёмов (рис. 6.1).

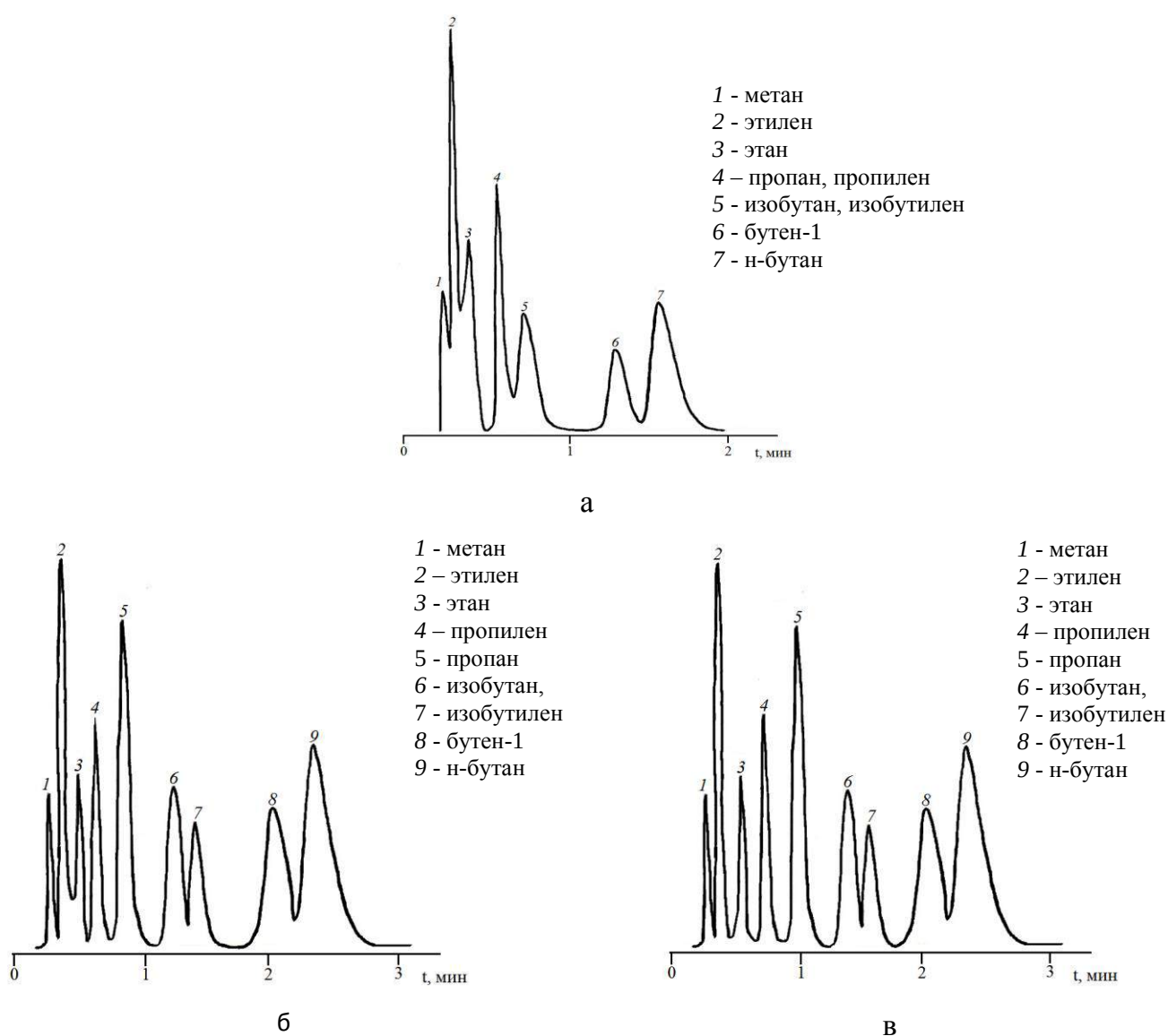


Рисунок 6.1 – Хроматограммы смеси углеводородов на насадочных колонках, заполненных исходным Силохромом С-120 (а), модифицированным малонатом меди (б) и этилацетоацетатом кобальта (в) в режиме программирования температуры от 40 до 80 °С

Наилучшее разделение смеси легких углеводородов достигается на силикагеле со слоем этилацетоацетата кобальта и малоната меди. Компоненты смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов элюируются из хроматографической колонки в порядке роста их температур конденсации. Следует отметить, что вклад в удерживание алкенов вносят дисперсионные взаимодействия, а также взаимодействия π -электронов кратной связи с активными центрами привитого слоя хелатов металлов. Благодаря этому на химически модифицированных кремнеземах удастся разделить пропан и пропилен, изобутан и изобутилен.

Наличие активных центров на поверхности исследуемых сорбентов, взаимное влияние природы металла и лиганда в структуре нанесенного комплекса создают возможность различных специфических взаимодействий. При этом в ряде случаев возможно разделение многокомпонентных смесей, которые в обычной практике газохроматографического анализа трудноразделимы.

ПАУ и алкилзамещенные бензолы широко используются в промышленности. Возможность их попадания в объекты окружающей среды и пищевые продукты обуславливает необходимость мониторинга данных токсикантов. При этом, несмотря на наличие большого числа сорбентов, НЖФ, различных типов аналитических колонок, применяемых в газохроматографическом анализе, разработка новых материалов для решения разнообразных задач по разделению и определению ПАУ является актуальной.

На исходных кремнеземах в режиме программирования температуры от 150 до 250 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) наблюдается перекрывание хроматографических пиков (рис. 6.2) алкилзамещенных бензолов (ксилолы, этилбензол и декалин, нафталин и дурол, мезитилен и псевдокумол) и некоторых ПАУ (аценафтен и дифенил, антрацен и фенантрен), имеющих близкие параметры удерживания [167].

Хелатсодержащие силикагели характеризуются увеличением времени удерживания аренов, что связано с ростом полярности сорбентов и π - π – взаимодействия в результате модифицирования. Однако химическая природа каждого комплекса предопределяет индивидуальный характер поведения по отношению к тому или иному веществу.

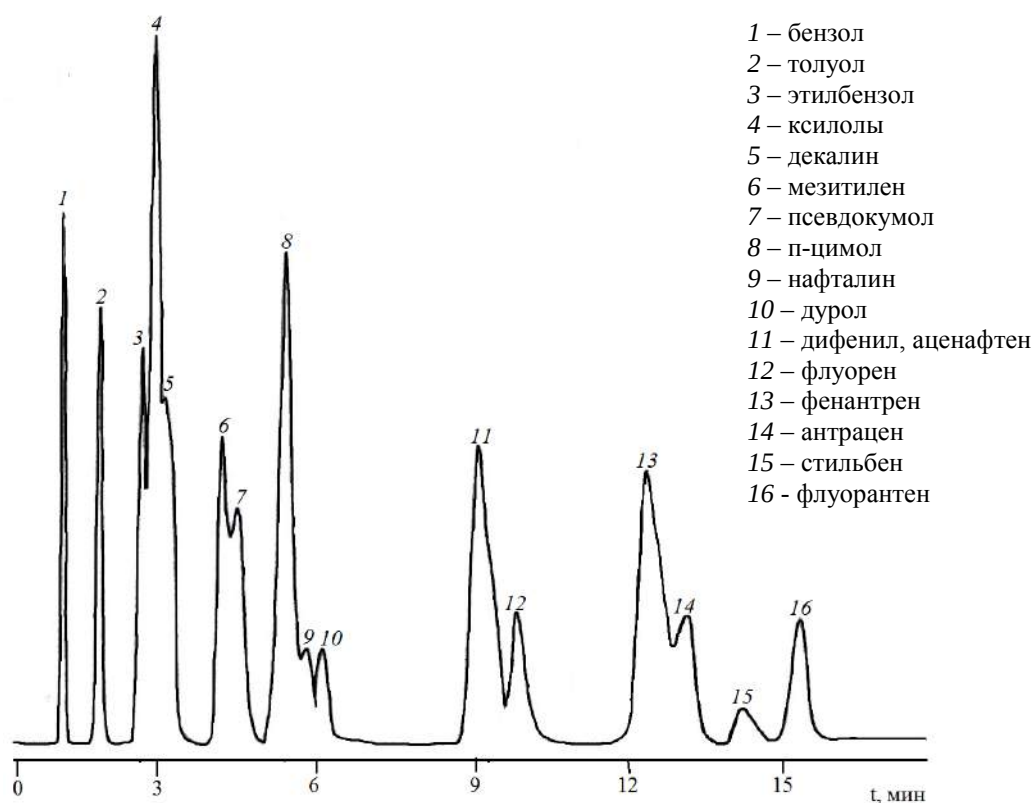


Рисунок 6.2 – Хроматограмма смеси алкилзамещенных и полиароматических углеводородов на насадочной колонке, заполненной Силохромом С-120, в режиме программирования температуры от 150 до 250 °С (скорость нагрева 10 °С/мин)

Общей закономерностью для всех модифицированных сорбентов по сравнению с исходными кремнеземами является более сильное удерживание алкилбензолов и ПАУ. Так, применение Силохрома с привитым слоем ацетилацетоната кобальта позволяет разделить компоненты анализируемой смеси: п-ксилол и о-, м-ксилолы, дифенил и аценафтен, мезитилен и псевдокумол, нафталин и дурол (рис. 6.3). Также увеличивается селективность разделения по отношению к таким высококипящим веществам, как фенантрен, антрацен, флуорен. При этом улучшается симметричность хроматографических пиков.

Использование сорбентов на основе Силипора 200 для разделения ароматических углеводородов также приводит к общему увеличению селективности по отношению ко всем компонентам сложной смеси. Однако не удастся разделить изомерные ксилолы и добиться полного разделения фенантрена, антрацена и стильбена. Хроматограмма смеси аренов, полученная в режиме программирования температуры, с использованием Силипора со слоем ацетилацетоната кобальта представлена на рисунке 6.4.

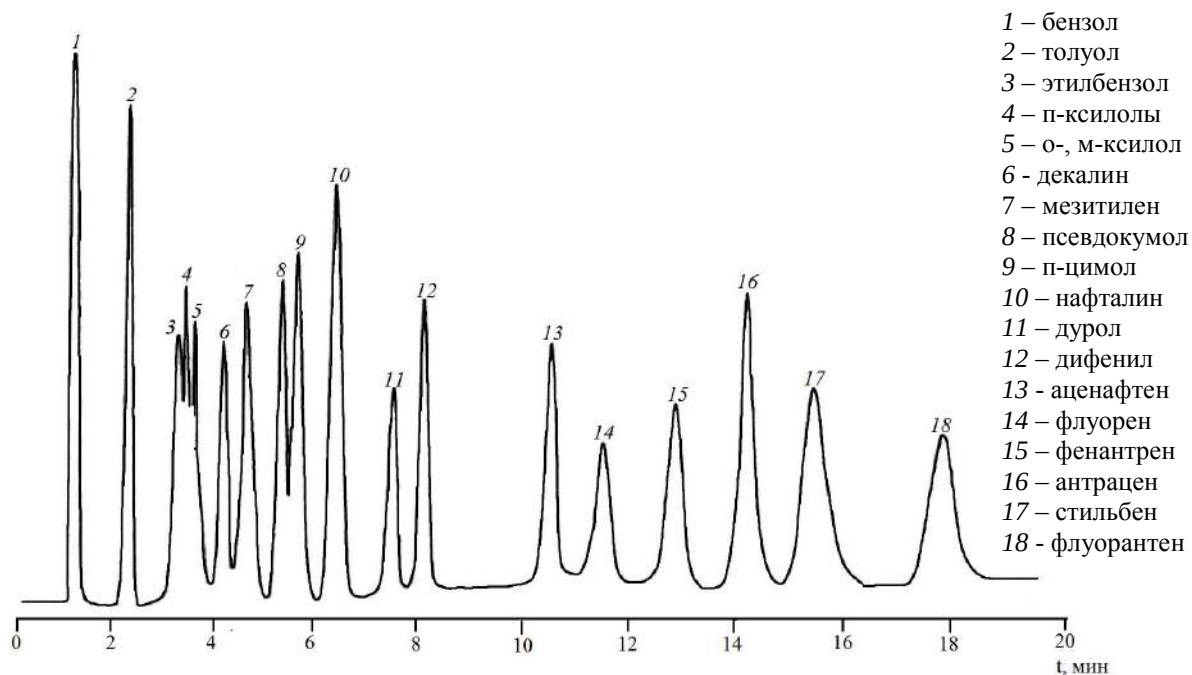


Рисунок 6.3 – Хроматограмма смеси алкилзамещенных и полиароматических углеводородов на насадочной колонке, заполненной Силохромом С-120 с привитым слоем ацетилацетоната кобальта, в режиме программирования температуры от 150 до 250 °С (скорость нагрева 10 °С/мин)

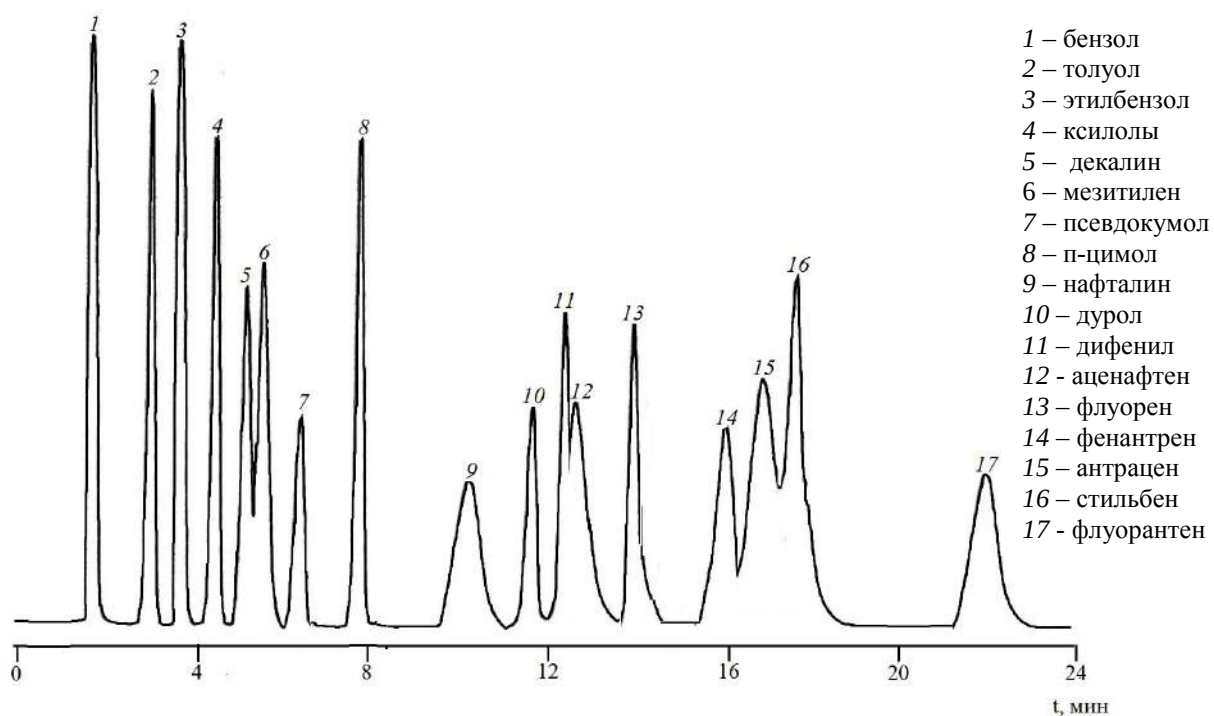


Рисунок 6.4 – Хроматограмма смеси алкилзамещенных и полиароматических углеводородов на насадочной колонке, заполненной Силипором 200 с привитым слоем ацетилацетоната кобальта, в режиме программирования температуры от 150 до 250 °С (скорость нагрева 10 °С/мин)

Исследуемые сорбенты применяли также для разделения различных смесей полярных органических соединений. Целенаправленное изменение хроматографической полярности модифицированных хелатами металлов силикагелей, повышение их чувствительности по отношению к карбонильным соединениям позволяет провести селективное разделение смеси кетонов (рис.6.5).

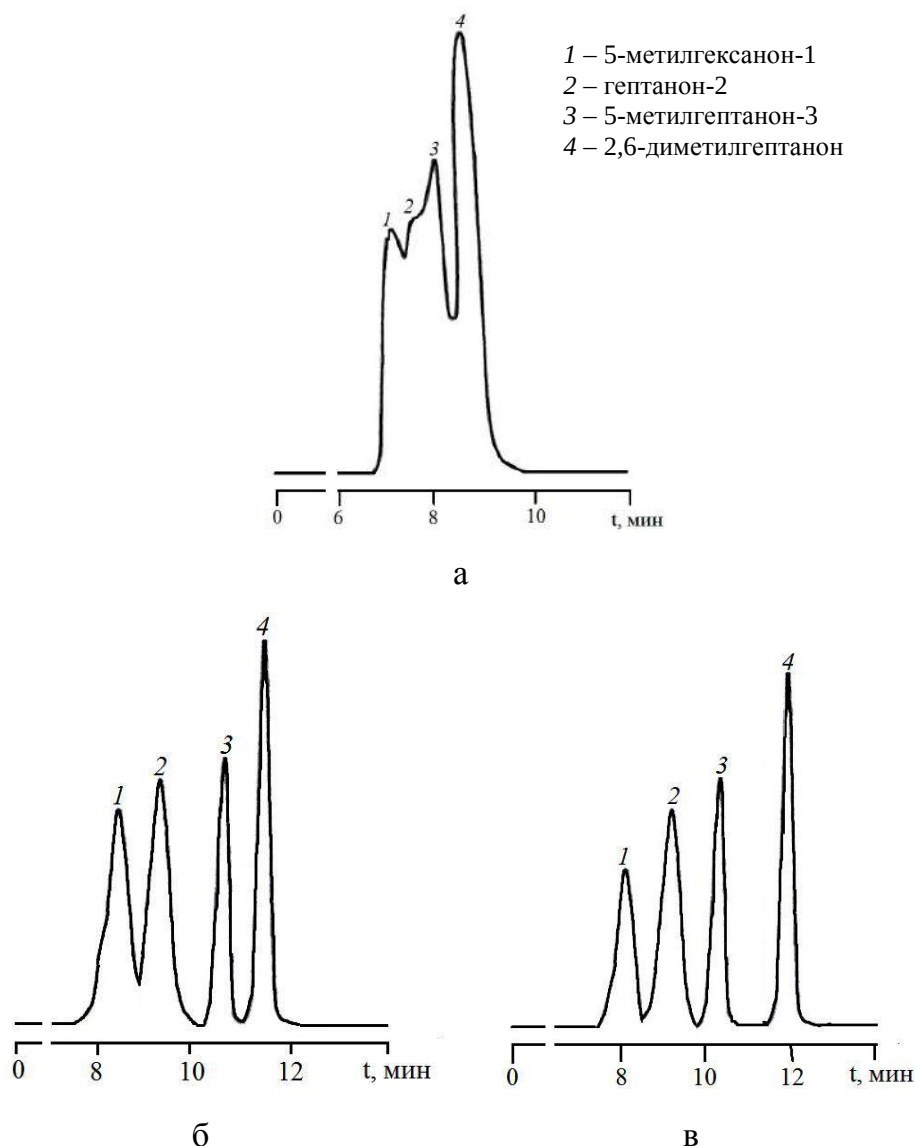


Рисунок 6.5 – Хроматограмма смеси кетонов на насадочных колонках, заполненных исходным (а) и модифицированным Силохромом С-120 с привитыми этилацетоацетатами никеля (б) и малонатами (в) меди в режиме программирования температуры от 130 до 220 °С (скорость нагрева 10 °С/мин)

Удерживание кетонов осуществляется преимущественно за счет донорно-акцепторного взаимодействия и способности к образованию водородной связи с сорбентом. При этом наилучшей разделительной способностью обладает Силохром С-120 с привитым слоем

этилацетоацетата никеля и малоната меди. Использование Силипора 200 и сорбентов на его основе менее предпочтительно для разделения смесей полярных кислородсодержащих органических соединений ввиду более длительного их удерживания и высокой полярности.

На рисунке 6.6 представлены хроматограммы разделения смеси предельных одноатомных спиртов нормального и изомерного строения.

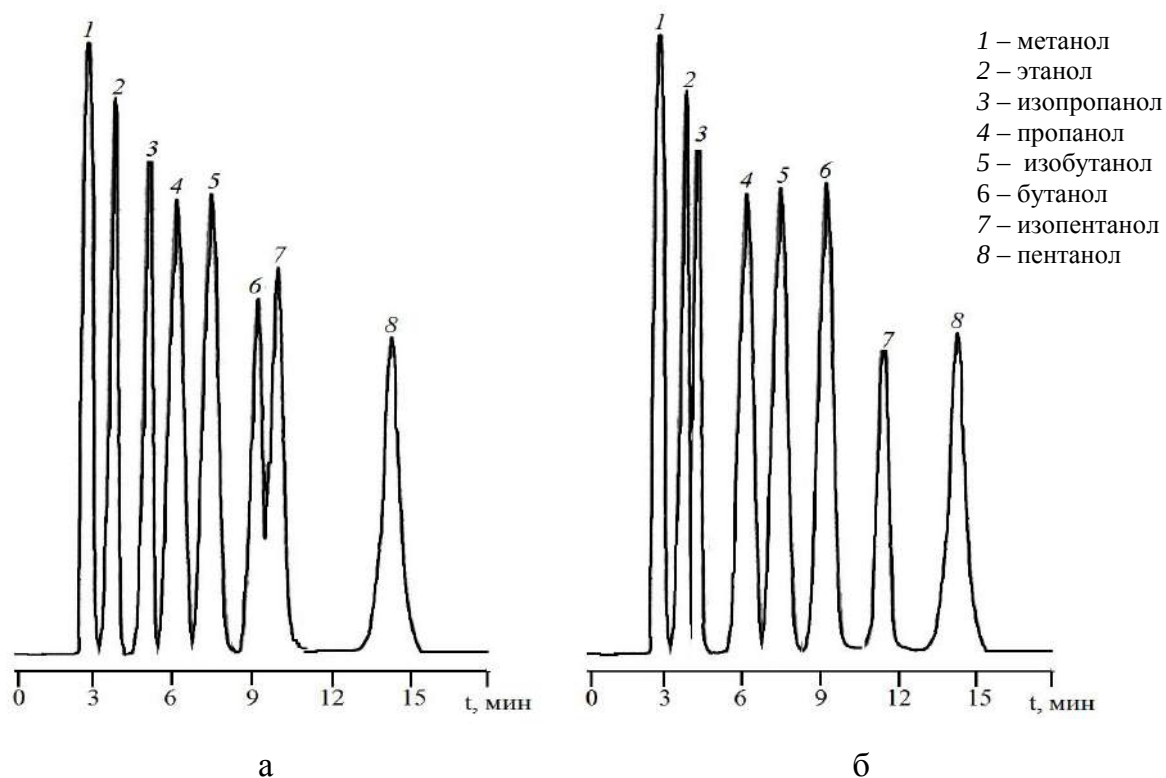


Рисунок 6.6 – Хроматограмма смеси предельных одноатомных спиртов на насадочных колонках, заполненных Силохромом С-120 с привитыми малонатами никеля (а) и этилацетоацетатами меди (б) в режиме программирования температуры от 100 до 200 °С (скорость нагрева 10 °С/мин)

Как мы видим, применение сорбентов со слоями малоната никеля и этилацетоацетата меди в режиме программирования температуры позволяет достаточно селективно разделить смеси предельных гомологических и изомерных одноатомных спиртов различного строения за счет возможного образования водородной связи с поверхностью полученных хроматографических материалов.

6.2 Применение хелатсодержащих сорбентов для сорбционного концентрирования летучих органических веществ из водных растворов

Для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных растворов методом динамической газовой экстракции использовали сорбенты на основе Силохрома С-120, обладающие, наряду с развитой поверхностью, значительным количеством активных центров, что и определяет их сорбционную емкость.

Определение оптимальных условий динамической газовой экстракции проводили путем варьирования скорости газа-экстрагента – гелия от 15 до 45 см³/мин. Для этого на сорбенте с привитым слоем ацетилацетоната никеля были исследованы зависимости объемов удерживания метанола и ацетона с концентрацией 20 мг/дм³ от расхода газа-экстрагента (рис. 6.7).

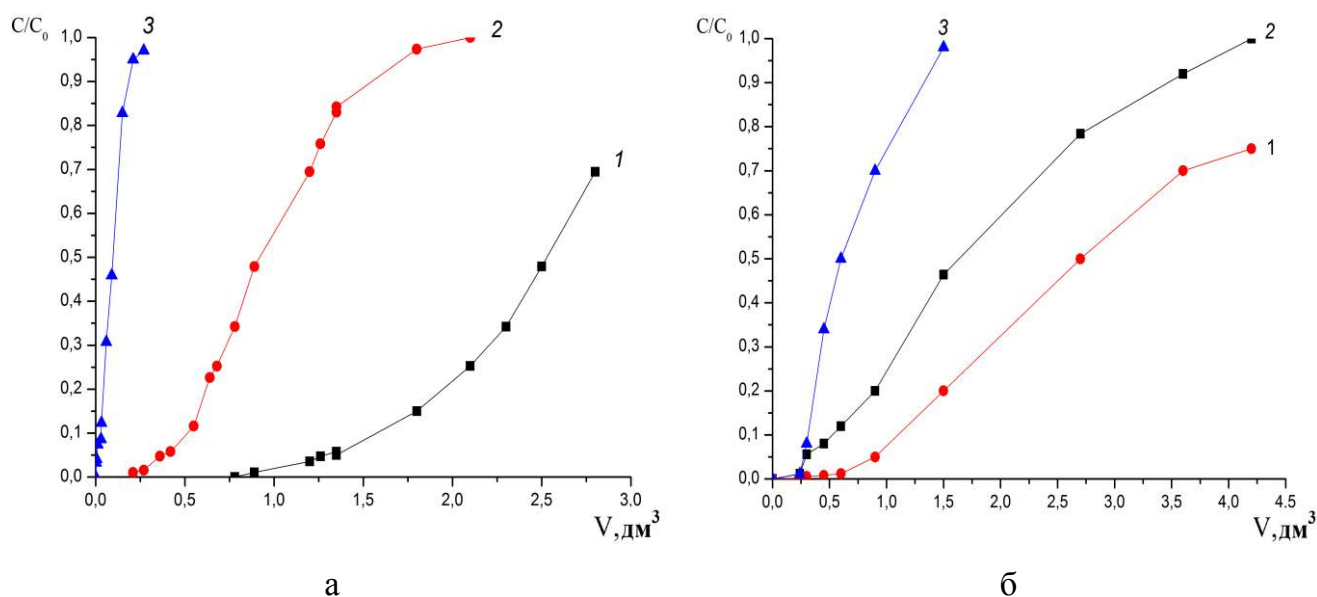


Рисунок 6.7 – Выходные кривые удерживания метанола (а) и ацетона (б) на $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA})$ при различных скоростях газа-экстрагента – гелия: 1 – 15 см³/мин, 2 – 30 см³/мин, 3 – 45 см³/мин (масса сорбента 100 мг)

Полученные результаты показали, что увеличение скорости газа-экстрагента до 45 см³/мин приводит к значительному уменьшению объемов удерживания метанола и ацетона. В тоже время, снижение скорости до 15 см³/мин приводит к увеличению времени газовой экстракции и значительному расходу газа-экстрагента. Согласно полученным экспериментальным данным, оптимальной скоростью для экспрессного сорбционного концентрирования ЛОС из водных растворов следует считать 30 см³/мин.

Для оценки влияния природы комплекса на эффективность концентрирования исследованы Силохромы с привитыми ацетилацетонатами Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} и этилацетоацетатом и малонатом никеля.

На рисунке 6.8 представлены выходные кривые удерживания гексана и толуола на Силохроме С-120, модифицированном ацетилацетонатами Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} .

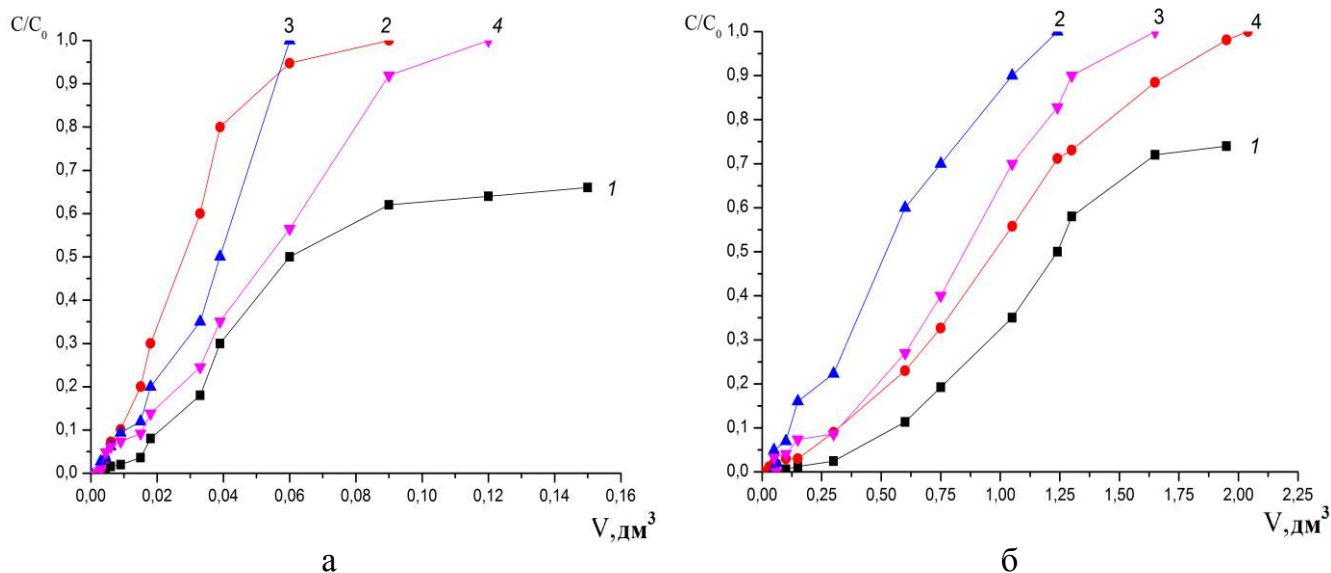


Рисунок 6.8 – Выходные кривые удерживания гексана (а) и толуола (б) на исходном Силохроме С-120 (1) и модифицированном ацетилацетонатом никеля (2), кобальта (3) и меди (4) ($C_0 = 20 \text{ мг/дм}^3$, $F(\text{He}) = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$, $t_{\text{экстр}} = 1\text{-}60 \text{ мин}$)

Согласно полученным данным по удерживанию анализируемых веществ, применение Силохрома С-120 ограничено для газовой экстракции, поскольку степень извлечения сконцентрированных компонентов методом термодесорбции не превышает 70 %, что обусловлено большой удельной поверхностью и затруднением десорбции из мелких пор. Модифицирование поверхности сорбента позволяет уменьшить параметры удерживания анализируемых веществ, увеличить степень извлечения сорбатов до 100 % и использовать полученные материалы для экспрессного сорбционного концентрирования. Отмечено, что с ростом дисперсионного и π - π – взаимодействия в ряду $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA})$ возрастают параметры удерживания гексана и толуола.

Сорбция полярных метанола и ацетона на сорбентах со слоем ацетилацетонатов металлов также приводит к уменьшению параметров их удерживания по сравнению с Силохромом С-120 (рис. 6.9). Значительные объемы удерживания исследуемых аналитов отмечены для силикагеля с привитыми ацетилацетонатами кобальта и меди.

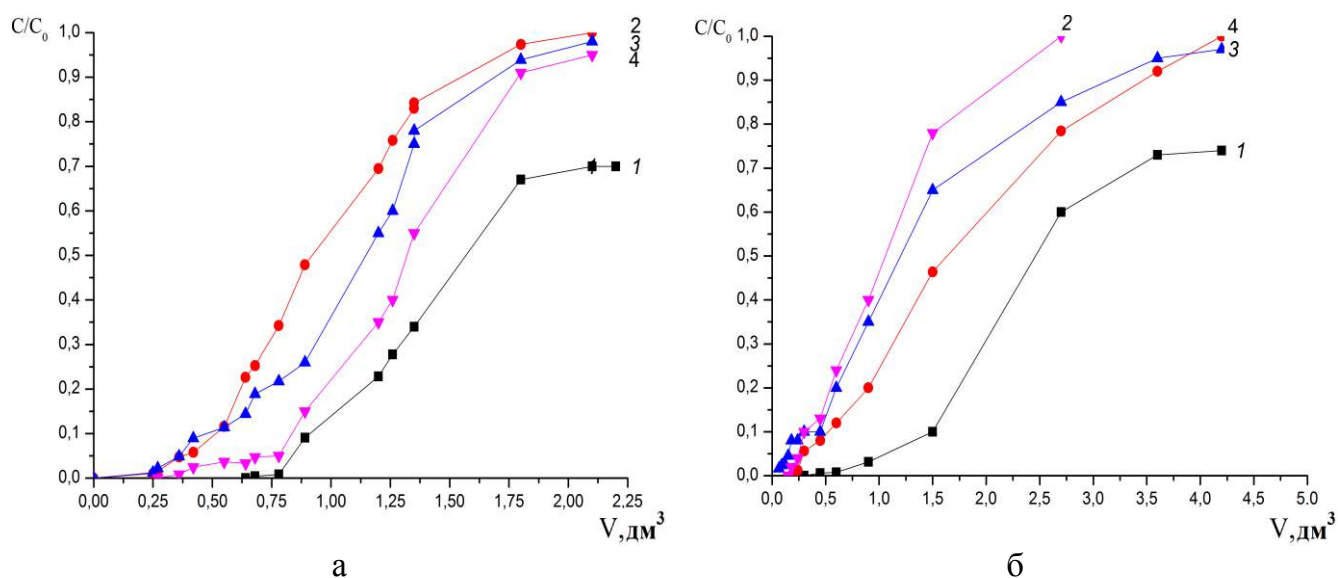


Рисунок 6.9 – Выходные кривые удерживания метанола (а) и ацетона (б) на исходном Силохроме С-120 (1) и модифицированном ацетилацетонатом никеля (2), кобальта (3) и меди (4) ($C_0 = 20 \text{ мг/дм}^3$, $F(\text{He}) = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$, $t_{\text{экстр}} = 1\text{-}60 \text{ мин}$)

Экспериментально определенные значения объемов удерживания тестовых соединений при расходе газа-экстрагента $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ для сорбентов со слоем ацетилацетонатов металлов представлены в таблице 6.1.

Уменьшение объемов удерживания для модифицированных сорбентов обусловлено снижением площади удельной поверхности и пористости по сравнению с исходным силикагелем. Отметим, что для всех материалов, согласно кривым удерживания взаимодействие с сорбатами уменьшается в ряду: $\text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA}) > \text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{AA}) > \text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA})$.

Таблица 6.1 – Удельные объемы удерживания аналитов ($V, \text{дм}^3/\text{г}$) при проведении сорбционного концентрирования на исследуемых сорбентах на основе Силохрома С-120

Сорбент	Гексан	Толуол	Метанол	Ацетон
	$V, \text{дм}^3/\text{г}$			
SiO_2	0,06	1,20	1,60	1,90
$\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA})$	0,04	0,50	0,80	1,00
$\text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{AA})$	0,05	0,80	1,12	1,20
$\text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA})$	0,06	1,10	1,36	1,50

Природа лиганда в структуре привитого слоя также оказывает влияние на проведение сорбционного концентрирования. В качестве сорбентов использовали Силохром С-120 со слоем ацетилацетоната, этилацетоацетата и малоната никеля.

Представленные на рисунке 6.10 выходные кривые удерживания гексана и толуола на исследуемых сорбентах показывают, что с ростом дисперсионного и π - π – взаимодействия в ряду $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AYЭ}) < \text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{МЭ})$ возрастают параметры удерживания тестовых соединений. Объемы удерживания гексана для этилацетоацетата и малоната по сравнению с исходным силикагелем изменяются незначительно, но на модифицированных сорбентах существенно возрастает степень извлечения аналита.

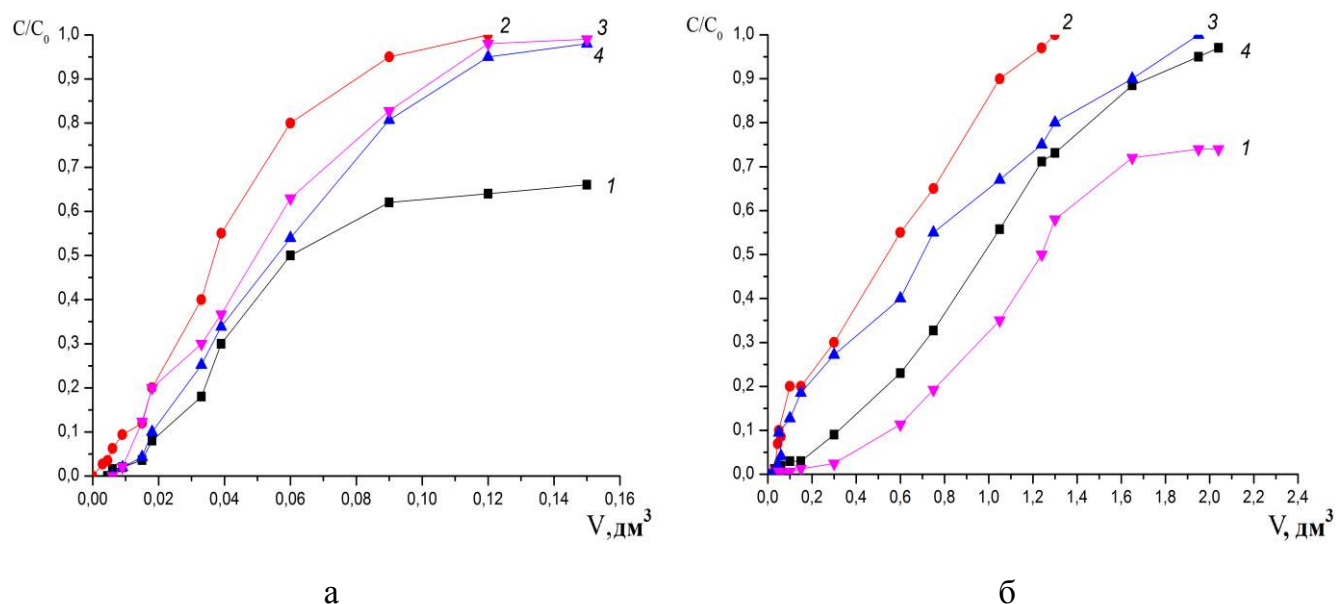


Рисунок 6.10 – Выходные кривые удерживания гексана (а) и толуола (б) на исходном Силохроме С-120 (1) и модифицированном ацетилацетонатом (2), этилацетоацетатом (3) и малонатом никеля (4) ($C_0 = 20 \text{ мг/дм}^3$, $F(\text{He}) = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$, $t_{\text{экстр}} = 1\text{-}60 \text{ мин}$)

Динамическая газовая экстракция полярных тестовых соединений на исследуемых сорбентах (рис. 6.11) позволяет заключить, что при концентрировании спиртов и кетонов из водных сред наиболее сильным удерживанием обладает сорбент со слоем малоната никеля, что обусловлено образованием водородных связей с основными центрами Бренстеда его поверхности и донорно-акцепторными взаимодействиями.

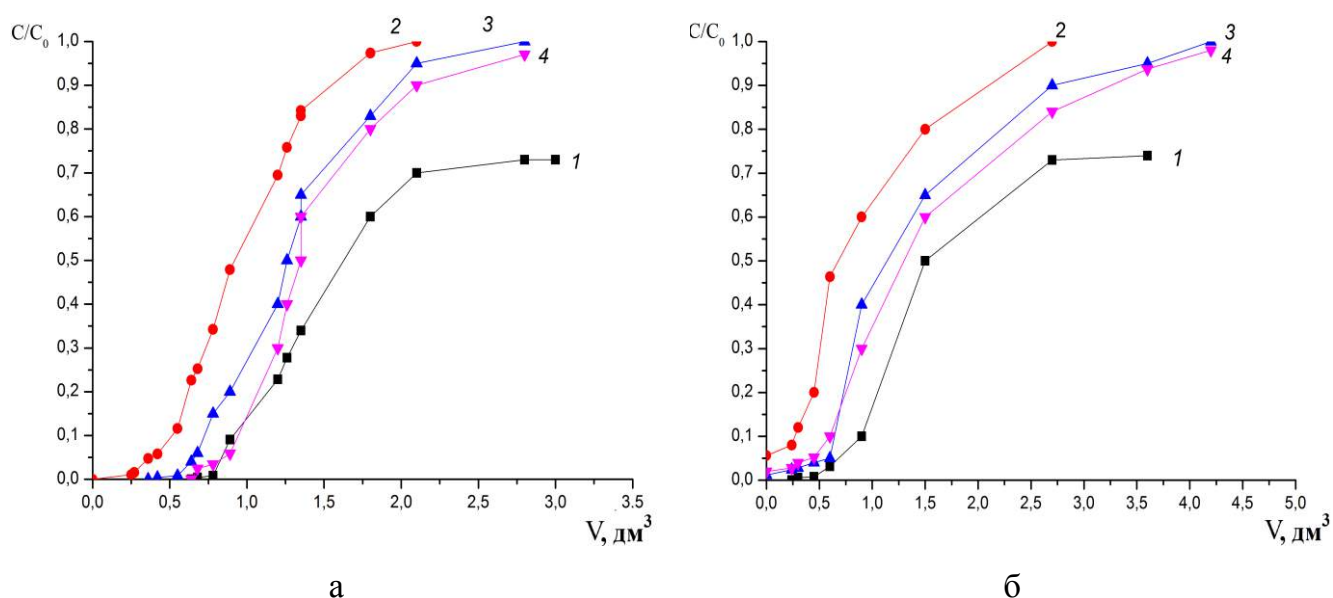


Рисунок 6.11 – Выходные кривые удерживания метанола (а) и ацетона (б) на исходном Силохроме С-120 (1) и модифицированном ацетилацетонатом (2), этилацетоацетатом (3) и малонатом никеля (4) ($C_0 = 20 \text{ мг/дм}^3$, $F(\text{He}) = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$, $t_{\text{экстр}} = 1\text{-}60 \text{ мин}$)

Значения объемов удерживания тестовых соединений (расход газа-экстрагента $30 \text{ см}^3/\text{мин}$) для сорбентов со слоем хелатов никеля представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Удельные объемы удерживания аналитов (V , $\text{дм}^3/\text{г}$) при проведении сорбционного концентрирования на исследуемых сорбентах на основе Силохрома С-120

Сорбент	Гексан	Толуол	Метанол	Ацетон
	V , $\text{дм}^3/\text{г}$			
SiO_2	0,06	1,20	1,60	1,90
$\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA})$	0,04	0,50	0,80	1,00
$\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{АУЭ})$	0,05	0,75	1,30	1,25
$\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{МЭ})$	0,06	1,00	1,33	1,45

Полученные данные свидетельствуют об уменьшении удельных объемов удерживания модифицированных сорбентов. В ряду $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{АУЭ}) < \text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{МЭ})$ возрастают специфические межмолекулярные взаимодействия с исследуемыми сорбатами. При этом необходимо отметить, что сорбенты с малонатом никеля характеризуются максимальными значениями объемов удерживания по отношению ко всем тестовым веществам.

6.3 Твердофазное концентрирование на сорбентах, модифицированных хелатами металлов

Для реализации твердофазной экстракции органических веществ из модельных водных растворов в сочетании с термодесорбцией и последующим газохроматографическим определением использовали сорбенты со слоем ацетилацетоната, этилацетоацетата и малоната никеля, а также с ацетилацетонатами никеля, кобальта и меди.

Для изучения гидролитической устойчивости привитых слоев хелатов и связи Si-S использовали методы газовой хроматографии и ИК-спектроскопии (рис. 6.12).

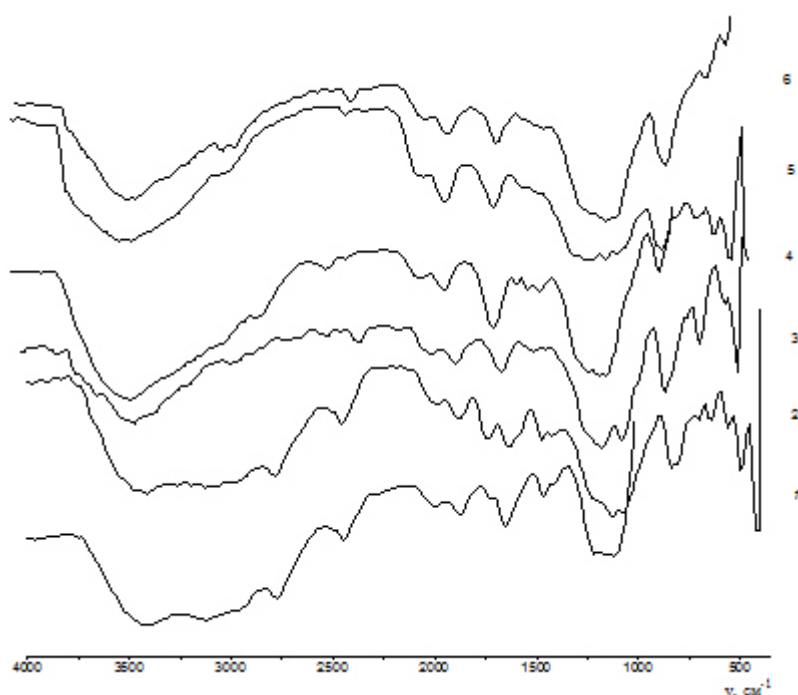


Рисунок 6.12 – ИК-спектры ацетилацетоната (1), этилацетоацетата (3) и малоната (5) никеля на поверхности Силохрома С-120; ИК-спектры ацетилацетоната (2), этилацетоацетата (4) и малоната (6) никеля на поверхности Силохрома С-120 после контакта с водой

Данные ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод об устойчивости привитых групп на поверхности SiO_2 к гидролизу, поскольку на спектрах сохраняются колебания основных функциональных групп хелатов.

Результаты ГХ-анализа экстрактов после проведения твердофазного концентрирования тестовых соединений из водных растворов с использованием модифицированных силикагелей также свидетельствуют об отсутствии ацетилацетона,

ацетоуксусного и малонового эфиров, что говорит об устойчивости связи Si-C полученных сорбентов.

Для количественного определения целевых компонентов (гексана, толуола, метанола, ацетона) в водных пробах по хроматографическим данным строили калибровочные зависимости (рис. 6.13). Для этого готовили растворы исходных веществ с концентрацией 100 мкг/мл и методом последовательного разбавления получали стандартные растворы для хроматографирования. При этом для каждого раствора с определенной концентрацией проводили не менее трех измерений, принимая за результат среднее значение.

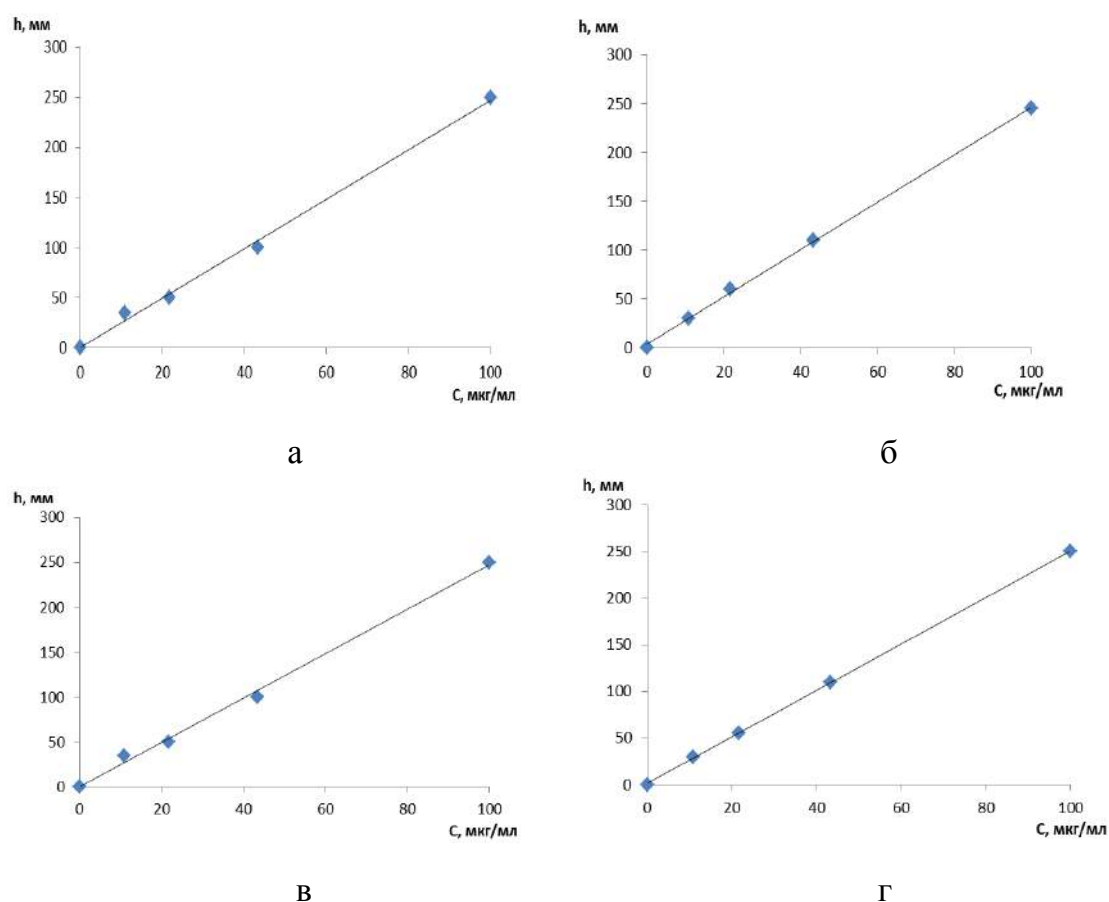


Рисунок 6.13 – Зависимость высоты хроматографических пиков от концентрации исследуемых соединений: (а) – гексан, (б) – толуол, (в) – метанол, (г) – ацетон

Градуировочные графики, представленные на рис. 6.12, показывают, что полученные зависимости линейны во всем интервале концентраций.

Для определения эффективности концентрирования вычисляли коэффициент концентрирования K , который рассчитывали как отношение определяемого вещества в сорбенте $C_{\text{экс}}$ к его исходной концентрации C_0 (6.1):

$$K = C_{\text{экс}} / C_0 (\%). \quad (6.1)$$

Результаты измерений для исследуемых хроматографических сорбентов представлены в таблице 6.3. На эффективность концентрирования летучих органических веществ при проведении ТФЭ из водных растворов, согласно полученным данным, оказывает влияние природа комплекса на поверхности Силохрома С-120.

Таблица 6.3 – Концентрации $C_{\text{экс}}$ и коэффициенты концентрирования ЛОС после ТФЭ (n=3, P=0,95)

Сорбент	гексан		толуол		метанол		ацетон	
	$C_{\text{экс}}$	K	$C_{\text{экс}}$	K	$C_{\text{экс}}$	K	$C_{\text{экс}}$	K
Силохром С-120	4,8±0,1	28	7,8±0,1	36	6,4±0,1	32	6,3±0,2	31
SiO ₂ + Ni(AA)	7,2±0,1	42	8,9±0,2	41	7,7±0,1	40	7,1±0,1	36
SiO ₂ + Ni(АУЭ)	7,3±0,1	43	10,6±0,2	49	8,0±0,2	39	7,9±0,1	39
SiO ₂ + Ni(МЭ)	7,5±0,1	44	11,3±0,1	52	9,5±0,2	48	8,2±0,1	42
SiO ₂ + Co(AA)	8,5±0,2	50	12,5±0,2	58	8,3±0,2	42	7,5±0,2	38
SiO ₂ + Cu(AA)	10,6±0,2	62	18,3±0,2	85	12,3±0,2	62	10,9±0,3	55

На рис. 6.14 показаны зависимости коэффициентов концентрирования K тестовых соединений на хелатсодержащих сорбентах в зависимости от природы привитого слоя.

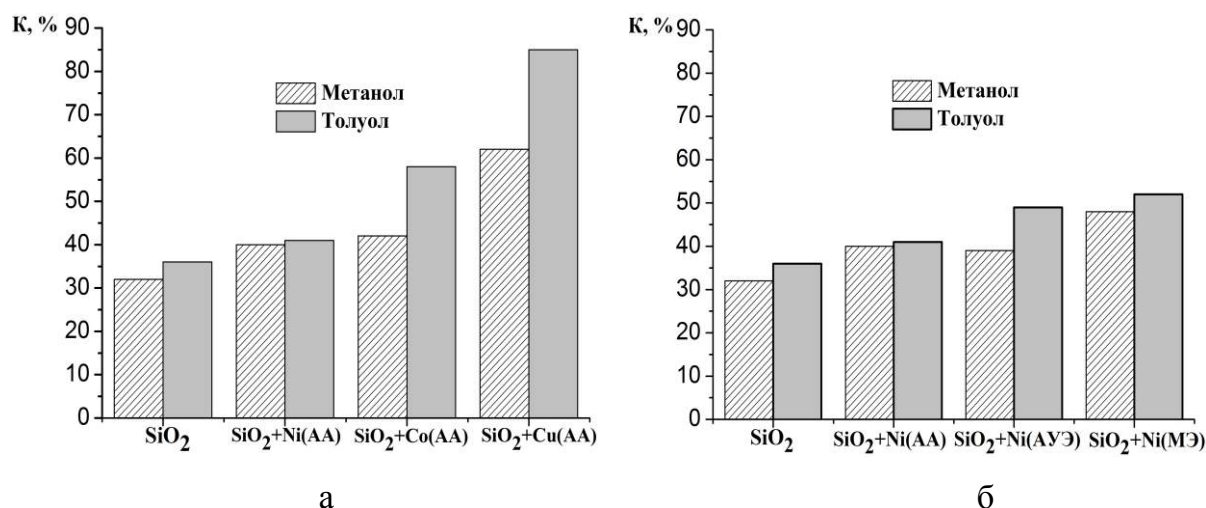


Рисунок 6.14 – Влияние природы комплекса на коэффициент концентрирования (K) метанола и толуола на хелатсодержащих сорбентах

В частности, в ряду ацетилацетонатов металлов наибольшие значения K в отношении тестовых соединений наблюдаются для сорбента с привитым слоем ацетилацетоната меди, а в ряду хелатов никеля с различными лигандами – для SiO₂, модифицированного малонатом никеля.

Сорбенты с привитыми слоем ацетилацетоната кобальта и малоната меди применяли для газохроматографического определения органических соединений из природных вод р. Ушайки и сточных вод ООО «Томскнефтехим» Производства мономеров с предварительной газовой экстракцией.

Через образец сточной воды объемом 120 мл с применением двукратной экстракции пропускали газ-экстрагент гелий со скоростью 30 мл/мин в течение 30 минут. Анализ сконцентрированных микропримесей проводили на газовом хроматографе (ГХ) Agilent 6890N, снабженным пламенно-ионизационным детектором (ДИП), с капиллярной колонкой HP-5 ($30\text{ м} \times 0,32\text{ мм} \times 0,25\text{ }\mu\text{м}$) в режиме программирования температуры:

- ввод с делением потока 1:4;
- объемная скорость газа-носителя 4 мл/мин;
- температура испарителя – 250 °С, температура детектора - 250 °С;
- разогрев 50 °С / 5 мин; 10 °С / 1 мин до 230 °С с плато в 1 минуту в конце измерений.

Хромато-масс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе Agilent Technologies 7890A. Идентификацию компонентов сточных вод проводили по временам удерживания стандартных соединений, индексам Ковача с использованием библиотеки NIST и по масс-спектрам (приложение Е). Содержание компонентов в образцах исследуемой воды определяли по методу абсолютной калибровки, в качестве стандарта использовали толуол.

Хроматограммы воды р. Ушайки с предварительной газовой экстракцией с использованием силикагеля со слоем ацетилацетоната меди и малоната никеля представлены на рисунке 6.15.

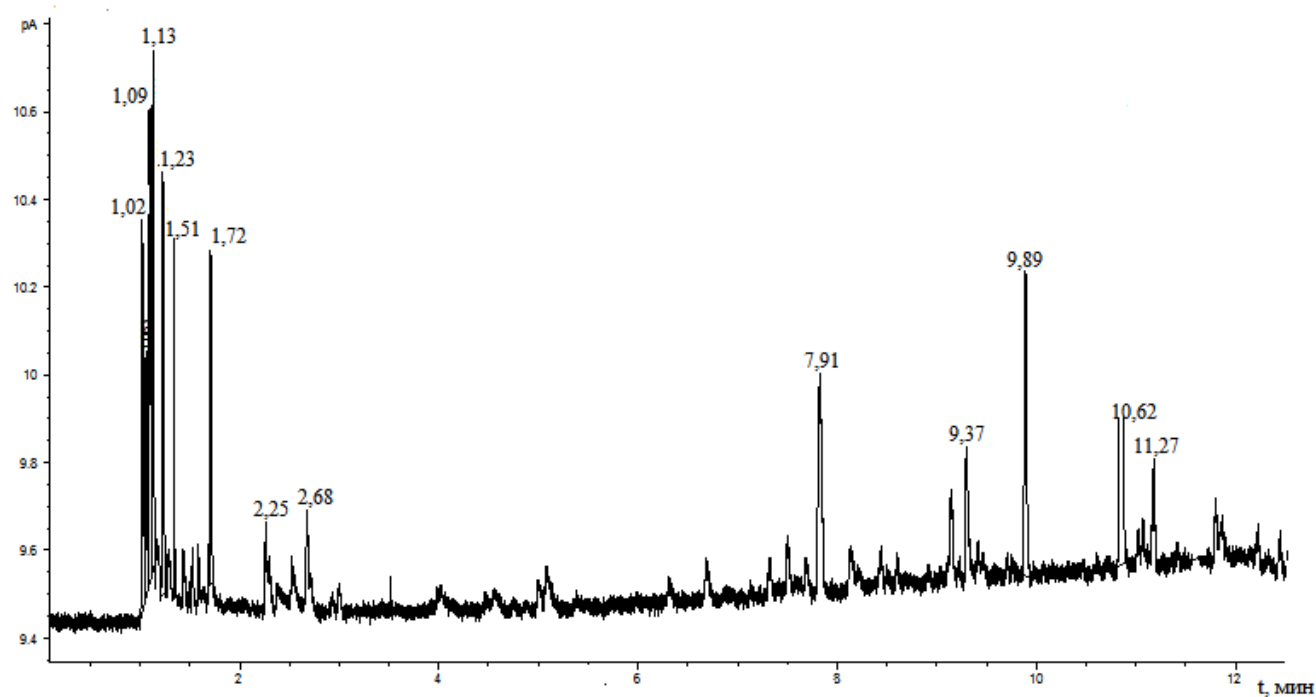
Результаты газохроматографического анализа (табл. 6.4), свидетельствуют о том, что суммарное содержание углеводородов в р. Ушайке составляет 3,5-3,7 мг/л, что превышает ПДК по ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (0,3 мг/л), а также по нормативам ПДК вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,05 мг/л) [168].

Таблица 6.4 – Результаты ГХ и ГХ-МС определения содержания углеводородов в водных объектах (1 – производственная сточная вода ООО «ТНХ»; 2 – речная вода, р. Ушайка в черте г. Томска)

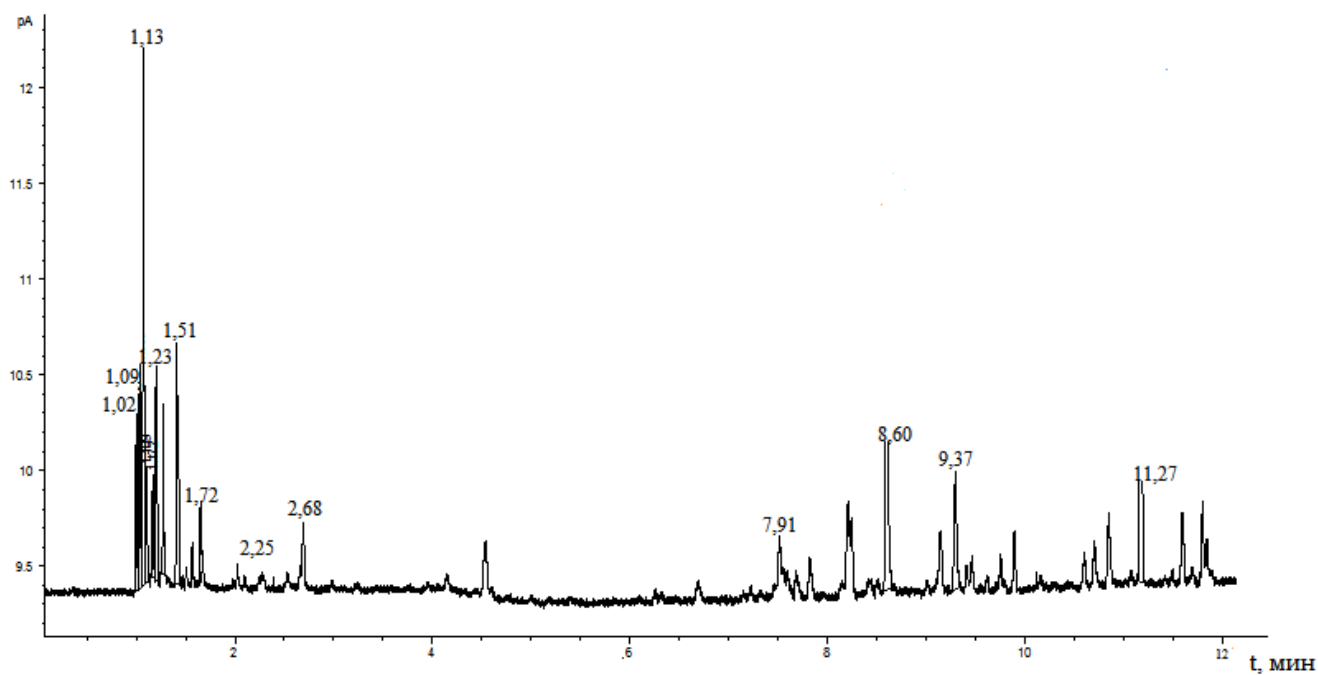
Соединение	1		2	
	Содержание, мг/л			
	SiO ₂ + Cu(AA)	SiO ₂ + Ni(МЭ)	SiO ₂ + Cu(AA)	SiO ₂ + Ni(МЭ)
Метанол	5,5±0,2	4,5±0,2	-	-
Алканы C ₄ -C ₅	4,0±0,1	3,5±0,1	0,8±0,2	0,9±0,2
Бензол	2,3±0,1	2,0±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1
Толуол	2,0±0,1	1,1±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1
Этилбензол	1,7±0,1	1,6±0,1	-	-
м-Ксилол	2,0±0,1	1,8±0,1	-	-
Фенилацетилен	0,6±0,1	0,5±0,1	-	-
о, п - Ксилолы	6,0±0,2	5,5±0,2	-	-
Стирол	1,6±0,1	1,5±0,1	-	-
Аллилбензол	1,4±0,1	1,3±0,1	-	-
н-Пропилбензол	0,7±0,1	0,6±0,1	-	-
1-Этил-3-метилбензол	1,7±0,1	1,1±0,1	-	-
1,2,3-Триметилбензол	0,8±0,1	0,7±0,1	-	-
1-Этинил-4-метилбензол	-	-	0,5±0,2	0,4±0,1
5-Метил-1,6-гептадиен-3-ин	-	-	0,6±0,1	0,5±0,1
1-Этил-4-метилбензол	0,7±0,1	0,6±0,1	-	-
α-Метилстирол	1,9±0,1	2,0±0,1	-	-
2-Метилстирол	3,1±0,2	3,5±0,2	-	-
3-Метилстирол	2,2±0,1	2,0±0,1	-	-
3-Этилстирол	4,9±0,2	4,6±0,2	-	-
Индан	2,2±0,1	2,1±0,1	-	-
Инден	19,1±0,3	17,4±0,3	0,3±0,1	0,5±0,1
1,2-Дигдронафталин	2,1±0,1	2,0±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1
Нафталин	5,5±0,2	5,3±0,2	0,3±0,1	0,3±0,1

Хроматограммы примесей сточной воды ООО «Томскнефтехим» представлены на рисунке 6.16. Результаты газохроматографического анализа свидетельствуют о преобладании в исследуемой воде ароматических углеводородов (табл. 6.5). Согласно федеративным природоохранным нормативным документам (ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 и ФР.1.31.2012.11959 ООО «Томскнефтехим»), содержание бензола и этилбензола (норматив 71 мг/дм³), толуола и метилбензола (45 мг/дм³), метанола (17,5 мг/дм³) не превышает ПДК. Следует отметить, что количество продуктов пиролиза, таких как нафталин, инден, ксилолы, превышает ПДК 5 мг/дм³, установленное нормативной

документацией (ПНД Ф 14.1:2.116-95). Исследуемые производственные сточные воды нефтехимического производства подвергаются дополнительной очистке.

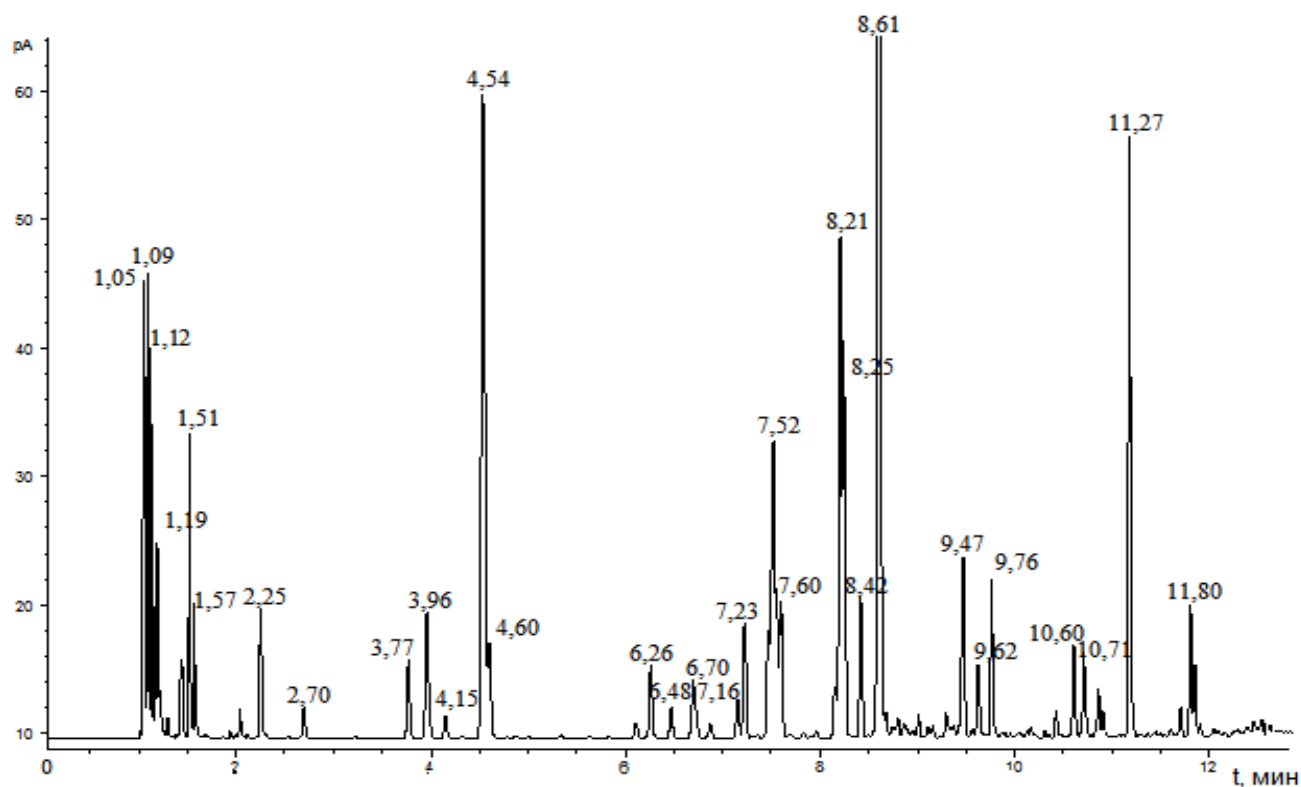


а

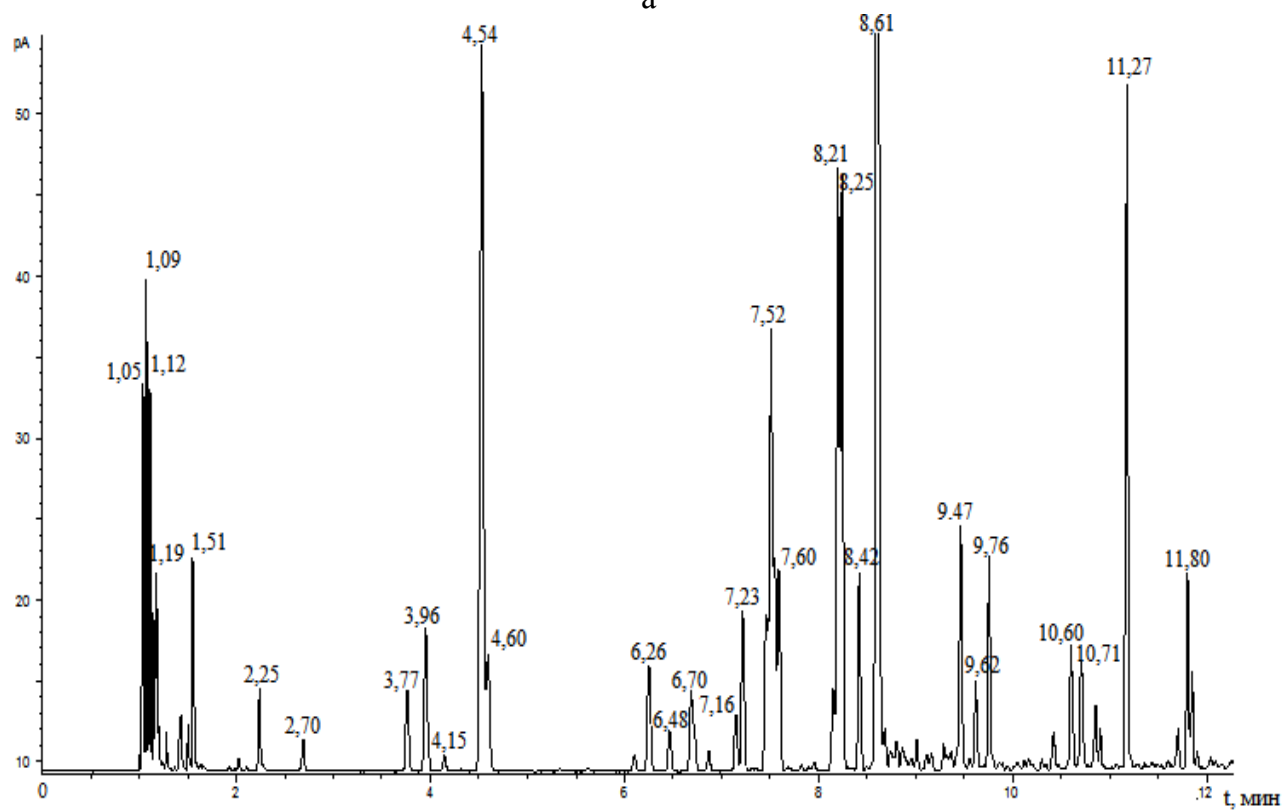


б

Рисунок 6.15 – Хроматограммы примесных соединений воды реки Ушайки с предварительной газовой экстракцией на: (а) $\text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA})$, (б) $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{МЭ})$



а



б

Рисунок 6.16 – Хроматограммы примесных соединений сточной воды ООО «Томскнефтехим» с предварительной газовой экстракцией на: (а) $\text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA})$, (б) $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{МЭ})$

Выводы к главе 6

1. Показана возможность практического применения хелатсодержащих сорбентов для селективного разделения смесей легких углеводородов, алкилбензолов и ПАУ, кислородсодержащих органических соединений.

2. При проведении газоэкстракционного и твердофазного концентрирования различных органических соединений из их водных растворов определено влияние природы хелата на параметры удерживания. При изменении природы лиганда в ряду $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA})$ - $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AYЭ})$ - $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{МЭ})$ и металла в ряду $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{AA})$ - $\text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{AA})$ - $\text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA})$ значения объемов удерживания возрастают. Для газовой экстракции и ТФЭ наиболее подходящими сорбентами являются $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{МЭ})$ и $\text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA})$.

3. Разработана методика определения ЛОС из водных объектов, включающая стадию газоэкстракционного концентрирования с использованием хелатсодержащих сорбентов.

4. Применение Силохрома С-120 с привитыми слоями малоната никеля и ацетилацетоната кобальта для анализа природных вод р. Ушайки и производственных сточных вод ООО «Томскнефтехим» позволило определить качественный состав и содержание органических примесей.

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы новые поверхностно-модифицированные термически стабильные сорбенты на основе Силохрома С-120 и Силипора 200 с привитыми ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} . Впервые с применением комплекса физико-химических методов изучены их текстурные, сорбционные и хроматографические свойства, исследована кислотно-основная природа поверхности хелатсодержащих материалов. Показано влияние природы поверхностно-привитого комплекса на данные характеристики.

2. Химическое модифицирование кремнеземов хелатами металлов через стадию хлорирования приводит к снижению величины площади удельной поверхности (для Силохрома от 112 до 77 $\text{м}^2/\text{г}$ (32 %), для Силипора от 200 до 174 $\text{м}^2/\text{г}$ (23 %) и пористости, что связано с закрытием мелких пор хелатом.

3. Выявлена взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности сорбентов и природой поверхностно-привитого соединения. Изменение компонентов хелата за счет смены лиганда или иона металла позволяет варьировать концентрацию кислотно-основных центров. Показано, что центрами максимальной кислотной силы обладают сорбенты с привитым слоем этилацетоацетата и малоната меди, материалы на основе ацетилацетонатов металлов характеризуются значительным содержанием основных центров.

4. Установлена зависимость между параметрами удерживания тестовых соединений и кислотно-основными свойствами поверхности исследуемых сорбентов. Изменение природы лиганда от ацетилацетона к малоновому эфиру и металла в ряду Ni^{II} - Co^{II} - Cu^{II} , приводящее к росту количества кислотных центров Льюиса, способствует увеличению времени удерживания, значений индексов Ковача электронодонорных молекул сорбатов. При этом максимальные параметры удерживания характерны для хелатов меди и малонатов металлов.

5. На основе данных по коэффициентам полярности Роршнайдера, дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции сорбатов на полученных сорбентах установлено, что модифицирование силикагелей приводит к увеличению хроматографической полярности сорбентов в ряду: $\text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{АУЭ}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{МЭ})$. При одинаковой природе лигандов с изменением природы металла в ряду $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{L})$ возрастает адсорбционная способность

по отношению к сорбатам различного типа. Среди исследованных сорбентов повышенной способностью к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий обладают материалы с привитым слоем этилацетоацетатов и малонатов кобальта и меди.

6. Определены области практического применения полученных сорбентов с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений. Показано, что хелатсодержащие материалы эффективны при решении широкого круга задач газодсорбционной хроматографии, включающих совместное определение алкилзамещенных бензолов и ПАУ, легких и непредельных углеводородов состава $C_1 - C_4$, а также для сорбционного концентрирования микропримесей ЛОС из водных объектов.

7. Установлено, что Силохром С-120 с привитыми группами ацетилацетонатов 3d-металлов (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}), устойчивыми до 290-300 °С и способными к проявлению специфических взаимодействий, может быть использован для селективного разделения смеси высококипящих ароматических углеводородов, с привитым слоем этилацетоацетатов (200 °С) и малонатов (220 °С) – для разделения кислородсодержащих органических веществ: спиртов и кетонов.

Список литературы

1. Киселев, А. В. Поверхностные химические соединения и их роль в явлении адсорбции / А.В. Киселев. – М.: Изд-во МГУ, 1957. – 199 с.
2. Martin, A. J. P. New use of gas stream for separation / A. J. P. Martin, R. L. M. Synge // *Biochemistry Journal*. – 1941. – Vol. 35. – P. 1358-1362.
3. Мельникова, Л.В. Формирование и основные направления развития хроматографии (с 1903 до конца 70-х годов): автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.20;07.00.10 / Мельникова Людмила Викторовна. – М., 1994. – 23 с.
4. Berezkin, V.G. Capillary chromatographic-separation of mixtures of organic-compounds using steam as mobile phase / V.G. Berezkin, B.A. Rudenko, E.A. Kyazimov, M. N. Agaeva, A. A. Rodionov, A. A. Serdan // *Academy Science Ussr*. – 1975. – Vol. 24. – № 10. – P. 2239-2240.
5. Klein, G. Multicomponent chromatography. Theory of interference / F. Helfferich, G. Klein. – M.Dekker: New York. – 1970.
6. 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 // *Journal Instrumental Petroleum*. – 1955. – Vol. 41. – P. 80.
7. Генкин, А.Н. Об определении констант устойчивости комплексов углеводородов состава C_4-C_5 с нитратом серебра методом газо-жидкостной хроматографии / А.Н. Генкин, Б.И. Богуславская // *Нефтехимия*. – 1965. – Т. 5. – № 6. – С. 897-901.
8. Charles, G. Comparative heat stabilities of some metal acetylacetonate chelates / G. Charles, N. A. Pawlikowski // *Journal of Physical Chemistry*. – 1958. – Vol. 62. – № 4. – P. 440-444.
9. Mitchell, J.W. Synergic solvent extraction of lanthanides with mixtures of aliphatic fluorinated β -diketones and organophosphorus donors / J.W. Mitchell, C.V. Banks // *Talanta*. – 1972. – Vol. 19. – № 10. – P. 1157-1169.
10. Uden, P. C. Adsorption and displacement effects in the gas-chromatography of metal β -diketonates / P. C. Uden, C. R. Jenkins // *Talanta*. – 1969. – Vol. 16. – № 7. – P. 893-901.
11. Cadogan, D.F. Gas chromatographic studies of surface complexes formed by aromatic molecules with lanthanum chloride on silica gel and Graphon / D.F. Cadogan, D.T. Sawyer // *Analytical Chemistry*. – 1971. – Vol. 43. – № 7. – P. 941-943.

12. Kilgore, W.W., White E.R. Gas chromatographic separations of mixed chlorinated fungicides / W.W. Kilgore, E.R. White // *Journal Chromatographic Science*. – 1970. – Vol. 8. – P. 166-168.
13. Berezkin, V.G. Gas-chromatography of organic-compounds using inorganic salts as components of the stationary liquid-phase and steam as a carrier gas / V.G. Berezkin, E.N. Viktorova, V.S. Gavrichev // *Journal Chromatography A*. – 1988. – Vol. 456. – P. 351-356.
14. Cartoni, P. In «Gas Chromatography 1960» / P. Cartoni, S. R. Lowrie, C. S. G. Phillips, Venanzi L. – London, 1960. – P. 273.
15. Schurig, V. Complexation of olefins with planar rhodium (I) coordination compounds / V. Schurig, E. Gil-Av // *Chem. Soc. D. Chem. Commun.* – 1971. – P. 650.
16. Mikes, F. Complex-forming stationary phases in high-speed liquid chromatography / F. Mikes, V. Schurig, E. Gil-Av // *Journal Chromatography A*. – 1973. – Vol. 83. – P. 91-97.
17. Schurig, V. Application of dicarbonyl-rhodium-trifluoroacetyl-d-camphorate to special problems of olefin analysis by gas-liquid chromatography / V. Schurig, R. C. Chang, A. Zlatkis // *Chromatographia*. – 1973. – Vol. 6. – P. 223-225.
18. Schurig, V. Rhodium(II) carboxylates as new selective stationary phases in gas-liquid chromatography / V. Schurig, J.L. Bear, A. Zlatkis // *Chromatographia*. – 1972. – Vol. 5. – P. 301-304.
19. Schurig, V. Extending the scope of enantiomer resolution by complexation gas chromatography / V. Schurig, W. Bürkle // *Journal American Chemistry Society*. – 1982. – Vol. 104. – P. 7573-7580.
20. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas-chromatography. 1. Alkenes / W. Wasiak // *Journal Chromatography A*. – 1991. – Vol. 547. – P. 259-268.
21. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas-chromatography. 2. Ketones, ethers and nitroalkanes / W. Wasiak // *Journal Chromatography A*. – 1993. – Vol. 653. – P. 63-69.
22. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups / W. Wasiak, W. Urbaniak // *Journal Chromatography A*. – 1997. – Vol. 757. – P. 137-143.

23. 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 // *Journal of chromatography A*. – 1995. – Vol 3. – P. 366-371.
24. Khuhawar, M.Y. Copper (II) chelates of tetradentate beta-ketomaines as mixed stationary phases for gas chromatography / M.Y. Khuhawar, A. A. Memon, M. I. Bhanger // *Journal the chemical society of Pakistan*. – 1996. – Vol. 18. – № 4. – P. 276-281.
25. Кадушевичюс, В. А. Модифицирование неорганических носителей для синтеза биоспецифических полимеров / В. А. Кадушевичюс, О. Ф. Суджювене, И. И. Песлякас // *Биоорганическая химия*. – 1983. – Т.9. – № 8. – С. 1128-1135.
26. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas-chromatography. Silica chemically-modified by n-benzoylthiourea groups / W. Wasiak // *Journal of chromatography A*. 1995. – Vol. 690. – № 1. – P. 93-102.
27. Rykowska, I. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III) / I. Rykowska, W. Wasiak // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 451. – № 2. – P. 271-278.
28. Hu, C. C. Metallomesogens as stationary phases for ligand exchange gas chromatography - Part I. The use of nickel and zinc complexes of 4-decanoxydithiobenzoic acid for the separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and dialkyl sulfides / Cho-Chun Hu., C. Y. Liu, Chuen-Ying // *Analytica Chimica Acta*. - 1996. – Vol. 332. – № 1. – P. 23-30.
29. Zagorevskaya, E. V. Gas chromatography on monolayers of derivatives of porphyrins and crown ethers / E. V. Zagorevskaya, N. V. Kovaleva // *Journal of Chromatography A*. – 1986. – Vol. 365. – P. 7-17.
30. Caiying, W. Preparation and characteristics of a crown ether polysiloxane stationary phase for capillary gas chromatography / Wu Caiying, Ch. Wang, Zh. Zeng, X. Lu // *Analytical chemistry*. – 1990. – Vol. 69. – № 9. – P. 968-971.
31. Schurig, V. Enantiomer Separation on Immobilized Chirasil-Metal and Chirasil-Dex by Gas Chromatography and Supercritical Fluid Chromatography / V. Schurig // *Angewandte Chemie*. – 1991. – Vol. – 30. – P. 987-989.
32. Jung, M. Enantiomeric separation by GC on Chirasil-dex: systematic study of cyclodextrin concentration, polarity, immobilization, and column stability / M. Jung, V. Schurig // *Journal Microcolumn Separation*. – 1993. – № 5. – P. 11-22.

33. Mnuk, P. Gas chromatographic study of the inclusion properties of calixarenes - II. Selective properties of cyclic tetra- to octamers derived from phenol, and some problems associated with the use of calixarenes in capillary gas chromatography phase / P. Mnuk, L. Feltl, V. Schurig // *Journal of Chromatography A*. – 1996. – Vol. 732. – P. 63–74.
34. Janini, G.M. Use of a nematic liquid crystal for gas-liquid chromatographic separation of polyaromatic hydrocarbons / G. M. Janini, K. Johnston, L. Walter, Jr. Zielinski // *Analytical chemistry*. – 1975. – Vol. 47. – № 4. – P. 670-674.
35. Janini, G.M. Gas-liquid chromatographic evaluation and gas-chromatography/mass spectrometric application of new high-temperature liquid crystal stationary phases for polycyclic aromatic hydrocarbon separations / G. M. Janini, K. Johnston, L. Walter, Jr. Zielinski // *Analytical chemistry*. – 1976. – Vol. 48. – № 13. – P. 1879-1883.
36. Gross, B. Enantiomer separation of fullerene derivatives with an inherent chiral addition pattern / B. Gross, V. Schurig, I. Lamparth // *Journal Chemistry Society*. – 1997. – P. 1117-1118.
37. Fang, P. F. Synthesis and characteristics of [60] fullerene polysiloxane stationary phase for capillary gas chromatography / P. F. Fang, Z. R. Zeng, J. H. Fan, Y.Y. Chen // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 867. – P. 177-185.
38. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – Москва: Высшая школа, 1986. – 360 с.
39. Айлер, Р. Химия кремнезёма. В 2 частях / Р. Айлер. – М.: Мир. – 1982. – 1128 с.
40. Лисичкин, Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / Г. В. Лисичкин. – М.: Химия, 1986. – 247 с.
41. Березкин, Е. Г. Твердые носители в газовой хроматографии / Е. Г. Березкин, В. П. Пахомов, К. И. Сакодынский. – М.: Химия. – 1975. – 200 с.
42. Iler, R.K. The Chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry / R.K. Iler // Wiley-Interscience: New York. – 1979. – P. 98-99.
43. Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model / L.T. Zhuravlev // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2000. – Vol. 173. – P. 1-38.
44. Кольцов, С. И. Силикагель, его строение и химические свойства / С.И. Кольцов, В.Б. Адеоковский. – Ленинград: Госхимиздат, 1963. – 100 с.

45. Лыгин, В. И. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов / В. И. Лыгин // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – С. 12-18.
46. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. – М.: Типография, 2008. – 172 с.
47. Jal, P.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions / P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra // Science Direct. – 2004. – Vol. 62. – P. 1005-1028.
48. Sander, L.C. Proceedings of the Silanes, Surfaces and Interfaces / L.C. Sander, C.J. Glinka, S.A. Wise // Symposium, Snowmass. – 1985. – P. 431.
49. Bardina, I.A. Adsorption properties of DG-100 technical carbon modified with polymers / I.A. Bardina, N.V. Kovaleva, Yu.S. Nikitin // Journal Physical Chemistry. – 2001. – Vol. 75. – P. 1332-1335.
50. Parida, S. K. Adsorption of styryl pyridinium dyes on silica gel / S. K. Parida, B. K. Mishra // Journal of Colloid and Interface Science. – 1996. – Vol. 182. – P. 473-477.
51. Parida, S. K. Adsorption of styryl pyridinium dyes on CTAB treated silica / S. K. Parida, B. K. Mishra // Indian Journal of Chemistry. – 1999. – Vol. 38A. – P. 639-645.
52. Dash, S. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules / S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B. K. Mishra // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 140. – P. 77-94.
53. Киселев, В. Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / В. Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
54. Антошкина, Е. Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е. Г. Антошкина, В.А. Смолко // Вестник ЮУргу. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 10. – № 7. – С. 65-68.
55. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – Москва: Мир, 1973. – 183 с.
56. Carre, A. Study of acid/base properties of oxide, oxide glass, and glass-ceramic surfaces / A. Carre, F. Roger, C. Varinot // Journal of Colloid and Interface Science. – 1992. – Vol. 154. – № 1. – P. 174-183.

57. Scokart, P. O. Comparison of the acid-base properties of various oxides and chemically treated oxides / P. O. Scokart, P. G. Rouxhet // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1982. – Vol. 86. - № 1. – P. 134-142.

58. Chenhang, S. Effect of moisture on the surface free energy and acid–base properties of mineral oxides / S. Chenhang, John C. Berg. // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 969. – P. 59-72.

59. Shen, J. Synthesis and surface acid/base properties of magnesium-aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcite / Jianyi Shen, J. M. Kobe, Yi Chen, J. A. Dumesic. // *Langmuir*. – 1994. – № 10. – P. 3902-3908.

60. Баранова, Н. В. Кислотно-основные свойства новых полимерных хелатных сорбентов / Н. В. Баранова, Л. К. Неудачина // XV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – С. 13-14.

61. Нечипоренко, А. П. Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии / А. П. Нечипоренко, А. И. Кудряшова // *Журн. прикладной химии*. – 1987. – Т. 60. – № 9. – С. 1957-1961.

62. Либрович, Н.Б. Сольваты протона с сильной симметричной водородной связью и функция кислотности / Н. Б. Либрович // *Химическая физика*. – 1992. – Т. 11. – № 5. – С. 627-631.

63. Нечипоренко, А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: дис. ... д-ра хим. наук. / А. П. Нечипоренко. – СПб. 1995. – 508 с.

64. Андерсон, Р. Экспериментальные методы исследования катализа / Р. Андерсон. – М.: Мир, 1972. – 480 с.

65. Fowkes, F. M. Quantitative characterization of the acid-base properties of solvents, polymers, and inorganic surfaces / F. M. Fowkes // *Journal of adhesion science and technology*. – 1990. – Vol. 4. – № 8. – P. 669-691.

66. Захарова, Н. В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Н. В. Захарова, М. М. Сычев, В. Г. Корсаков, С. В. Мякин // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13. – № 1. – С. 56-62.

67. 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.

68. Vong, M.S.W. Chemical modification of silica gels / M.S.W. Vong, N. Bazin, P.A. Sermon // Journal of sol-gel science and technology. – 1997. – № 8. – P. 499-505.

69. Лисичкин, Г. В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ / Г. В. Лисичкин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 52-59.

70. Venkateswara, R. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes / R. Venkateswara, M. Kulkarni, D. P. Amalnerkar // Applied Surface Science. – 2003. – Vol. 206. – P. 262-270.

71. Unger, K. K. Porous Silica / K. K. Unger // Journal of Chromatography Library. – 1979. – Vol. 16. – P. 315.

72. Кольцов, С. И. Синтез твердых веществ методом молекулярного наслаивания: Дис. докт. хим. наук. / С. И. Кольцов. – Л., 1971. – 384 с.

73. Кольцов, С. И. Исследование кислотных свойств Силохрома С-120, модифицированного элементоксидными слоями методом молекулярного наслаивания / С. И. Кольцов, В. И. Ковальков, А. М. Постнова // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60. – № 4. – С. 950-952.

74. Малыгин, А. А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания / А. А. Малыгин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 7. – С. 58-64.

75. Leboda, R. Investigations of the influence of chemical modification of adsorbents on their adsorption properties: adsorption of cyclohexane and cyclohexene on silica gels / R. Leboda, S. Sokołowski // Journal of Colloid and Interface Science. – 1977. – Vol. 61. № 2. – P. 365-374.

76. Venkateswara, R. A. Comparative studies on the surface chemical modification of silica aerogels based on various organosilane compounds of the type R_nSiX_{4-n} . / R. A. Venkateswara, G.M. Pajonk, S.D. Bhagat, P. Barboux // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 350. – P. 216-223.

77. Vansant, E.F. Characterization and chemical modification on the silica surface / E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken. Elsevier. Amsterdam, 1995. – 184 p.

78. Slizhov, Yu. G. Chromatographic properties of sorbents based on acetylacetonate metal complexes under steam chromatography condition / Yu. G. Slizhov, M. A. Gavrilenko // *Mendeleev Communication*. – 2005. – № 4. – P. 261-262.

79. Gill, I. Encapsulation of biologicals within silicate, siloxane, and hybrid sol-gel polymers: an efficient and generic approach / I. Gill, A. Ballesteros // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – № 34. – P. 8587-8598.

80. Trewyn, B. G. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release / B. G. Trewyn, I. Slowing, S. Giri, Hung-Ting Chen, V. Lin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – № 9. – P. 846-853.

81. Лисичкин, Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан. – М.: Физматлит. – 2003. – 592 с.

82. Диденко, Т. А. Синтез и исследование свойств химически модифицированного силикагеля с привитыми аминогруппами / Т. А. Диденко, О. А. Вережкина // *Омский научный вестник*. – 2013. – № 3. – С. 44-47.

83. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. 6. Modification of silica with NiCl₂ and CoCl₂ via beta-diketonate groups / W. Wasiak, I. Rykowska // *Journal Chromatography A*. – 1997. – Vol. 773. – P. 209-217.

84. Rykowska, I. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III) / I. Rykowska, W. Wasiak // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 451. – № 2. – P. 271-278.

85. Akapo, S. O. Evaluation of transition metal complexes of aminopropylsilyl-dithiooxamide bonded phases for gas chromatography / S. O. Akap // *Analytica Chimica Acta*. – 1997. – Vol. 341. – № 1. – P. 35-42.

86. Bazylak, G. Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography / G. Bazylak, J. Maslowska // *Technologia i Chemia*. – 1994. – Vol. 657. – № 51. – P. 139-148.

87. Рощина, Т. М. Газовая хроматография органических соединений на бромосилохроме / Т. М. Рощина, В. Я. Давыдов // *Вестник Моск-го Ун-та*. – 1998. – Т. 39. – № 4. – С. 236-240.

88. Слизов, Ю. Г. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии / Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко. – Томск: Изд-во ТГУ, 2000. – 140 с.

89. Abraham, M. H. Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography / M. H. Abraham, C. F. Poole, S. K. Poole // *Journal of Chromatography A*. – 1999. – Vol. 842. – P. 79-114.
90. Ettre, L. S. The retention index system; its utilization for substance identification and liquid phase characterization part ii: characterization of liquid phases / L. S. Ettre // *Chromatographia*. – 1974. – Vol. 7. – №. 5. – P. 261-268.
91. Головня, Р. В. Термодинамическая трактовка полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии / Р. В. Головня, Т. А. Мишарина // *Успехи химии*. – 1980. – Т. XLIX. – Вып. 1. – С. 171-188.
92. Яшин, Я. И. Газовая хроматография / Я. И. Яшин, Е. А. Яшин, А. Я. Яшин – Москва: ТрансЛит, 2009. – 528 с.
93. Пешкова, В. М. β -Дикетоны / В. М. Пешкова, Н. В. Мельчакова. – М.: Наука, 1986. – 200 с.
94. Belova, N. V. The keto/enol tautomerism in acetoacetyl fluoride: properties, spectroscopy, and gas-phase and crystal structures of the enol form / N. V. Belova, H. Oberhammer, X. Zeng, M. Gerken, H. Willner, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel // *Journal Physycal Chemistry*. – 2010. – V. 12. – P. 1445-1453.
95. Белова, Н. В. Структура и энергетика β -дикетонов и их соединений с металлами / Белова Наталья Витальевна // Автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.04. Иваново, – 2011. – 32 с.
96. Мартыненко, Л. И. Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов / Л.И. Мартыненко, М. А. Муравьева, Н. К. Халмурзаев. – М.: Наука, 1978. – С.35-37.
97. Костромина, Н. А. Исследование комплексообразования ионов редкоземельных элементов с ацетилацетоном в водно-метанольных растворах / Н. А. Костромина, Н. И. Сало // *Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов*. – М.: Наука, 1982. – С. 31-38.
98. Короченцев, В. В. Электронное строение ацетилацетоната Ni(II) и его γ -замещённых аналогов / В. В. Короченцев, В. И. Вовна, А. Ю. Устинов, Ю. В. Иванов // *Координационная химия*. – 2002. – Т. 28. – № 12. – С. 906–908.
99. Calvin, M. Stability of Chelate Compounds / M. Calvin, K. Wilson // *Scientific Journal Series*. – 1945. – P. 2003-2007.

100. Hursthouse, M. B. Crystal and molecular structures of some binuclear complexes of cobalt(II) and nickel(II) acetylacetonates with pyridines and piperidine and a refinement of the crystal and molecular structure of hexakis-(acetylacetonato)trinickel(II) / M. B. Hursthouse, M. A. Laffey // *Journal Chemical Society*. – 1981. – № 7. – P. 307-312.

101. Al-Alawi, E. A. Structure and spectra of acetylacetone and some of its complexes with alkaline earth metals / E. A. Al-Alawi // Submitted in Partial fulfillment of the requirements for the Master's degree in the Department of Chemistry-College of Science King Saud University. – 2007. – 240 p.

102. Wenzel, J.Y. Application of metal (β -diketonate polymers as selective sorbents in complex mixture analysis and for sulfur-containing compounds / J.Y. Wenzel, P. J. Bonasia, T. Brewitt // *Journal of Chromatography*. – 1989. – Vol. 463. – № 1. – P. 171-176.

103. Farago, M. E. Malonates of bi- and ter-valent metal ions / M. E. Farago, S. Amirhaeri // *Inorganica Chimica Acta*. – 1984. – Vol. 81. – P. 205-212.

104. Nfor, E. N. Novel mixed ligand dinuclear complex of cobalt (II): synthesis, characterization and magnetic studies / E. N. Nfor, L. L. Keenan A. // *Scientific Research*. – 2014. – № 3. – P. 22-29.

105. Maurya, R. C. Synthesis, magnetic and spectral studies of mixed-ligand derivatives of cobalt (II) and nickel (II)- β -diketonate and β -diketoesters with some potentially bi- and tri-dentate heterocyclic nitrogen donors / R. C. Maurya, D. D. Mishra, P. K. Trivedi // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. – 1991. – Vol. – 21. – P. 1107-1119.

106. Золотов, Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю.А.Золотов. – М.: Наука, 1968. – 313с.

107. Зломанов, В. П. Практикум по неорганической химии / В. П. Зломанов. – М.: МГУ, 1994. – 318 с.

108. Kawaguchi, S. Variety in the coordination modes of β -dicarbonyl compounds in metal complexes / S. Kawaguchi // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1986. – Vol. 70. – P. 51 – 84.

109. Chaston, S. Thio derivatives of β -diketones and their metal chelates. I. Some Monothio- β -diketones and their nickel(II) chelates / S. Chaston, S. Livingstone, T. N. Lockyer, V. Pickles, J. Shannon // *Australian Journal of Chemistry*. – 1965. – Vol. 18. – № 5. – P. 673-689.

110. Кукушкин, В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин. – Л.: Наука, 1990. – 259 с.
111. Другов, Ю. С. Газовая хроматография неорганических веществ / Ю. С. Другов // Журн. аналитической химии. – 1992. – Т.47. – № 2. – С. 246-270.
112. Стары, И. Экстракция хелатов / И. Стары, Ю. А. Золотов. – М.: Мир, 1966. – 392 с.
113. Михайленко, В. П. Особенности количественного определения хелатов металлов методом ГЖХ / В. П. Михайленко, И. П. Середа, А. Н. Король // Журнал аналитической химии. – 1979. – Т.34. – С. 862-866.
114. Витенберг, А. Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе / А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе. – Л.: Наука, 1982. – 277 с.
115. Мишарина, Т. А. Методы концентрирования следовых количеств летучих органических веществ // Т.А. Мишарина, А. И. Журавлева, Р. В. Головня. // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – № 4. – С. 586.
116. Cole, A. Gas Extraction technique for sample preparation in gas chromatography / A. Cole, E. Woolfenden // LC-GC. – 1992. – Vol. 2. – № 10. – P. 76-82.
117. Витенберг, А. Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа / А. Г. Витенберг // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 1. – С. 6-21.
118. Золотов, Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова, С. Г. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т. 75. - № 1. – С. 41-66.
119. Snow, N. H. Headspace analysis in modern gas chromatography / N. H. Snow, G. C. Slack // TRAC: Trends Analytical Chemistry. – 2001. – Vol. 21. – № 9. – P. 608 – 617.
120. Родинков, О. В. Сорбционное концентрирование полярных органических соединений из влажного воздуха с селективным удалением водяного пара / О. В. Родинков, Г.А. Журавлёва // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 1. С. 138-143.
121. Журавлёва, Г. А. Поверхностно-слойные сорбенты на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных органических соединений / Галина Александровна Журавлева // Автореф. дисс.... канд. хим. наук: 02.00.02. – 2014. – 21 с.

122. 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. LII. – Вып. 7. – С. 1225-1246.
123. Родинков, О. В. Угольно-фторопластовые сорбенты для экспрессного концентрирования паров органических веществ при анализе воздуха / О. В. Родинков, Г. А. Журавлёва, А. С. Бугайченко // Вестник Санкт-Петербургского университета, серия 4: Физика. Химия. – 2010. - № 4. – С. 113-119.
124. 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.
125. Thurman, E. M. Advances in solid-phase extraction discs for environmental chemistry / E. M. Thurman, K. Snaveley // Trends Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 19. – № 1. – P. 18-26.
126. Guenu, S. Evaluation of new polymeric sorbents with high specific surface areas using an on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic system for the trace-level determination of polar pesticides / S. Guenu, M. C. Hennion // Journal of Chromatography A. – 1996. – Vol. 737. – P. 15-24.
127. Wissiack, R. Comparison of different sorbent materials for on-line solid-phase extraction with liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of phenols / R. Wissiack, E. Rosenberg, M. Grasserbauer // Journal of Chromatography A. – 2000. – Vol. 896. – P. 159-170.
128. Schellen, A. Generic solid phase extraction-liquid chromatography-tandem massspectrometry method for fast determination of drugs in biological fluids / A. Schellen // Journal of Chromatography B. – 2003. – Vol. 788. – P. 251-259.
129. Davankov, V.A. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer networks / V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa // Reactive Polymers. – 1990. – Vol. 13. – P. 27-42.
130. Кузнецов, Б. Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Б. Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 12. – С. 29-34.

131. Ostryanina, N. Multifunctional fractionation of polyclonal antibodies by immunoaffinity high-performance monolithic disk chromatography / N. Ostryanina, G. Vlasov, T. Tennikova // *Journal Chromatography A*. – 2002. – Vol. – 949. – P. 163-71.
132. Baggiani, C. Molecularly imprinted solid-phase extraction sorbent for the cleanup of chlorinated phenoxyacids from aqueous samples / C. Baggiani // *Journal Chromatography A*. – 2001. – Vol. 938. – P. 35-44.
133. Способ получения сорбента // Патент РФ № 2384363. – 2010. – Бюл. № 8. / Гавриленко М.А, Малышева Ж. В., Кузьмина А. Г.
134. Karade, H. N. Synthesis of 4-Aryl Substituted 3,4-Dihydropyrimidinones Using Silica-chloride Under Solvent Free Conditions. Discovery Center, Process Technology Development Division / H. N. Karade, M. Sathe, M. P. Kaushik // *Molecules*. – 2007. – № 12. – P.1341-1351.
135. Sandoval, Junior E. Synthesis and Characterization of a Hydride-Modified Porous Silica Material as an Intermediate in the Preparation of Chemically Bonded Chromatographic Stationary Phases / Junior E. Sandoval, J. J. Pesek // *Analytical Chemistry*. – 1989. – № 61. – P. 2067-2075.
136. Peng, J. Ionic liquid catalyzed Biginelli reaction under solvent free conditions / J. Peng, Y. Deng // *Tetrahedron Lett*. – 2001. – № 42. – P.5917-5919.
137. Rannu, B. C. Indium (III) chloride-catalyzed one-pot synthesis of dihydropyrimidinones by a three-component coupling of 1,3-dicarbonyl compounds, aldehyde and urea: An improved procedure for Biginelli reaction / B. C. Rannu, A. Hajra, U. Jana // *Journal Organic Chemistry*. – 2000. – № 65. – P. 6270-6272.
138. Tal, D.M. Reactions in dry media: reactions of cholesterol and cholestanes on silica bound ferric chloride Cholestane—diacholestene rearrangement / D.M. Tal, E. Keinan, Y. Mazur // *Tetrahedron*. – 1981. – № 37. – P. 4327-4330.
139. Kamitori, Y. Selective protection of carbonyl compounds. Silica gel treated with thionyl chloride as an effective catalyst for thioacetalization / Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Kimura, T. Yoshida // *Journal Organic Chemistry*. – 1986. – № 51. – P. 1427-1431.
140. Вульфсон, Н. С. Препаративная органическая химия / Н. С. Вульфсон. – М.: ГХИ, 1959. – 889 с.

141. Бюлер, К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон. – М.: Мир, 1973. – Т. 1, 2. – 605 с.
142. Тишлер, М. Синтез органических препаратов / М. Тишлер, А. Ф. Платэ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. – 76 с.
143. Грэг, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грэг, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
144. Пахнутова, Е. Получение сорбентов с привитыми слоями хелатов ацетоуксусного и малонового эфиров для газовой хроматографии / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов, Г. Л. Рыжова // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. С. 179-182.
145. Tayyari, S. F. Vibrational assignment of acetylacetone / S. F. Tayyari, F. Milani-nejad // Spectrochimica Acta Part A. – 2000. – № 56. – P. 2679-2691.
146. Ristova, M. Vibrational spectra of hydrates of some metal (II) malonates / M. Ristova, G. Petrushevski, A. Raskovska, B. Soptrajanov // Journal of molecular structure. – 2009. – P. 93-99.
147. Xue, G. Surface coordination reactions of β -dicarbonyl compounds with metallic copper / G. Xue, J. Dong, Q. Sheng // Journal chemistry society-dalton transactions. – 1991. – P. 407-409.
148. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
149. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
150. Фиалко, М. Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе / М.Б. Фиалко. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981. – 108с.
151. Пахнутова, Е. А. Синтез и свойства хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 58-61.
152. Поундстайк, Д. Практическая растровая электронная микроскопия / Д. Поундстайк, Х. Яковиц. – М.: Мир. 1978. – 656 с.
153. Захарова, Н. В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Н. В. Захарова, М. М. Сычев, В. Г. Корсаков,

С. В. Мякин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т.13. – № 1. – С. 56-62.

154. Минакова, Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учебное пособие / Т. С. Минакова. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.

155. Рощина, Т. М. Хроматография в физической химии / Т. М. Рощина // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 8. – С. 39-46.

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

157. Матвеева, Т. Н. Физико-химические свойства сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов, и их использование в газохроматографическом анализе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Матвеева Татьяна Николаевна. – Т., 2002. – 156 с.

158. Вяхирев, Д.А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова. – М.: Высш. шк., 1987. – 335 с.

159. Rossi, D.T. Automating solid-phase extraction: current aspects and future prospects / D.T. Rossi // Journal Chromatography A. – 2000. – V. 885. – P. 97-113.

160. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. – М.: Издательство стандартов, 1986.

161. ГОСТ 12.1.016-76. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных соединений. – М.: Издательство стандартов, 1976.

162. Мокров, Ю. В. Метрология, стандартизация и сертификация: учебное пособие / Ю. В. Мокров. – Дубна, Международный университет природы, общества и человека Дубна, 2007. – 132 с.

163. Жосан А. И. Сорбционные и хроматографические свойства открытой капиллярной колонки с аэросилом, модифицированным смектико-нематическим 4-н-октилокси-4'-цианобифенилом / А. И. Жосан, Л. А. Онучак, Ю. И. Арутюнов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – № 3. – С. 492-500.

164. Lukas, J. Surface-modified polymeric sorbents based on glycidyl esters /J. Lucas, F. Svec, E. Votavova, J. Kalal // Journal of Chromatography. – 1978. – № 153. – P. 373-380.

165. Шараф, М. А. Хемометрика / М. А. Шараф, Д. Л. Иллмэн, Б. З. Ковальски. – Л.: Химия, 1989. – 296 с.

166. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2 т. / Н. Гринвуд, А. Эршно. – М.: Бином, 2011. – Т.2. – 670 с.

167. Пахнутова, Е. А. Применение сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов для газохроматографического разделения ароматических углеводородов / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слизов // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т.70 – № 6. – С. 638-642.

168. 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.

Приложение А

ИК-спектры хелатов металлов и исследуемых сорбентов

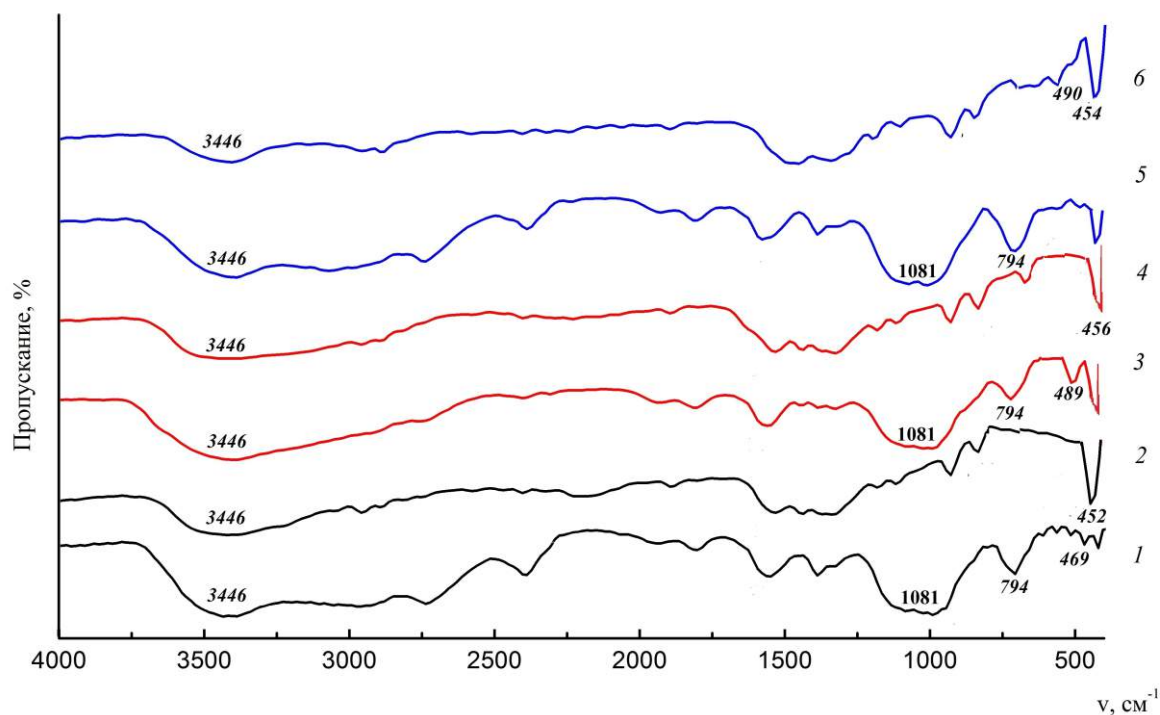


Рисунок А1 – ИК-спектры ацетилацетонатов никеля (1), кобальта (3), меди (5) и Силохрома С-120 со слоями ацетилацетонатов никеля (2), кобальта (4), меди (6)

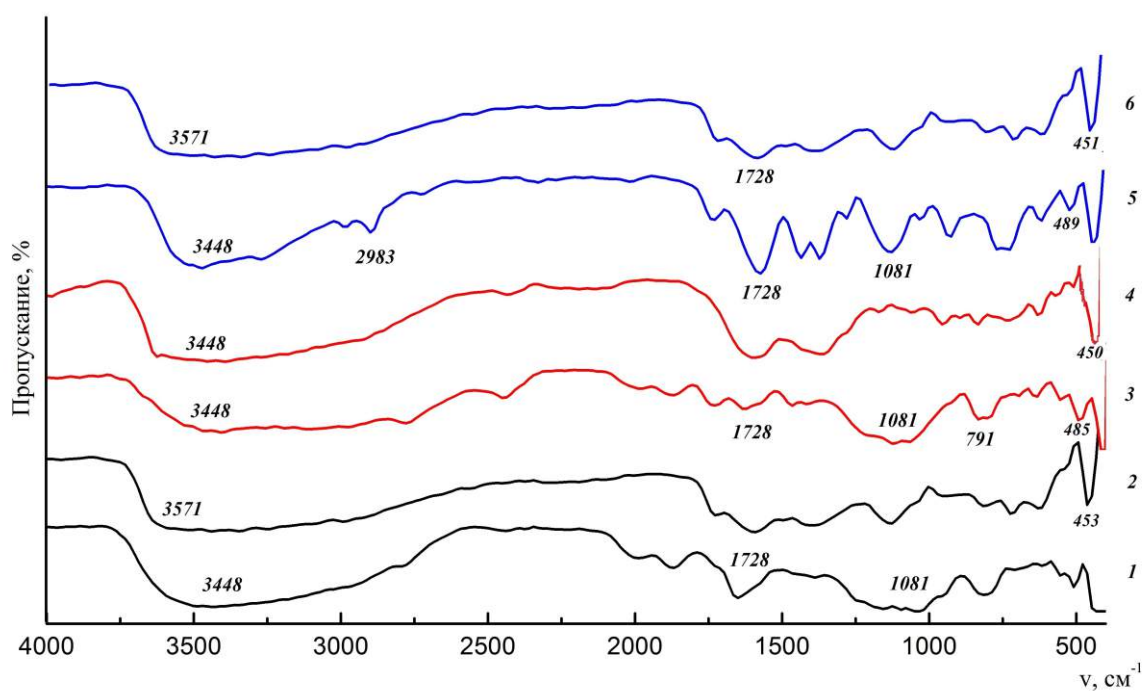


Рисунок А2 – ИК-спектры малонатов никеля (1), кобальта (3), меди (5) и Силохрома С-120 со слоями никеля (2), кобальта (4), меди (6)

Приложение Б

Термограммы синтезированных хелатов

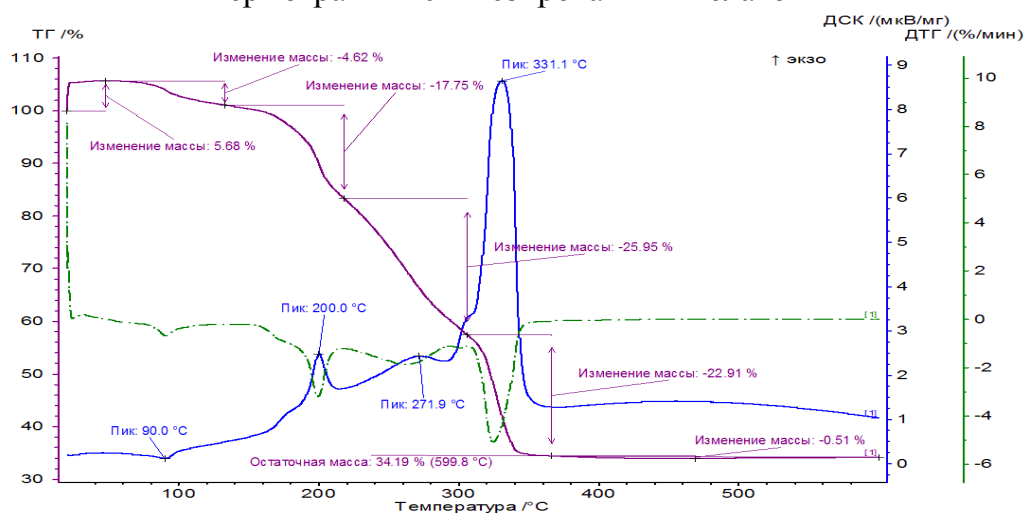


Рисунок Б1 – Термограмма этилацетоацетата никеля

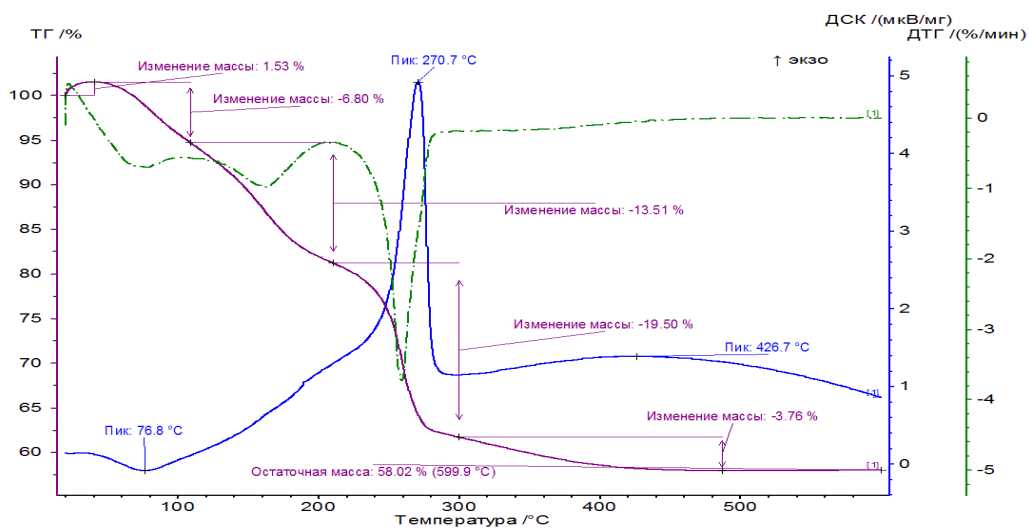


Рисунок Б2 – Термограмма малоната никеля

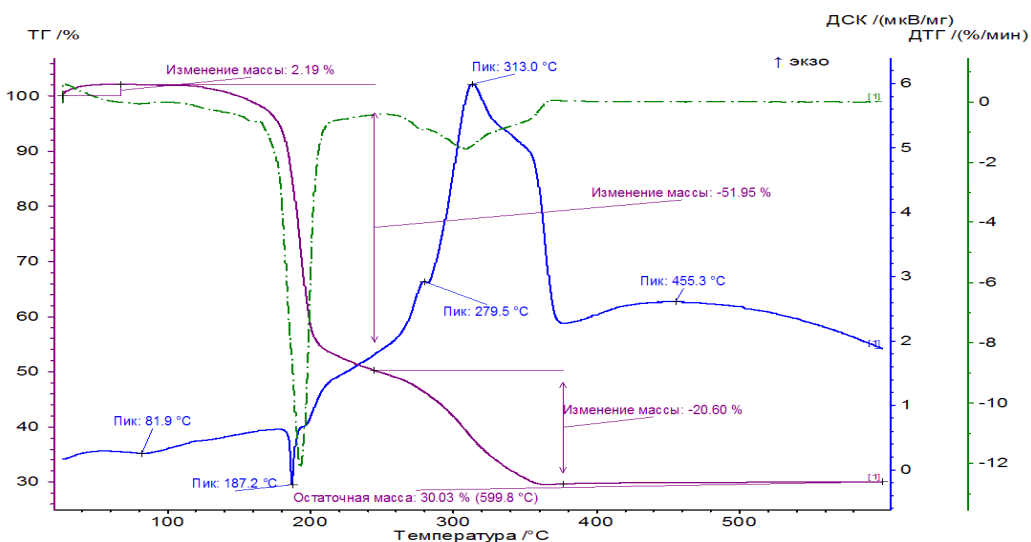


Рисунок Б3 – Термограмма этилацетоацетата меди

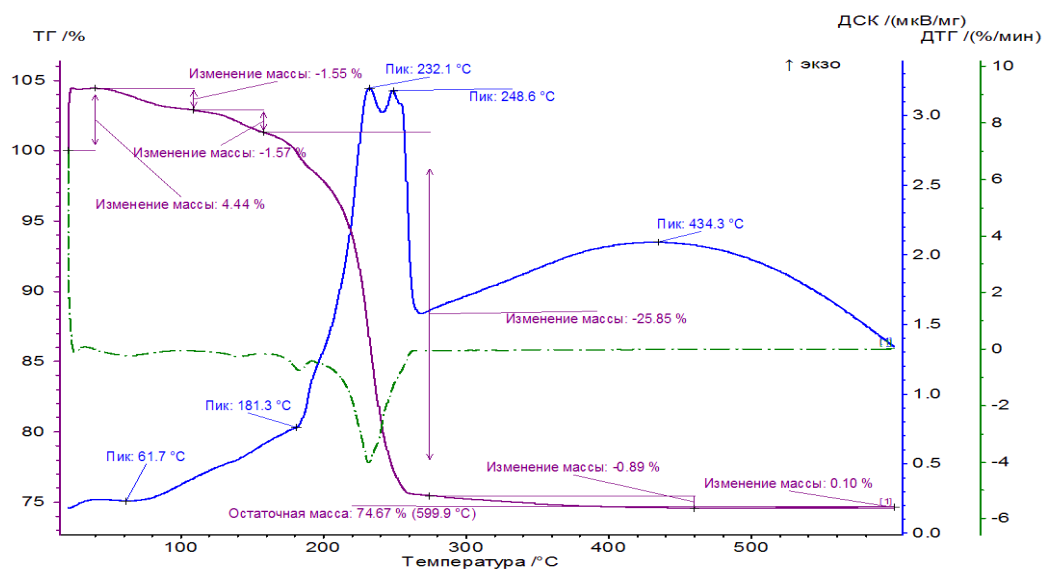


Рисунок Б4 – Термограмма малоната меди

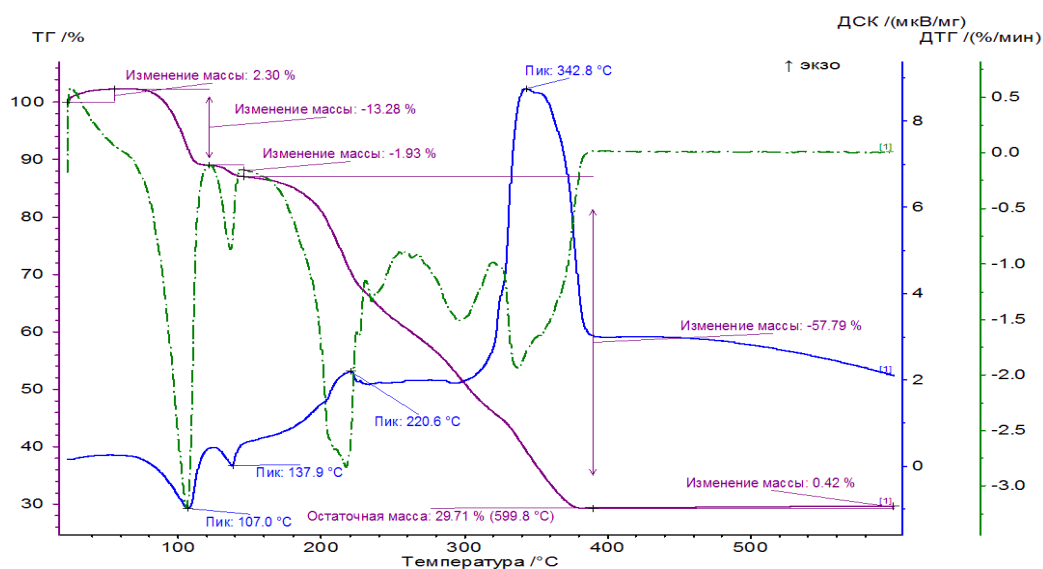


Рисунок Б5 – Термограмма ацетилацетоната кобальта

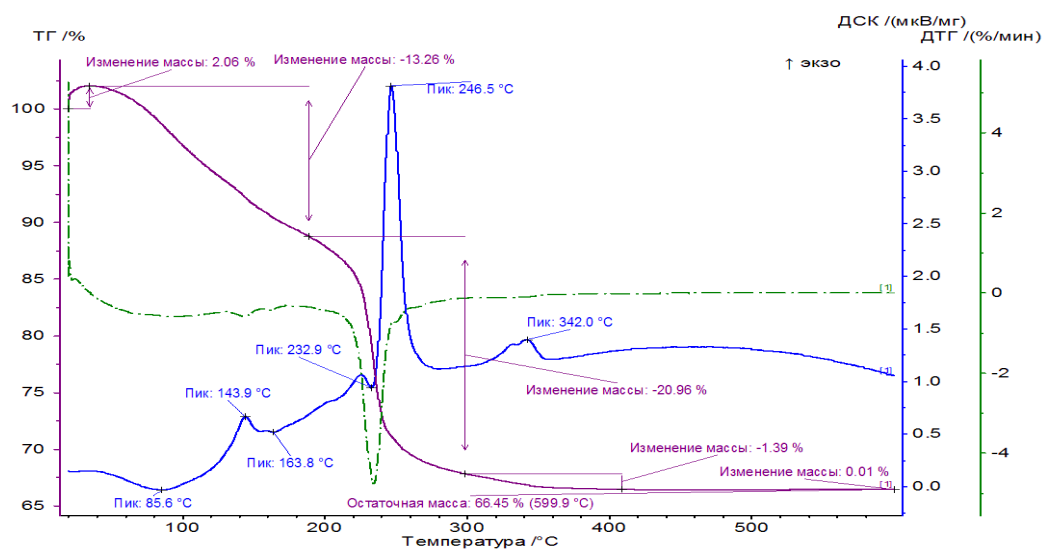


Рисунок Б6 – Термограмма этилацетоацетата кобальта

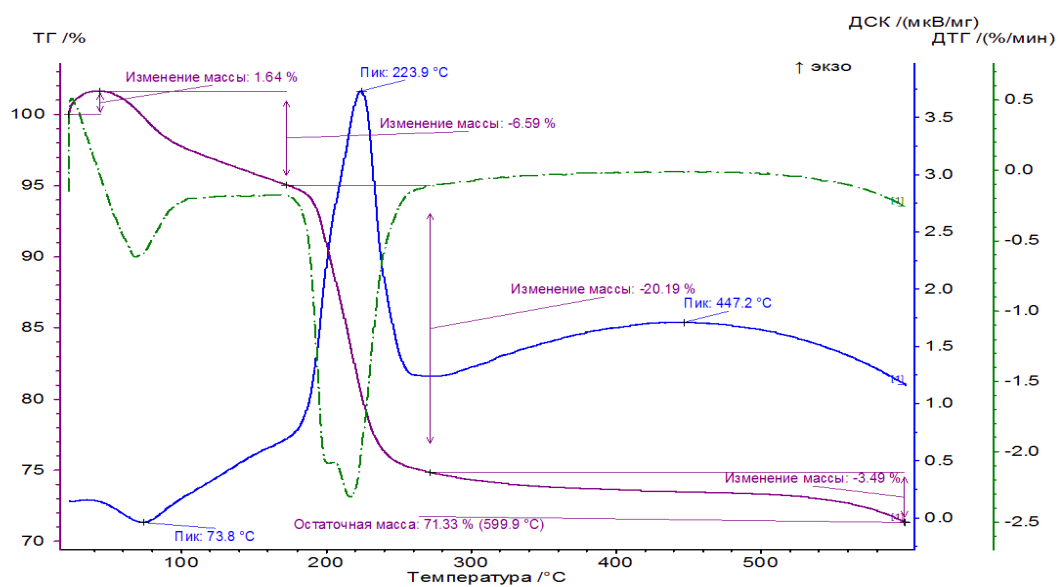


Рисунок Б7 – Термограмма малоната кобальта

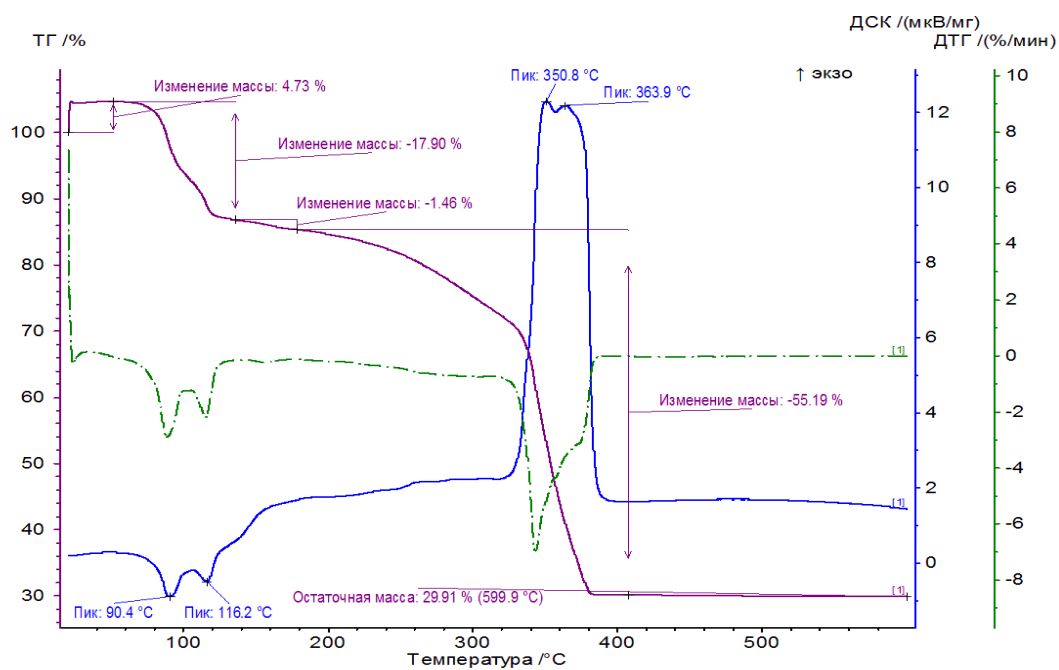


Рисунок Б8 – Термограмма ацетилацетоната никеля

Приложение В

Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для хелатсодержащих сорбентов

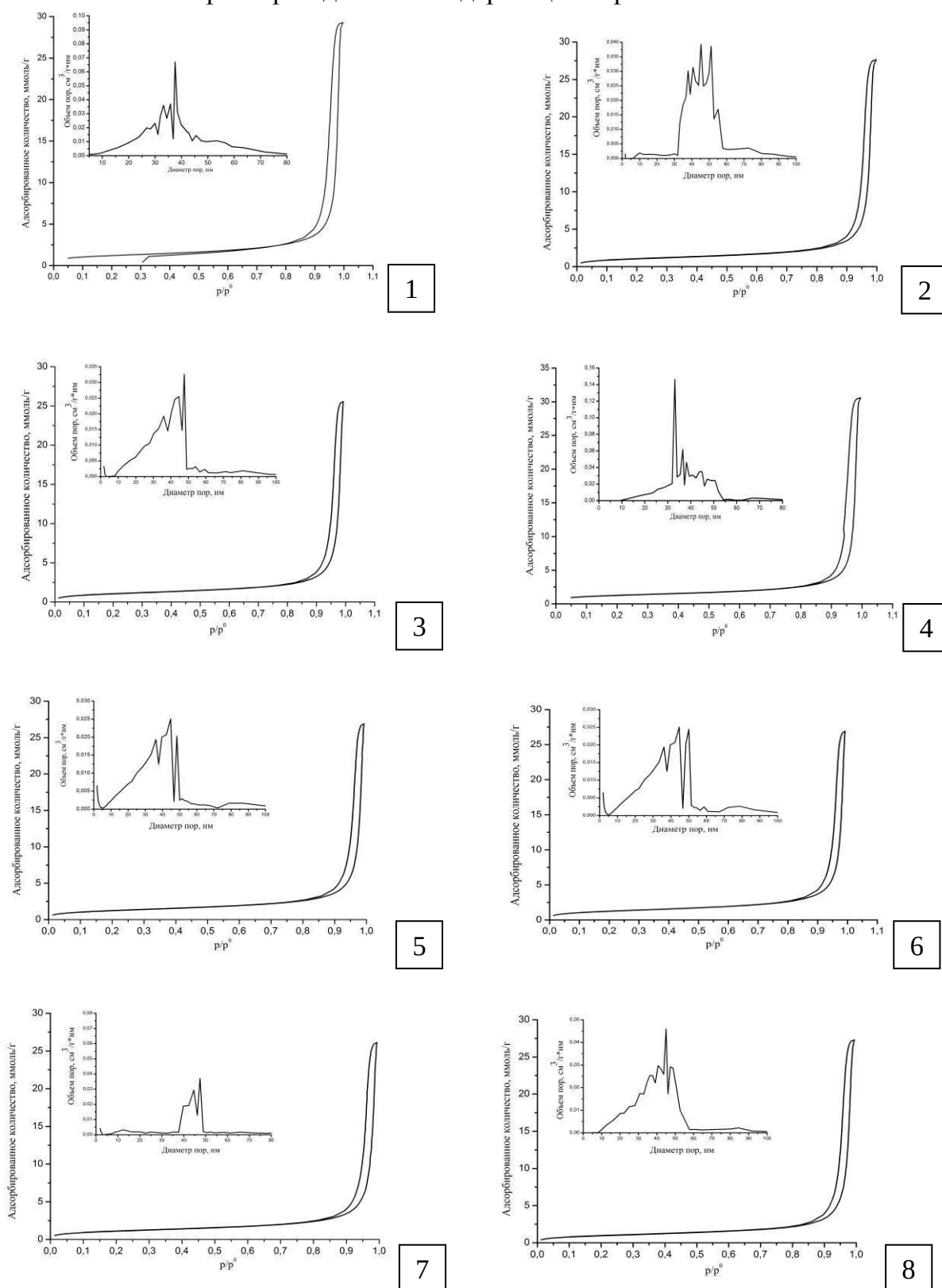
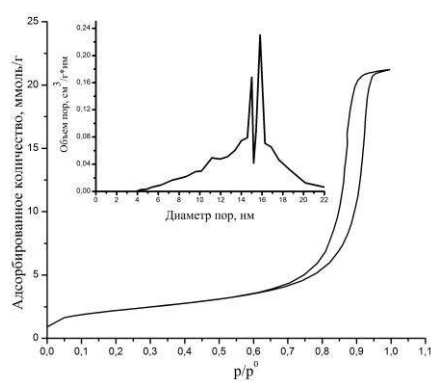
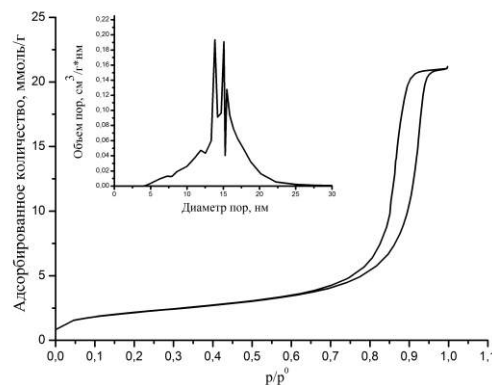


Рисунок В1 - Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силохрома С-120 с привитыми группами ацетилацетонатов никеля (1), кобальта (2), меди (3), этилацетоацетатов никеля (4), кобальта (5), меди (6), малонатов кобальта (7), меди (8)



1

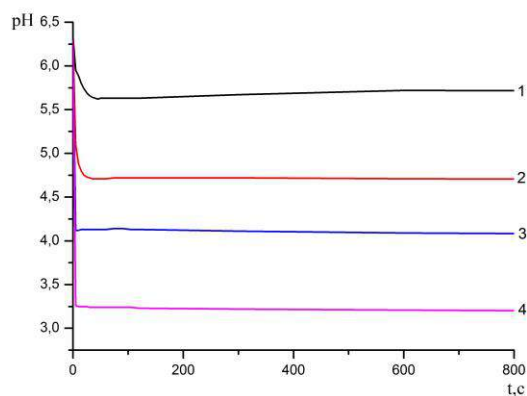


2

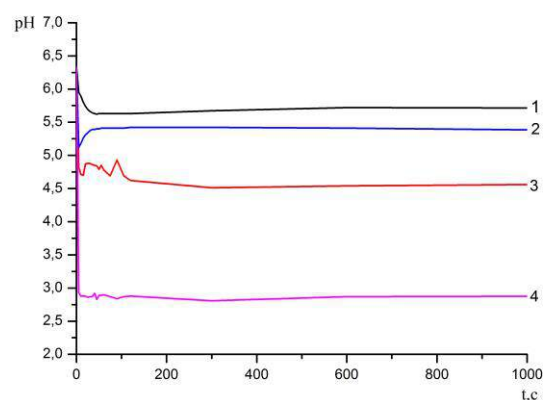
Рисунок В2 - Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силипора 200 с привитыми группами ацетилацетоната (1) и этилацетоацетата никеля

Приложение Г

Данные метода рН-метрии для хелатсодержащих сорбентов на основе Силохрома С-120



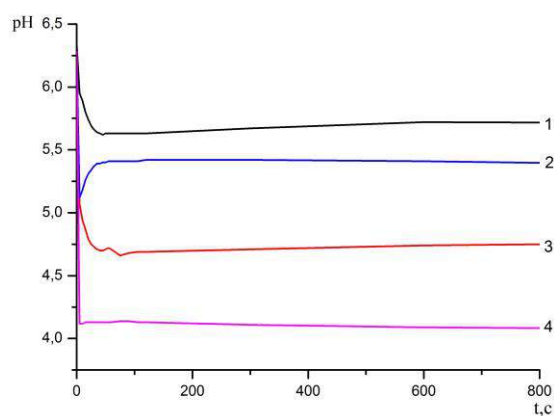
а



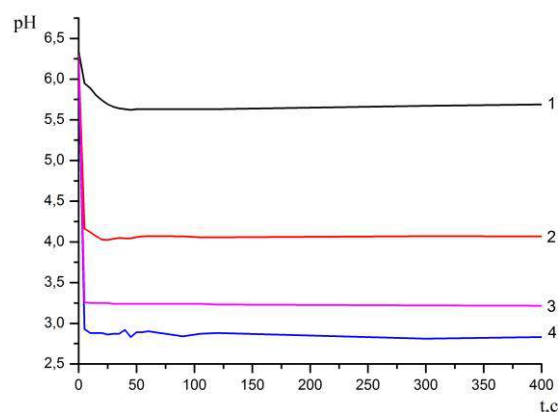
б

Рисунок Г.1 - Изменение рН водных суспензий во времени для:

а) 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Co(AA), 3 - Силохром С-120 + Co(AУЭ), 4- Силохром С-120 + Co(MЭ); б) 1 – Силохром С-120, 2 - Силохром С-120+ Cu(AУЭ), 3 - Силохром С-120+ Cu(AA), 4 - Силохром С-120+ Cu(MЭ)



а



б

Рисунок Г.2 - Изменение рН водных суспензий во времени для:

а) 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(AУЭ), 3 - Силохром С-120 + Co(AУЭ), 4- Силохром С-120 + Cu(AУЭ); б) 1 – Силохром С-120, 2 - Силохром С-120+ Ni(MЭ), 3 - Силохром С-120+ Co(MЭ), 4 - Силохром С-120+ Cu(MЭ)

Таблица Г.1 - Кислотно-основные параметры исследуемых сорбентов

Сорбент	pH ₀	pH ₁₀	pH ₆₀	pH ₁₂₀	pH _{иис}
Силохром С-120 + Ni(AУЭ)	6,2	4,9	4,7	4,7	4,8
Силохром С-120 + Co(AУЭ)	6,0	5,2	5,7	5,4	5,2
Силохром С-120 + Cu(AУЭ)	6,6	4,1	4,1	4,1	4,1
Силохром С-120 + Ni(MЭ)	6,2	4,1	4,0	4,0	4,1
Силохром С-120 + Co(MЭ)	6,0	3,3	3,2	3,2	3,1
Силохром С-120 + Cu(MЭ)	6,0	2,9	2,8	2,8	2,9

Приложение Д

Хроматографические данные исследования сорбентов с привитыми группами хелатов металлов

Таблица Д.1 – Приведенные времена удерживания (t'_R) и индексы Ковача (I) для Силохрома С-120 с привитыми хелатами металлов, 150 °С

Соединение	Силохром + Co(AA)		Силохром + Co(AУЭ)		Силохром + Co(МЭ)		Силохром + Cu(AA)		Силохром + Cu(AУЭ)		Силохром + Cu(МЭ)	
	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I	t'_R	I
Нитропропан	3,71	1144	3,78	1156	4,41	1172	5,02	1194	5,32	1197	5,81	1227
Бутанон-2	2,34	1027	3,22	1177	3,91	1268	3,20	1117	3,27	1126	4,21	1432
Гептен-1	0,79	717	0,59	652	0,80	756	0,89	736	0,92	738	0,84	756
Метанол	0,85	749	0,74	723	1,38	867	1,55	809	0,87	723	1,22	827
Этанол	2,00	906	2,08	910	2,63	1051	2,20	946	2,30	1011	2,93	1068
Пропанол	3,02	1156	2,39	1042	5,10	1516	3,69	1169	3,50	1122	5,30	1447
CCl ₄	0,40	579	0,38	511	0,45	654	0,55	594	0,49	546	0,55	681
Хлороформ	0,44	587	0,40	517	0,44	653	0,47	597	0,50	571	0,46	657
1,2-дихлорэтан	0,75	715	0,68	609	0,78	752	0,87	727	0,83	710	0,80	756
Бензол	0,69	711	0,72	719	0,73	735	0,89	731	0,96	748	0,85	759
Толуол	1,27	830	1,22	804	1,28	837	1,64	849	1,17	850	1,38	845
п-Ксилол	2,14	1070	2,24	972	2,43	1108	2,89	1117	1,96	917	2,46	1123
м-Ксилол	2,85	1123	2,30	993	2,58	1188	3,30	1131	2,17	964	2,78	1225
о-Ксилол	2,44	1083	2,22	941	2,65	1171	3,15	1124	2,00	937	2,71	1204
Мезитилен	4,13	1415	3,64	1245	4,18	1358	4,67	1421	3,17	1224	4,38	1487
Этилбензол	2,19	914	1,97	963	2,10	975	2,39	976	1,91	909	2,30	1066
Псевдокумол	4,27	1323	4,21	1317	4,96	1422	5,47	1565	3,67	1324	5,15	1512
п-Цимол	5,27	1416	5,47	1437	6,46	1603	6,35	1732	4,00	1467	6,46	1690

Приложение Е

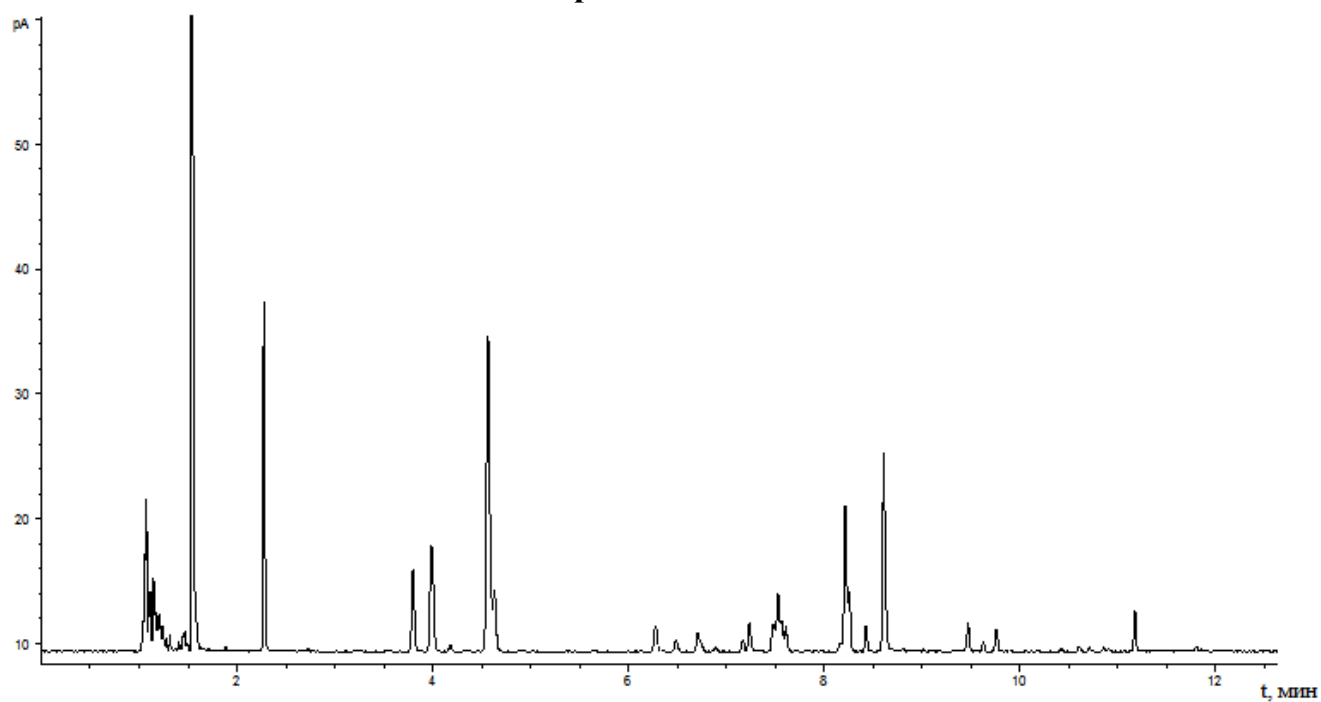


Рисунок Е.1 - Хроматограмма примесных соединений сточной воды ООО «Томскнефтехим», полученная без предварительного концентрирования

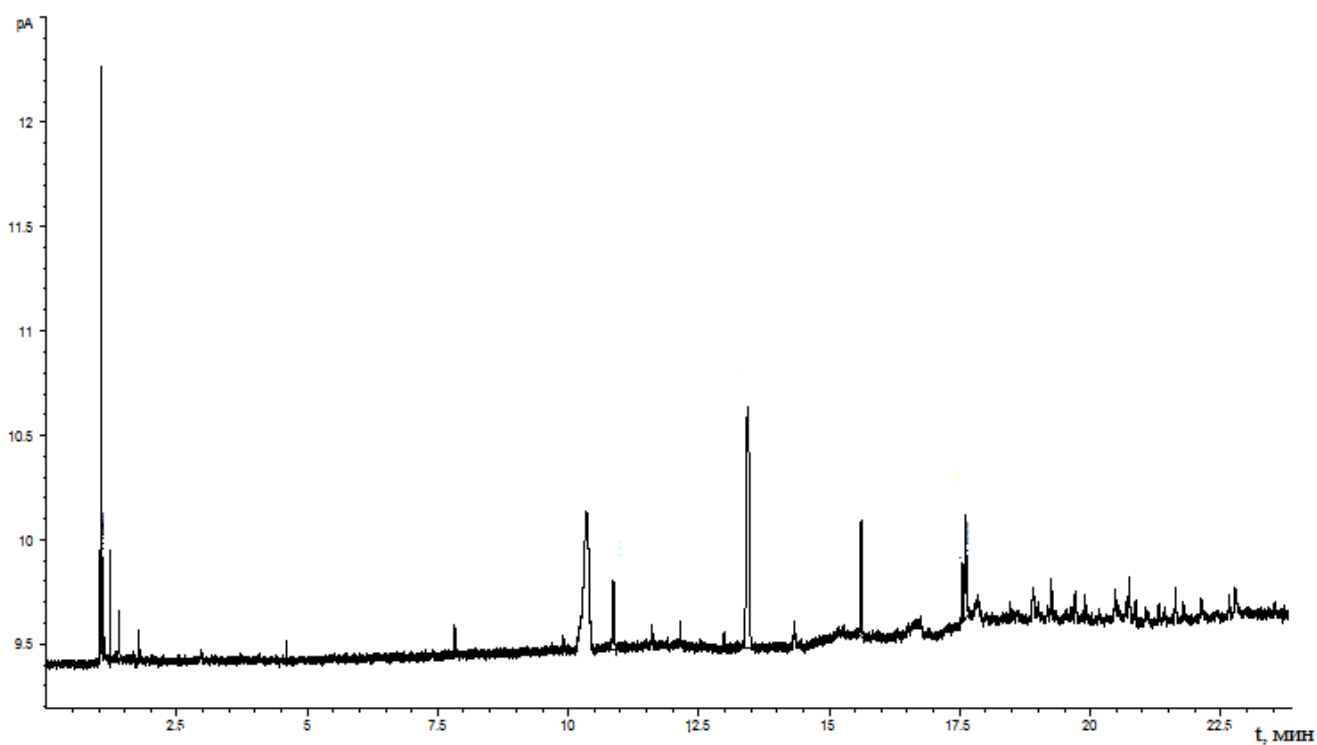


Рисунок Е.2 - Хроматограмма примесных соединений воды реки Ушайки, полученная без предварительного концентрирования