ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 3 Март 2007

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.naukaran.ru
http://www.maik.ru

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 3 2007 Март

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция), Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды), Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2007 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 3, 2007

МАТЕРИАЛЫ X МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ "ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ"

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Физико-химическая динамика дисперсных систем в процессах получения структурированных сорбентов и катализаторов
Н. Б. Урьев 391

Темплатный синтез мезопористых кремнеземов с тиомочевинной функциональной группой
Е. И. Гона, Ю. Л. Зуб, Н. А. Ярошенко, Я. Говорек 399

Органо-неорганические композиты на основе тетраэтоксисилана и азотистых полиоснований
Н. С. Шаглаева, О. В. Лебедева, Ю. Н. Пожидаев, Р. Г. Султангареев, С. С. Бочкарева, Л. А. Еськова 406

Пористые ксерогели с бифункциональным поверхностным слоем состава $\equiv Si(CH_2)_3SH/\equiv Si(CH_2)_2CH_3$
Г. И. Добрянская, И. В. Мельник, Ю. Л. Зуб, А. Дабровский 410

Структура пористого углерода, образующегося в результате химического дегидрогалогенирования и последующей термообработки галогенполимеров
Ю. Г. Кряжев, С. С. Букалов, В. А. Дроздов, В. А. Лихолобов 418

Моделирование процессов структурообразования в дисперсных системах
И. В. Кучин, Н. Б. Урьев 421

Фрактальная структура нанокомпозиционных полимеркремнеземных сорбентов для хроматографии
Б. Д. Кабулов, К. А. Ахунджанов, Ф. У. Юнусов, О. А. Шпигун, С. С. Негматов 426

Особенности формирования нанотрубок и мезопористых материалов на основе оксидов ванадия
А. Ю. Мышастый, А. В. Швец, В. С. Дядюн, О. М. Жигалина, В. Г. Ильин 429

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Применение углеродных адсорбентов для извлечения ионов серебра из растворов и пульп
Т. Ю. Афонина, В. И. Дударев, Л. М. Ознобихин, Ю. С. Сырых 432

Поверхностное натяжение бинарных подвижных фаз для жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков, Д. С. Беляев, Е. А. Хорохордина, Е. А. Подолина 438

Коэффициенты распределения в системе вода–додекан и теплоты адсорбции спиртов C_1–C_8 на кремнеземе
В. В. Мазаев, Н. Н. Томчук, Н. А. Лавренова 442

Коэффициенты распределения в системе вода–додекан и теплоты адсорбции на гидрофильном и гидрофобном носителях моноалкиловых эфиров этиленгликоля
В. В. Мазаев, Н. А. Лавренова, Н. Н. Томчук 447

Изотермы сорбции этанола на хитозане
Т. А. Котельникова, Б. В. Кузнецов 452

О математическом описании изотермы сорбции паров воды в зернах различных злаковых культур
В. В. Угрозов, А. Н. Филиппов, Ю. И. Сидоренко 458

Кислотно-основные характеристики поверхности α-Al_2O_3. Методы потенциометрии и смачивания
А. Э. Кучек, Е. В. Грибанова 462

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Ионохроматографическое определение констант ионного обмена алифатических гидразинов и аминов на сульфокатионообменниках на основе силикагеля
И. А. Родин, А. Д. Смоленков, А. В. Шпак, О. А. Шпигун 466

Оценка влияния остаточных силанольных групп на суммарное удерживание в обращенно-фазовой хроматографии
В. И. Дейнека 473

Хроматографические методы определения нейтральных липидов в желчных камнях
Н. Ю. Третьяков, А. С. Коростелев, В. В. Батурин, А. Л. Коркин 477

Перенос гликолей через ионообменную мембрану МА-41 из водных и водно-солевых растворов
М. В. Рожкова, А. Г. Рожкова, Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник 482

Эффективность поликапиллярных колонок
А. П. Ефименко, И. И. Науменко, В. К. Соболева 488

Высокочувствительное и специфичное определение 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола методом газовой хроматографии/тройной масс-спектрометрии
Э. Д. Вирюс, Г. М. Родченков 493

ВЭЖХ-определение неоптерина в биологических жидкостях для клинического использования
А. А. Дутов, Д. А. Никитин, З. Ц. Ринчинов, П. П. Терешков, П. Б. Цыдендамбаев, А. А. Федотова 499

Сочетание твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле с ВЭЖХ-определением фурановых производных в трансформаторных маслах
Н. А. Проскурина, М. М. Ильин, В. А. Даванков, К. С. Сычев, С. Ю. Костиков 502

Монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола в капиллярной жидкостной хроматографии
Е. Н. Викторова, А. Ю. Канатьева, А. А. Королев, А. А. Курганов 507

Влияние давления подвижной фазы на динамические и разделяющие свойства монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола в газовой хроматографии
А. В. Козин, А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов 512

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионный транспорт в материалах с развитой поверхностью
В. В. Белоусов 521

Физико-химические свойства сорбентов на основе аминополистирола и 4-амино-N-азобензолсульфамида
Н. Н. Басаргин, Н. И. Косолапова, В. Ю. Аникин, Ю. Г. Розовский 532

Работа разделения и изменение энтропии смеси
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 536

Термодинамическая интерпретация однократного акта разделения компонентов идеального раствора дистилляцией
В. П. Чижков, В. Н. Бойцов 540

Вероятностный подход в оценке коэффициента разделения нанофильтрационных мембран по отдельным ионам в многокомпонентных смесях
А. В. Смирнов, А. С. Бартов, О. Д. Смирнова 545

Нагрузочные характеристики монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии
А. А. Королев, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, А. В. Козин, А. А. Курганов 552

Диффузионный транспорт водных растворов хлоридов щелочных металлов в мембранах из пористого стекла
В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Е. С. Стромова 558

Адсорбционные свойства γ-Al_2O_3, измеренные методом газовой хроматографии
И. А. Бардина, О. С. Жукова, Н. В. Ковалева, Н. Самадани-Лангеруди, С. Н. Ланин 563

Монолитные капиллярные колонки на основе этиленгликольдиметакрилата в капиллярной жидкостной хроматографии
А. Ю. Канатьева, А. А. Королев, Е. Н. Викторова, А. А. Курганов 568

Поликапиллярная газохроматографическая колонка с золь–гель-сорбентом на основе оксида алюминия
Ю. В. Патрушев, Ю. Г. Вервекин, В. Н. Сидельников 573

Contents

Vol. 81, No. 3, 2007

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Ltd.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

MATERIALS OF X INTERNATIONAL CONFERENCE "THEORETICAL PROBLEMS OF SURFACE CHEMISTRY, ADSORPTION, AND CHROMATOGRAPHY"

SORPTION MATERIALS. SYNTHESIS AND PROPERTIES

The Physicochemical Dynamics of Disperse Systems in the Preparation of Structured Sorbents and Catalysts
N. B. Ur'ev 391

The Template Synthesis of Mesoporous Silicas with the Thiourea Functional Group
E. I. Gona, Yu. L. Zub, N. A. Yaroshenko, and Ya. Goworek 399

Organoinorganic Composites Based on Tetraethoxysilane and Nitrogen Polybases
N. S. Shaglaeva, O. V. Lebedeva, Yu. N. Pozhidaev, R. G. Sultangareev, S. S. Bochkareva, and L. A. Es'kova 406

Porous Xerogels with a Bifunctional Surface Layer of the Composition $\equiv Si(CH_2)_3SH/\equiv Si(CH_2)_2CH_3$
G. I. Dobryanskaya, I. V. Mel'nik, Yu. L. Zub, and A. Dabrowski 410

The Structure of Porous Carbon Formed in the Chemical Dehydrohalogenation of Halogenated Polymers Followed by Thermal Treatment
Yu. G. Kryazhev, S. S. Bukalov, V. A. Drozdov, and V. A. Likholobov 418

Simulation of Structure Formation in Disperse Systems
I. V. Kuchin and N. B. Ur'ev 421

The Fractal Structure of Nanocomposition Polymer-Silica Sorbents for Chromatography
B. D. Kabulov, K. A. Akhundzhanov, F. U. Yunusov, O. A. Shpigun, and S. S. Negmatov 426

The Special Features of Formation of Nanotubes and Mesoporous Materials on the Basis of Vanadium Oxides
A. Yu. Myshastyi, A. V. Shvets, V. S. Dyadyun, O. M. Zhigalina, and V. G. Il'in 429

SURFACE CHEMISTRY AND ADSORPTION PROCESSES

The Use of Carbonaceous Adsorbents for the Extraction of Silver Ions from Solutions and Slurries
T. Yu. Afonina, V. I. Dudarev, L. M. Oznobikhin, and Yu. S. Syrykh 432

Surface Tension of Binary Mobile Phases for Liquid Chromatography
O. B. Rudakov, D. S. Belyaev, E. A. Khorokhordina, and E. A. Podolina 438

Distribution Coefficients in the Water–Dodecane System and the Heats of Adsorption of C_1–C_8 Alcohols on Silica
V. V. Mazaev, N. N. Tomchuk, and N. A. Lavrenova 442

Distribution Coefficients in the Water–Dodecane System and Heats of Adsorption of Ethylene Glycol Monoalkyl Ethers on Hydrophilic and Hydrophobic Carriers
V. V. Mazaev, N. A. Lavrenova, and N. N. Tomchuk 447

The Isotherms of Ethanol Sorption on Chitosan
T. A. Kotel'nikova and B. V. Kuznetsov 452

On a Mathematical Description of the Isotherm of Water Vapor Sorption on Grains of Various Cereals
V. V. Ugrozov, A. N. Filippov, and Yu. I. Sidorenko 458

The Acid–Base Characteristics of the Surface of α-Al_2O_3: Potentiometry and Wetting Methods
A. E. Kuchek and E. V. Gribanova 462

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION

Ion-Chromatographic Determination of the Constant of Ion Exchange of Aliphatic Hydrazines and Amines on Silica-Gel-Based Sulfocationites
I. A. Rodin, A. D. Smolenkov, A. V. Shpak, and O. A. Shpigun 466

Evaluation of the Influence of Residual Silanol Groups on the Total Retention in Reversed-Phase Chromatography
V. I. Deineka 473

Chromatographic Methods for Determination of the Neutral Lipids in Gallstones
N. Yu. Tretyakov, A. S. Korostelev, V. V. Baturin, and A. L. Korkin 477

Transfer of Glycols through an MA-41 Ion-Exchange Membrane from Aqueous and Salt–Aqueous Solutions
M. V. Rozhkova, A. G. Rozhkova, E. V. Butyrskaya, and V. A. Shaposhnik 482

Efficiency of Multicapillary Columns
A. P. Efimenko, I. I. Naumenko, and V. K. Soboleva 488

Highly Sensitive, Specific Determination of 17α-Methyl-5β-androstane-3α,17β-diol by Gas Chromatography Coupled to Triple Mass Spectrometry
E. D. Viryus and G. M. Rodchenkov 493

HPLC Determination of Neopterin in Biological Liquids for Clinical Purposes
A. A. Dutov, D. A. Nikitin, Z. Ts. Rinchinov, P. P. Tereshkov, P. B. Tsydendambaev, and A. A. Fedotova 499

A Combination of Solid-Phase Extraction on Crosslinked Polystyrene with HPLC Determination of Furan Derivatives in Transformer Oils
N. A. Proskurina, M. M. Il'in, V. A. Davankov, K. S. Sychev, and S. Yu. Kostikov 502

Divinylbenzene-Based Monolithic Capillary Columns in Capillary Liquid Chromatography
E. N. Viktorova, A. Yu. Kanat'eva, A. A. Korolev, and A. A. Kurganov 507

Effect of the Carrier Gas Pressure on the Dynamic and Separation Characteristics of Divinylbenzene-Based Monolithic Capillary Columns for Gas Chromatography
A. V. Kozin, A. A. Korolev, V. E. Shiryaeva, T. P. Popova, and A. A. Kurganov 512

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Ion Transport in Materials with a Developed Surface
V. V. Belousov 521

Physicochemical Properties of Aminopolystyrene- and 4-Amino-N-Azobenzenesulfonamide-Based Sorbents
N. N. Basargin, N. I. Kosolapova, V. Yu. Anikin, and Yu. G. Rozovskii 532

Work of Separation and Entropy of Mixing
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 536

Thermodynamic Interpretation of a Single Event of Separation of the Components during the Distillation of an Ideal Solution
V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov 540

Probabilistic Approach to Evaluating the Coefficient of Separation of Individual Ions from Multicomponent Mixtures on Nanofiltering Membranes
A. V. Smirnov, A. S. Bartov, and O. D. Smirnova 545

Loading Capacities of Monolithic Capillary Columns in Gas Chromatography
A. A. Korolev, T. P. Popova, V. E. Shiryaeva, A. V. Kozin, and A.A. Kurganov 552

Diffusion Transport of Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides in Porous Glass Membranes
V. N. Pak, A. B. Nepomnyashchii, and E. S. Stromova 558

Adsorption Properties of γ-Al_2O_3 as Measured by Gas Chromatography
I. A. Bardina, O. S. Zhukova, N. V. Koroleva, N. Samadani-Langerudi, and S. N. Lanin 563

Monolithic Capillary Columns for Liquid Chromatography on the Basis of Ethylene Glycol Dimethylacrylate
A. Yu. Kanat'eva, A. A. Korolev, E. N. Viktorova, and A. A. Kurganov 568

A Polycapillary Gas Chromatographic Column with a Sol–Gel Sorbent Based on Aluminum Oxide
Yu. V. Patrushev, Yu. G. Vervekin, and V. N. Sidel'nikov 573

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 391–398

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 541.182

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2007 г. Н. Б. Урьев

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: uriev@phyche.ac.ru

Рассмотрены процессы формирования структуры сорбентов и катализаторов на основе высокодисперсных твердых фаз в динамических условиях. С позиций новой области физикохимии дисперсных систем – физико-химической динамики проанализированы реокинетические изменения контактных взаимодействий и реологических свойств композиций из высокодисперсных компонентов в условиях непрерывного сдвига и его сочетания с осцилляцией. Обоснованы причины и условия достижения максимальной однородности систем.

В ряду основных факторов, определяющих свойства сорбентов и катализаторов, образуемых из высокодисперсных твердых фаз, формирующих структуру гранулированных пористых материалов, можно выделить три наиболее существенные:

1) прочность как в статических, так и в динамических условиях;

2) пористость (объем и распределение по форме и размеру);

3) свойства поверхности пор.

В данной статье преимущественное внимание уделено первым двум факторам. Что касается свойств поверхности пор гранулированных сорбентов и катализаторов, то этот, несомненно, важнейший фактор требует самостоятельного рассмотрения и выходит за рамки данной статьи.

Прочность структуры сорбентов и катализаторов

Проблема "синтеза" прочных сорбентов и катализаторов, получаемых так называемым смесевым методом из высокодисперсных твердых фаз, прежде всего предусматривает решение приоритетной классической задачи: установление функциональной зависимости между прочностью индивидуальных контактов, образуемых частицами твердых фаз (f_c), и прочностью формирующейся из частиц в результате химических и фазовых превращений структуры (P_m) с учетом ее пористости.

Как известно, в соответствии с теорией прочности пористых структур [1–4], в общем виде соотношение между прочностью индивидуальных контактов и прочностью структуры глобулярного типа выражается следующим соотношением [3]:

$$P_m \approx \chi f_c, \qquad (1)$$

где χ – число контактов на единицу поверхности разрушения.

Величина $\chi = \chi(r, П)$, где r – радиус частиц, $П$ – пористость системы;

$$\chi = \frac{1}{(2r)^2(\bar{n}_i)^2}; \quad П = 1 - \frac{\pi}{6(\bar{n}_i)^3}(3\bar{n} - 2) \quad [5],$$

где $\bar{n}_i$ – число частиц от узла до узла пересекающихся цепочек частиц. Для структур с относительно низкой пористостью $\chi \approx \frac{1}{(2r)^2}$.

Вместе с тем предложенный в работах аналогичный вариант теории прочности пористых структур [1, 2, 6] можно выразить в упрощенном виде формулы (2):

$$P_m = \alpha f_c n^{2/3} = \alpha f_c \frac{f(\varphi)}{\bar{d}^2}, \qquad (2)$$

где α – коэффициент, учитывающий геометрию упаковки частиц твердых фаз в структуре ($\alpha \approx 1$), φ – объемная концентрация твердой фазы (равная $1 - П$, где $П$ – пористость) $\varphi = \varphi_m/(\varphi_m + \varphi_ж + \varphi_г)$, где φ_m – объемная доля твердой фазы, $\varphi_ж$ и $\varphi_г$ – соответственно жидкой и газовой фаз.

Существенно важный вывод, вытекающий из соотношения (2), состоит в том, что прочность

* Конференция состоялась 24–28 апреля 2006 г. (пансионат "Клязьма", Москва)

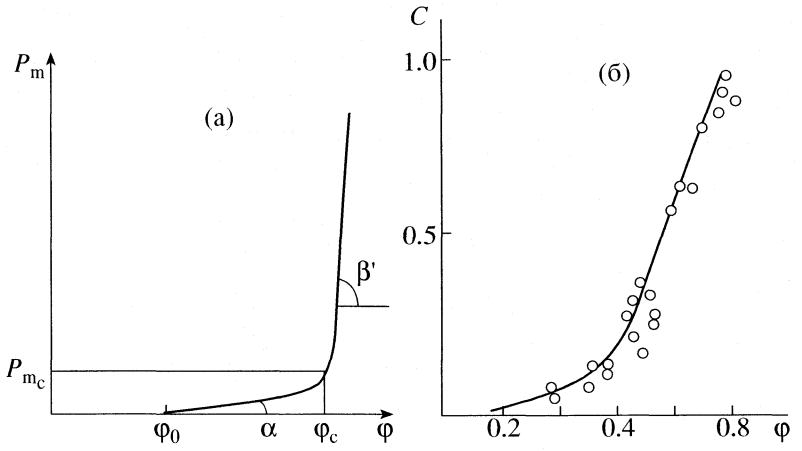


Рис. 1. Зависимость прочности дисперсных структур от концентрации (пористости) дисперсной фазы в дисперсионной среде: а – общий характер зависимости; б – зависимость, найденная с использованием теории перколяции; точки – экспериментальные данные; φ_0 – концентрация, соответствующая началу формирования объемных пористых структур, φ_c – концентрация, P_{mc} – прочность, соответствующая началу резкого упрочнения структуры, α и β' – соответственно углы, характеризующие интенсивность нарастания прочности с ростом концентрации.

структуры, естественно пропорциональная прочности индивидуальных контактов и их числу на единице площади, обратно пропорциональна квадрату среднего размера (диаметра) частиц, что позволяет, увеличив их дисперсность, резко повысить прочность образуемых ими структур.

Развитая позднее теория прочности пористых структур, основанная на использовании теории перколяции [4, 6], позволяет в общем виде сформулировать зависимость прочности структуры от ее пористости независимо от характера упаковки частиц. Ниже приведена формула, обобщающая это соотношение:

$$C(П) = 1 - k\left(1 - \frac{1 - П}{1 - П_0}\right) \approx 2.7\text{–}4.2П, \qquad (3)$$

$$П_0 = 1 - \varphi_0.$$

Параметр $C = P_m(\nu)/P_m(I')$, где $P_m(\nu)$ – прочность пористой структуры при любом значении эффективной пористости, $P_m(I')$ – прочность структуры при максимальной объемной концентрации частиц дисперсных фаз в дисперсионной среде.

Критическое значение относительной пористости $\nu_c = \varphi_0/\varphi_{max}$ отвечает максимальному значению пористости, при которой возникает структурная сетка.

В соответствии с теорией прочности пористых структур, общий вид зависимости прочности от пористости или от концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде может быть проиллюстрирован рис. 1.

Определение прочности индивидуальных контактов f_c в сформировавшейся структуре сорбентов и катализаторов при непосредственном контакте частиц может быть осуществлено в соответствии с формулой [5]:

$$f_c = Ne^2/4\pi b^2\varepsilon_0, \qquad (4)$$

где N – число валентных связей, возникающих в контакте, e – заряд электрона, ε_0 – электрическая постоянная, b^2 – межатомное расстояние, составляющее от долей до нескольких нанометров.

Вместе с тем прочность непосредственного, а при возникновении в результате химических или фазовых превращений (например, в результате кристаллизационного структурообразования [1, 2, 7] или спекания) фазового контакта может быть определена измерением по силе разрыва контакта двух частиц [8–10].

Процесс получения структурированных дисперсных пористых материалов (как и вообще композиционных материалов), образуемых в результате контактных взаимодействий между преимущественно высокодисперсными частицами твердых фаз путем смешения компонентов, последующего гранулирования, а затем отверждения в результате кристаллизационного структурообразования, спекания или конденсации, сопровождается качественными изменениями типов контактов между частицами.

На рис. 2 представлены основные типы контактов и соответствующие им виды структур, возникновение и превращение которых отвечает различным последовательным этапам кинетики формирования структуры гранулированных сорбентов и катализаторов.

Таким образом, процесс формирования структуры начинается с самопроизвольного возникновения контактов точечного типа (непосредственных, рис. 2а) с переходом при введении жидкой

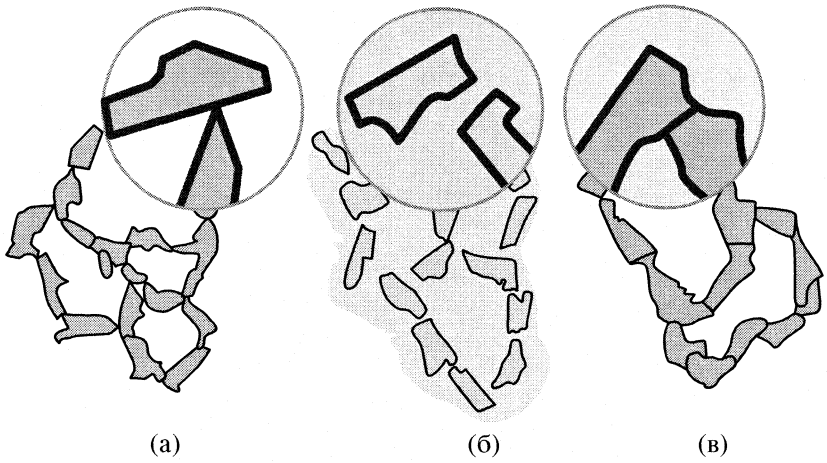


Рис. 2. Основные типы контактов между частицами дисперсных фаз по Ребиндеру. Контакты: а – непосредственные (атомные), б – коагуляционные, в – фазовые.

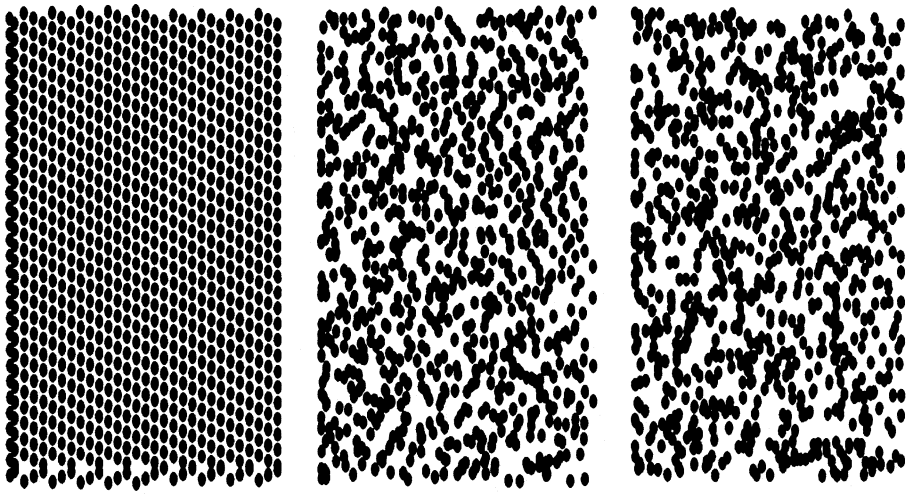


Рис. 3. Результаты компьютерного моделирования, иллюстрирующие кинетику формирования коагуляционных структур из 900 частиц (суммарное время ~0.1 с).

дисперсионной среды (например, воды) в структуры с коагуляционными контактами (рис. 2б), которые в результате последующего отверждения переходят в структуры с фазовыми или конденсационными контактами (рис. 2в).

Самопроизвольное возникновение структур I и II, обратимых по прочности (т.е. самопроизвольно тиксотропно восстанавливающихся после разрушения) происходит чрезвычайно быстро, что подтверждается, в частности, данными компьютерного эксперимента, представленными на рис. 3.

Условиями самопроизвольного возникновения структур I и II типов являются достижение как минимум первой критической концентрации φ_0, а также достаточный уровень молекулярных сил сцепления в контактах. Они должны быть больше веса частиц с учетом координационного числа z (т.е. числа индивидуальных контактов частиц с соседними частицами) [2].

В общем виде критерий агрегируемости (критический размер частиц d_c), определенный с учетом вышеприведенного условия (при минимальном $z = 2$), можно представить следующим образом [4]:

для структур с непосредственными контактами

$$d_c \sim (f_c/\rho_{eff}g)^{1/3}, \quad (5)$$

для структур с коагуляционными контактами в случае "ближней коагуляции" [11]

$$d_c \sim \frac{k}{h_2}\left(\frac{A^*}{\rho_{eff}g}\right)^{1/2}; \quad (6)$$

при фиксации частиц в положении "дальней коагуляции" [11]:

$$d_c \sim \frac{1}{h_1}\left(\frac{\pi}{2}\frac{B}{h_1\rho_{eff}g}\right)^{1/2}, \quad (7)$$

где ρ_{eff} – эффективная плотность частиц, g – ускорение силы тяжести, k – безразмерный коэффициент ≈0.2, A^* – константа Гамакера, B – константа Лившица, h_1 и h_2 – расстояния между частицами в положениях дальней и ближней коагуляции соответственно.

Величина f_c в формулах (6) и (7) может быть рассчитана в соответствии с теорией ДЛФО (Дерягин–Ландау–Фервей–Овербек) [5, 8, 10, 11] из соотношения для "ближней коагуляции"

$$f_c = A^*r/12h^2, \quad (8)$$

для "дальней коагуляции"

$$f_c = \frac{2}{3}\frac{\pi Br}{h^3}. \quad (9)$$

Сила сцепления в коагуляционных контактах ~10^{-9}–10^{-8} Н.

Что касается контактов непосредственных (рис. 2а) или фазовых (рис. 2в), то они могут быть определены расчетным путем соответственно по формуле (4), минимальная прочность для непосредственных и фазовых контактов по формуле

$$f_c \sim 10^2e^2/(b^2 4\pi\varepsilon_0) \sim 10^{-7} \text{ до } 10^{-6}, 10^{-5} \text{ Н}.$$

По мере роста площади фазового контакта его прочность возрастает до 10^{-4}–10^{-3} Н.

Непосредственное экспериментальное определение сил сцепления в контактах I, II и III типов осуществляется в адгезиометрах [8–10] или рассчитывается исходя из экспериментально определенной прочности структуры по формуле (2).

Существенно важное следствие из оценки критерия агрегируемости для обратимых по прочности контактов состоит в том, что величина d_c на 2–3 и более порядков может превышать размеры коллоидных частиц ($d_c \le 1$ мкм), достигая в ряде случаев 100 и более мкм. Это означает, что чрезвычайно быстрое самопроизвольное образование дисперсных структур (при $\varphi \ge \varphi_0$ и тем более при $\varphi \ge \varphi_c$) характерно для большинства разнообразных реальных дисперсных и, особенно, высокодисперсных систем ($\bar{d} \le \bar{d}_c$), в том числе и дисперсий для получения сорбентов и катализаторов смесевым методом.

Отсюда следует также, что без физико-химического регулирования спонтанно протекающих процессов структурообразования на начальных стадиях в период преобладания структур с контактами I и II типов (рис. 2) невозможно при смешении компонентов и их гранулировании получить сорбенты и катализаторы с заданными свойствами (прочностью, пористостью) при переходе к структурам с прочными необратимо разрушающимися контактами (рис. 2в).

Также физико-химическое регулирование процессов структурообразования возможно лишь в динамических условиях, т.е. при непрерывном и предельном дезагрегировании структур с контактами I и II типов с целью перераспределения различных твердых фаз между собой и с жидкой средой при осуществлении вынужденной конвективной диффузии.

Такое дезагрегирование сопровождается падением эффективной вязкости дисперсной системы на много десятичных порядков в диапазоне от так называемой наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры до наименьшей ньютоновской вязкости предельно разрушенной структуры [1, 2] (рис. 4).

В работах [4, 12] показано, что в процессе сдвиговой деформации с возрастающей скоростью структура распадается на агрегаты, размер и плотность которых зависят от напряжения сдвига P или скорости деформации $\dot{\gamma}$.

Отсюда следует, что каждому уровню вязкости в установившемся сдвиговом потоке, т.е. в определенном динамическом состоянии системы, соответствует, как это показано в [4, 12–15], преобладание определенного вида агрегатов (по размеру и плотности).

Этот факт указывает на принципиальную возможность регулирования размера и плотности агрегатов в технологии получения сорбентов и катализаторов путем фиксации структуры на различных стадиях ее разрушения. В начальной стадии разрушения структуры при увеличении P до уровня, соответствующего пределу текучести $P \sim P_c$ в области вязкости $\eta_{eff} \le \eta_0$, диаметр агрегата D_a, максимальный и в соответствии с теорией, представленной в [4], может быть определен из соотношения

$$D_a \approx \left(\frac{\alpha A^* z r^2}{16 P_c h^2 \varphi}\right)^{1/3},$$

где h – расстояние между частицами, r – радиус частиц, φ – объемная концентрация частиц в дисперсной системе.

Переход от статических условий к динамическим (при $P > P_c$), характерным для процессов получения сорбентов и катализаторов, кардинально изменяет установленную для статических условий функциональную зависимость между объемными свойствами дисперсии (прежде всего прочностью P_m, см. формулы (1), (2)) и прочностью индивидуальных контактов f_c. Как уже отмечалось выше, ее величина определяется экспери-

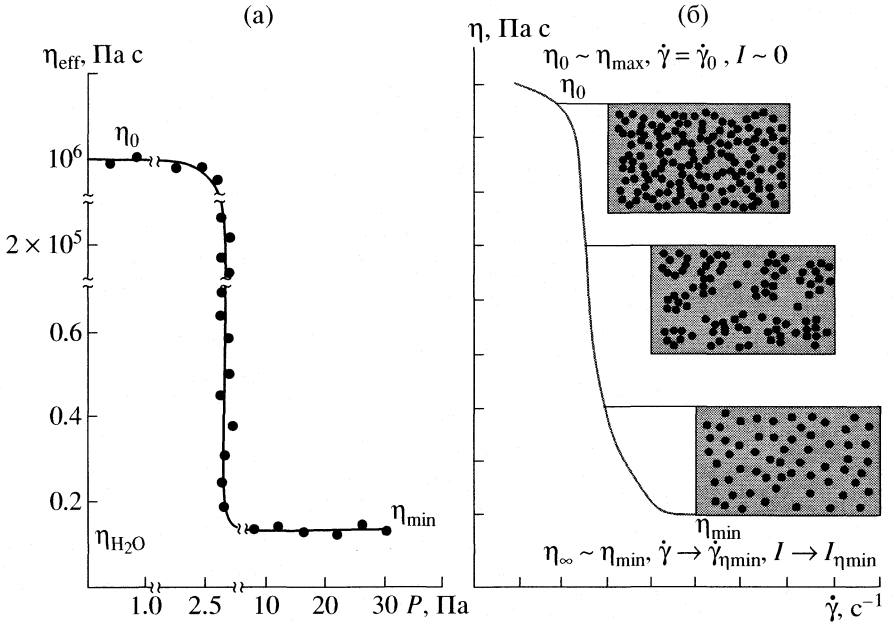


Рис. 4. Типичная полная реологическая кривая течения в виде зависимости эффективной вязкости η_{eff} от напряжения сдвига P для водной 10%-ной дисперсии бентонита (а) и схема распада структуры на агрегаты при возрастании скорости деформации $\dot{\gamma}$ (или напряжения сдвига (б)) в соответствии с теорией [4, 12].

ментально [8–10] или рассчитывается на основе теории ДЛФО [11, 16]. Причем как результаты расчета, так и экспериментальное определение f_c справедливы также лишь для статических условий. Как показано позднее [4], функциональная зависимость между вязкостью η_{eff} (или напряжением сдвига P_{eff}) в потоке и силой сцепления в контактах между частицами f_{cd} в динамических условиях существенным образом изменяется. Сила и энергия в контактах могут возрастать на несколько порядков, как это показано в [4, 17], и зависят как от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, так и от интенсивности механических воздействий (в частности, осцилляции) на дисперсную систему.

Следовательно, установление функциональной зависимости между η_{eff} (P_{eff}) и f_{cd} должно быть основано на соотношениях, учитывающих величины $\dot{\varepsilon}$ и интенсивности воздействий на структурированные дисперсии, как это реализовано, в частности, на примере дисперсий с непосредственными контактами [4, 17].

Рассмотренная выше картина разрушения коагуляционной структуры при сдвиговых деформациях (рис. 4б) характерна для двухфазных дисперсных систем, в которых концентрация частиц дисперсной фазы в жидкой среде не очень велика, а содержание жидкой среды достаточно для образования системы типа твердая фаза–жидкая среда (Т–Ж-системы), т.е. величина $\varphi < \varphi_i$.

Образование гранулированных дисперсных систем при $\varphi > \varphi_i$ в динамических условиях протекает по иному механизму. Типичная картина формирования подобных структур может быть проиллюстрирована на примере модельной дисперсии на основе высокодисперсных частиц кальциевого бентонита, CaB с $S_{БЭТ}$ = 70 м^2/г в сочетании с высокодисперсным кварцем ($S_{БЭТ}$ = 10 м^2/г) при соотношении CaB : SiO_2 = 20 : 80 и 30 : 70 по массе (отношение вода/твердая фаза = 0.14–0.25).

Формирование структуры таких систем в динамических условиях сопровождается образованием гранул, размер и плотность которых зависят от интенсивности и длительности воздействия на дисперсную систему, являющуюся типичным представителем трехфазных Т–Ж–Г-систем (Г – газовая фаза, обычно воздушная).

Именно такие гранулированные дисперсии представляют наибольший интерес для технологии получения сорбентов и катализаторов на основе высокодисперсных компонентов смесевым методом.

Экспериментальная установка для получения таких гранулированных систем представляет собой вибрационный лопастной смеситель с регулируемыми параметрами скорости сдвиговой деформации (от 0.07 до 2.3 м/с) и осцилляции (ускорение колебаний в единицах $g \sim 1.16$–5.8, частоты от 8 до 38 Гц и амплитуды от 0.5 до 5 мм).

Как видно из рис. 5, на котором представлена кинетика изменения эффективного напряжения сдвига трехфазной системы (τ_{eff}) при сдвиговой деформации без наложения осцилляции (рис. 5а,

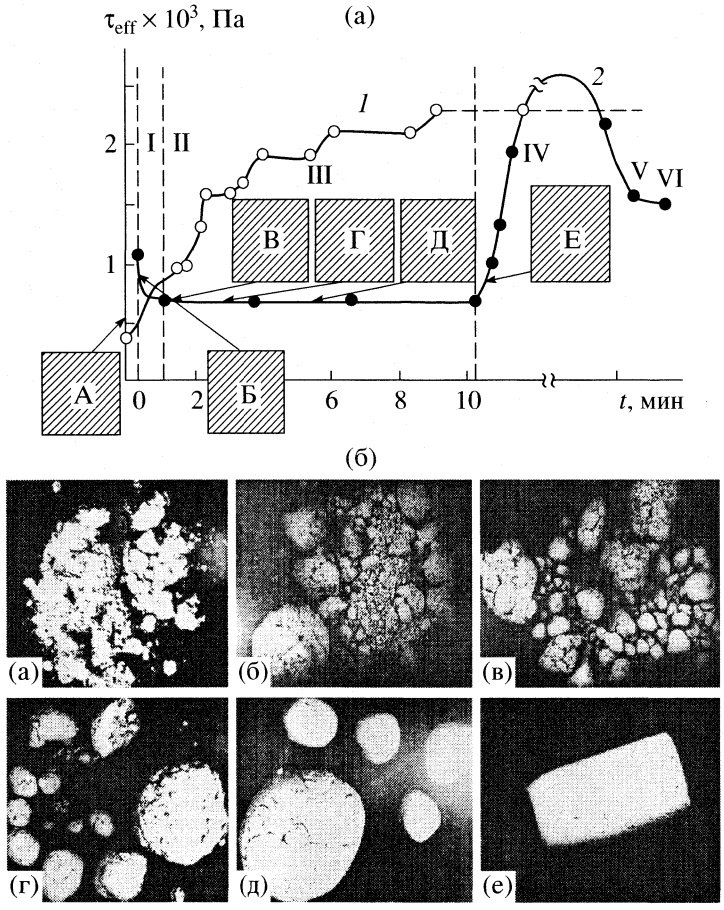


Рис. 5. Основные стадии формирования высококонцентрированных дисперсных структур (а), включающих твердую, жидкую и газовую фазы с переходом от трехфазных (Т–Ж–Г) в двухфазные (Т–Ж) системы: *1* – изменение эффективного напряжения сдвига в структуре при смешении без вибрации (v = 0.07 м/с, $\tau_{eff} - t$); *2* – то же при наложении механических колебаний ($a\omega^2/g$ = 4.6, $I = 600 \times 10^{-4}$ м^2/с^3). Микрофотографии структуры в различные промежутки времени с начала процесса перемешивания (б): t = 15 с (А), 30 с (Б), 1 мин (В), 2 мин (Г), 3–5 мин (Д), 10–15 мин (Е).

кривая *1*) и в сочетании с оптимальной осцилляцией (рис. 5а, кривая *2*), характер изменения эффективного сдвигового напряжения во времени в последнем случае кардинально изменяется. Это приводит к четкому разделению процесса структурообразования на стадии во времени и одновременно во всем объеме дисперсии, каждая из которых характеризуется вполне определенным видом гранулированной системы (рис. 5б). При этом процесс может быть прерван на любой из стадий. Вместе с тем выбранный режим осцилляции (I = = 600 × 10^{-4} м^2/с^3), соответствующий переходу системы из состояния псевдоожижения в состояние виброкипения, обеспечивает уже в первые 30 с процесса смешения достижение максимальной однородности распределения различных фаз (коэффициент однородности по значению среднеквадратичного отклонения превышает 90–95%). Столь высокий уровень однородности не может быть реализован при длительном (>600 с) высокоскоростном смешении в отсутствие вибрации.

Кинетика изменения структурных параметров гранул, образуемых в системе CaB + SiO_2 + H_2O при вибрационном смешении

t, с	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м^3	$P_m \times 10^{-5}$, Па	$\bar{f}_c \times 10^{12}$, Н
10	1.5	0.2	5.8
30	1.66	1.0	6.5
60	1.7	4.0	9.8
180	1.85	6.0	86
600	1.91	6.9	~60

Обозначения: t – время смешения, ρ – плотность гранул, P_m – прочность гранул, $\bar{f}_c$ – средняя сила сцепления в контактах между частицами в грануле.

Характерно, что в процессе вибрационного смешения, как видно из таблицы, происходят существенные изменения параметров структуры образующихся гранул (их уплотнение и упрочне-

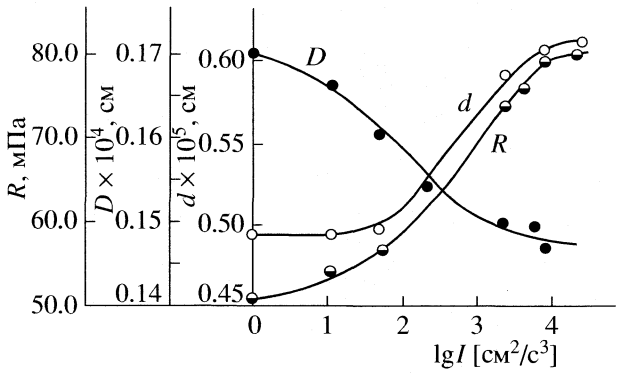


Рис. 6. Зависимости основных структурных параметров твердого поликристаллического тела на основе отвержденных гидросиликатов от интенсивности вибрирования I на начальных стадиях структурообразования. D – средний диаметр пор, d – средняя толщина межпорового пространства, R – прочность при сжатии.

ние) и существенный рост более чем на порядок силы сцепления в контактах между частицами f_c.

Можно показать, что интервал параметров осцилляции, при которых осуществляется процесс формирования гранул с регулируемыми параметрами, согласно теории, предложенной в [18], определяется из соотношения

$$\frac{f_c}{\omega\rho_a\bar{D}_0D_a^2} \le a\omega \le \left(\frac{\sigma}{\eta_a}\left(\frac{E_a}{\rho_a}\right)^{1/2}\right)^{1/2},$$

где f_c – сила сцепления в контактах между частицами, образующими гранулу, ρ_a – плотность гранул, $\bar{D}_0$ – средний размер частиц, их образующих, D_a – размер (диаметр гранул), σ – поверхностное натяжение жидкой фазы, η_a – вязкость гранул, E_a – их модуль упругости.

Эффективность "предельного" вибрирования высокодисперсных концентрированных систем на начальной стадии структурообразования и его влияние на структуру пористых дисперсных материалов, формирующуюся после отверждения, можно проиллюстрировать данными по определению их прочности и структуры пор, приведенными на рис. 6 и 7.

Подводя итоги рассмотрения динамики и кинетики формирования двух- и трехфазных дисперсных структур, содержащих высокодисперсную фазу в жидкой среде, моделирующих структурообразование многих видов сорбентов и катализаторов, можно сделать следующие выводы. Процесс формирования дисперсных структур сопровождается переходом от непосредственных (атомных) через коагуляционные к прочным фазовым контактам. Динамические процессы, сопровождающие структурообразование при получении гранулированных сорбентов и катализаторов, приводят к существенным изменениям как в силах взаимодействия между дисперсными фазами, так и в структурных параметрах образующихся гранулированных систем. Методы и подходы к определению функциональной зависимости между прочностью индивидуальных контактов и прочностью структуры, развитые для статических условий, существенно изменяются в условиях динамики (в том числе при осцилляции) и кинетики формирования трехфазных систем. Определены условия получения регулируемых по прочности, плотности и размеру гранулированных дисперсий, моделирующих сорбенты и катализаторы, структура которых формируется из дисперсных твердых фаз.

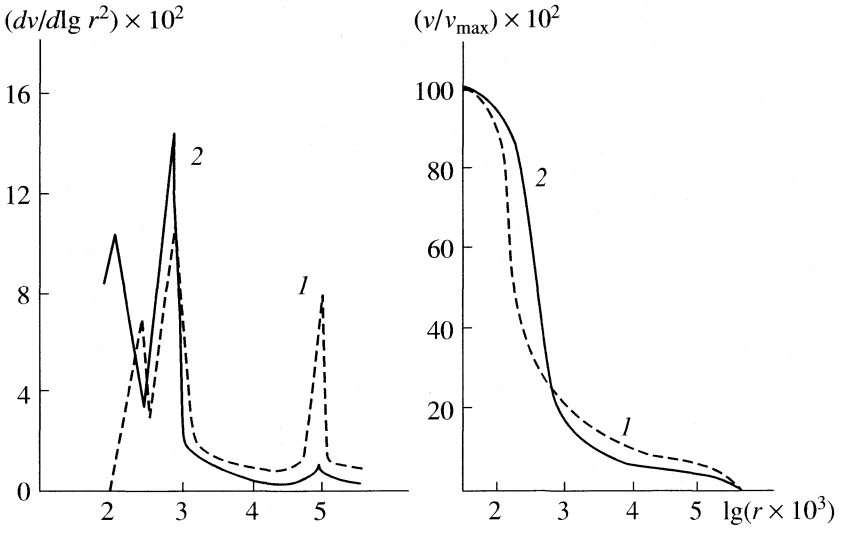


Рис. 7. Дифференциальная и интегральная пористости композита (см. рис. 6) кристаллизационной структуры без вибрации ($J = 0$) (*1*) и при предельном вибрировании $J = 10^4$ см^2/с^3(*2*); V – объем пор, r – их радиус.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32232).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979. 181 с.
2. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
3. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 2006. 443 с.
4. *Урьев Н.Б.* // Успехи химии. Т. 73. № 1. С. 39.
5. *Щукин Е.Д.* // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4. С. 641.
6. *Урьев Н.Б., Потанин А.А.* Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992. 252 с.
7. *Полак А.Ф.* Твердение минеральных вяжущих веществ. М.: Промстройиздат, 1966.
8. *Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Щукин Е.Д.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Химия, 1982. 185 с.
9. *Shchukin J.* // Colloid Interface Sci. 2002. V. 256. P. 159.
10. *Israelachvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. London: Academic Press, 1998. 450 p.
11. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 399 с.
12. *Uriev N.B.* // Colloids. Surf. A. 1994. V. 87. № 1. P. 1.
13. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988.
14. *Урьев Н.Б., Кучин И.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 36.
15. *Урьев Н.Б.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 2. С. 217.
16. *Дерягин Б.В., Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1945. № 15. С. 662.
17. *Uriev N.B.* // Particulate Sci. Technology. 1989. № 7. P. 283.
18. *Урьев Н.Б.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 2. С. 217.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 399–405

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 541.18+547.497

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ С ТИОМОЧЕВИННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

© 2007 г. Е. И. Гона*, Ю. Л. Зуб*, Н. А. Ярошенко, Я. Говорек*****

**Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев*

***Национальная академия наук Украины, Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев*

****Университет им. Марии Кюри-Склодовской, Химический факультет, Люблин, Польша*

E-mail: zub@public.icyb.kiev.ua

Методом темплатного синтеза (темплат – хлорид цетилпиридиния) получены моно- и бифункциональные мезопористые кремнеземы, содержащие в поверхностном слое соответственно тиомочевинную группу, $\equiv Si(CH_2)_3NHC(S)NHC_2H_5$, или сочетание тиомочевинной и различных азотсодержащих групп, $[\equiv Si(CH_2)_3NH_2$, $\equiv Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$, $\{\equiv Si(CH_2)_3\}_2NH]$. Отмечено, что синтезированные образцы имеют развитую пористую структуру ($S_{уд}$ = 750–1150 м^2/г, V_c = 0.51–0.72 см^3/г, d = 2.4–3.5 нм) и высокое содержание функциональных групп (1.0–2.0 ммоль/г). Установлено, что гидротермальная обработка мезофаз в маточном растворе при 80°C в течение 24 ч улучшает структурно-адсорбционные характеристики функционализированных мезопористых кремнеземов.

Мезопористые кремнеземы, содержащие в поверхностном слое комплексообразующие функциональные группы, получают, как правило, двумя путями: модифицированием поверхности кремнезема, уже синтезированного темплатным методом (при этом в качестве модификаторов обычно используются хлор- или алкоксисиланы с необходимыми лигандными группами [1, 2]), или функционализацией поверхности кремнезема во время одностадийного темплатного синтеза [3, 4]. Первый метод давно используется для модифицирования поверхности различных типов кремнеземов [5, 6] и его применение к мезопористым кремнеземам не вызывает затруднений. Второй метод хотя и менее изучен, однако представляется более перспективным, так как является одностадийным и позволяет одновременно вводить в поверхностный слой кремнеземов функциональные группы различной природы [7, 8].

В качестве темплатов обычно используются известные ПАВ различной природы: 1-додециламин (ДДА) [9, 10], галогениды цетилтриметиламмония (CTMACl и CTMABr) [11, 12] и некоторые другие. Однако во многих случаях после удаления темплата экстракцией конечные продукты имеют малоупорядоченную структуру и, как следствие, относительно невысокую удельную поверхность [13, 14]. Поэтому изучение влияния природы темплата и условий синтеза на структуру мезопористых кремнеземов, функционализация которых комплексообразующими группами осуществляется во время темплатного синтеза, представляет несомненный теоретический и практический интерес. В данной работе в качестве примера рассматривается влияние гидротермальной обработки на формирование структуры при получении моно- и бифункциональных мезопористых кремнеземов, содержащих тиомочевинную и различные аминные группы. В качестве темплата мы остановили свой выбор на хлориде цетилпиридиния, который раньше успешно использовался при синтезе немодифицированных мезопористых кремнеземов [15, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали: тетраэтоксисилан, $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС, 98%); 3-аминопропилтриэтоксисилан, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$ (АПТЭС, 99%); бис-[(3-триметоксисилил)пропил]амин, $[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3]_2NH$ (БТМПА, 97%, Fluka); N-[(3-триметоксисилил)пропил]этилендиамин, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ (ТМПЭА, 97%); хлорид цетилпиридиния, $[CH_3(CH_2)_{15}N(C_5H_5)]Cl$ (CPyCl, 99.9%); этанол; 25%-й водный раствор NH_4OH (все реактивы получены из "Aldrich", если не указано другого). Трифункциональный силан с тиомочевинной группировкой, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHC(S)NHC_2H_5$ (ЭТСС), был синтезирован аналогично методике, описанной в [17]. 0.01 М раствор HCl в этаноле готовили прибавлением к 96% этанолу рассчитанного количества концентрированной хлористоводородной кислоты.

Синтезы образцов проводили по следующей методике. ФМК-1 (ТЭОС/ЭТСС = 10 : 1 (мол.)). К раствору 0.00885 моль CPyCl в воде (175 см^3) при перемешивании прибавляли 0.0019 моль ЭТСС, рас-

Таблица 1. Данные элементного анализа и содержание функциональных групп в синтезированных ФМК

Образец	Функциональная группа	*A*	[N]	[S]	N/S	$c_{C=S}$	$c_{амино}$
ФМК-1	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$	10 : 1	3.2	3.0	2.4/1	1.0	–
ФМК-1.1	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$	10 : 1	3.1	3.4	2.1/1	1.1	–
ФМК-2	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$	10 : 2	4.9	5.5	2.0/1	1.8	–
ФМК-2.1	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$	10 : 2	4.7	5.4	2.0/1	1.8	–
ФМК-3	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$ $-(CH_2)_3NH_2$	10 : 1 :1	4.0	3.1	3.0/1	1.0	1.0
ФМК-3.1	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$ $-(CH_2)_3NH_2$	10 : 1 : 1	3.4	2.6	3.0/1	0.8	0.9
ФМК-4	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$ $=[(CH_2)_3]_2NH$	10 : 0.67 : 0.67	3.0	2.2	3.1/1	0.7	0.8
ФМК-4.1	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$ $=[(CH_2)_3]_2NH$	10 : 0.67 : 0.67	2.8	2.1	3.0/1	0.7	0.7
ФМК-5	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$ $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$	10 : 1.33 : 0.67	4.7	3.7	2.8/1	1.2	0.6
ФМК-5.1	$-(CH_2)_3NHC(S)NH(C_2H_5)$ $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$	10 : 1.33 : 0.67	3.9	3.6	2.5/1	1.2	0.5

Обозначения: *A* – соотношение реагирующих алкоксисиланов; [N], [S] – данные элементного анализа, мас. %; $c_{C=S}$ и $c_{амино}$ – содержание функциональных групп, ммоль/г.

творенного в 130 см^3 этанола, потом – 0.019 моль ТЭОС. После этого при постоянном перемешивании по каплям прибавляли 57.8 см^3 NH_4OH. Практически сразу в прозрачном растворе наблюдалось помутнение и начинал выпадать осадок, который оставляли дозревать в маточном растворе при комнатной температуре на протяжении двух суток. Потом его отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 48 ч. Аналогично проводили синтез образцов ФМК-2 (ТЭОС/ЭТСС = 10 : 2), ФМК-3 (ТЭОС/ЭТСС/АПТЭС = 10 : 1 : 1), ФМК-4 (ТЭОС/ЭТСС/БТМПА = 10 : 0.67 : 0.67) и ФМК-5 (ТЭОС/ЭТСС/ТМПЭА = 10 : 1.33 : 0.67). Таким образом, мольное соотношение реагирующих компонентов было следующим: 1 CPyCl : 1.96 TEOC : 0.4 $(RO)_3SiR'$ (общее количество трифункциональных силанов). Экстракцию темплата проводили трижды кипящим 0.01 М раствором HCl в этаноле в течение 3 ч (использовалось 60 см^3 растворителя на 2 г образца). После фильтрования осадки сушили в вакууме при 110°C в течение 4 ч.

Образцы ФМК-1.1, ФМК-2.1, ФМК-3.1, ФМК-4.1 и ФМК-5.1 получены путем гидротермальной обработки (ГТО) осадков в маточном растворе. ГТО проводили при 80 ± 2°C в течение 24 ч. Дальнейшая обработка была аналогична вышеописанной.

Элементный анализ выполнялся в аналитической лаборатории Института органической химии НАНУ (Киев). Дифрактограммы образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного излучения CuK_α. ИК-спектры синтезированных образцов записывали на спектрофотометре Nicolet NEXUS FTIR в области 4000–400 см$^{-1}$ в режиме отражения при разрешающей способности 8 см$^{-1}$. Перед записью спектров образцы смешивались с прокаленным KBr (1 : 30). Твердотельные ЯМР-спектры для ряда синтезированных образцов получены на спектрометре Bruker Avance 300 MHz. ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектры (кросс-поляризация и вращение (образца) под магическим углом) записаны при частоте 75.5 МГц (релаксационная задержка сигнала составляла 3.0 с, длительность импульса – 1.0 мкс). Число сканов составляло 2048–4096. ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектры получены при частоте 59.7 МГц (релаксационная задержка сигнала составляла 3.0 с, длительность импульса – 2.5 мкс). Число сканов составляло 4096. Скорость вращения ампулы с образцом – 8800 Гц. Как стандарт был использован ТМС.

Изотермы адсорбции азота для всех образцов получены с помощью сорбтометра "Kelvin-1042". Перед измерением изотерм образцы дегазировались в потоке гелия при 110°C на протяжении 2 ч. Удельная поверхность рассчитывалась по БЭТ [18] в области относительных давлений 0.05–0.35. Сорбционный объем пор (V_c) определяли по ко-

Таблица 2. Структурные характеристики полученных ФМК

Образец	d_{100}	a_0	d^*_{100}	a^*_0	$S_{уд}$, м^2/г	V_c, см^3/г	d, нм
ФМК-1	3.68	4.25	3.61	4.16	1050	0.72	3.5
ФМК-1.1	3.65	4.22	3.67	4.23	1132	0.62	2.5
ФМК-2	3.68	4.25	3.68	4.25	1157	0.64	2.9
ФМК-2.1	3.67	4.23	3.53	4.08	1172	0.60	2.9
ФМК-3	3.84	4.44	3.67	4.23	749	0.51	3.5
ФМК-3.1	3.79	4.38	3.76	4.34	836	0.47	2.8
ФМК-4	3.82	4.42	3.74	4.32	976	0.56	2.8
ФМК-4.1	3.81	4.40	3.91	4.51	1008	0.61	2.4
ФМК-5	3.59	4.15	3.53	4.08	958	0.58	2.9
ФМК-5.1	3.67	4.23	3.68	4.25	1168	0.73	2.9

Обозначения: d_{100}, a_0 и d^*_{100}, a^*_0 – характеристики исходной (мезофаза) и конечной форм соответственно, нм.

личеству поглощенного адсорбата при относительном давлении 0.99 [18]. Распределение пор по их размерам определяли по методу Баррета, Джойнера и Халенды (BJH) [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза функционализированных мезопористых кремнеземов (ФМК) использовали многокомпонентные системы.

$$Si(OEt)_4 + (EtO)_3Si(CH_2)_3NHC(S)NHEt + (AlkO)_3SiR' \xrightarrow[-EtOH,\ MeOH]{+H_2O,\ CPyCl}$$

$$\xrightarrow[-EtOH,\ MeOH]{+H_2O,\ CPyCl} \left[\ \text{МЕЗОФАЗА}\ \right] \xrightarrow{-CPyCl}$$

$$\xrightarrow{-CPyCl} (SiO_2)_x \cdot [O_{3/2}Si(CH_2)_3NHC(S)NHEt]_y \cdot (O_{3/2}SiR')_z,$$

где Alk = CH_3 или C_2H_5, R' = $-(CH_2)_3NH_2$, $1/2(-[(CH_2)_3]_2NH)$, $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$.

В табл. 1 представлены результаты элементного анализа полученных образцов (после удаления темплата). Данные элементного анализа косвенно свидетельствуют о сохранении функциональных групп как после ГТО, так и после экстракции темплата. Суммарное содержание функциональных групп в синтезированных ФМК, рассчитанное по данным элементного анализа на азот и серу, достигает 2 ммоль/г.

На рис. 1 представлены ИК-спектры некоторых синтезированных образцов ФМК. Все они содержат в области 1050–1200 см$^{-1}$ наиболее интенсивную полосу поглощения с высокочастотным плечом. Ее появление связывают с образованием трехмерного силоксанового каркаса, который содержит карбофункциональные группы [20]. В ИК-спектрах всех образцов наблюдается также острая полоса поглощения средней интенсивности ~1560 см$^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям ν_{as}(NCN) тиомочевинного фрагмента –NH–C(S)–NH– [21]. В пользу этого предположения свидетельствует существование выше 3300 см$^{-1}$ интенсивной и широкой полосы поглощения ν(NH), характерной для исходного ЭТСС (рис. 1). Вероятно, эта полоса перекрывается полосой поглощения ν(OH) сорбированной воды. Кроме того, в области 2800–3000 см$^{-1}$ четко идентифицируются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей C–H алкильных радикалов. В ИК-спектрах не обнаружено полос поглощения, характерных для CPyCl.

Дифрактограммы ФМК, синтезированных с применением ГТО и без нее, представлены на рис. 2. Все они содержат три четких рефлекса в области углов 2θ ~ 2°, 4° и 5°, что свидетельствует об образовании упорядоченной пространственной структуры с гексагональным типом упаковки. Межплоскостные расстояния d_{100} и парамет-

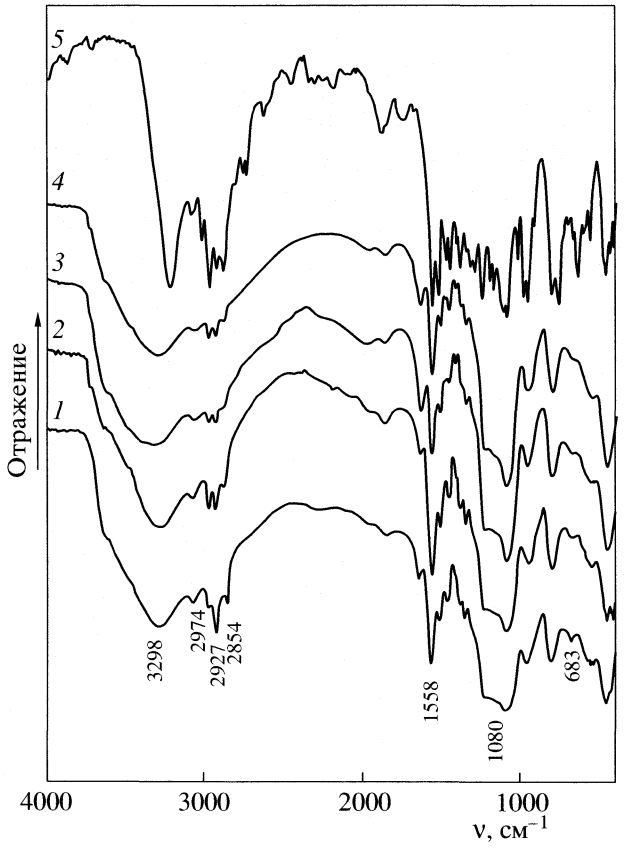


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных образцов: ФМК-2 (1), ФМК-2.1 (2), ФМК-3.1 (3), ФМК-5.1 (*4*), а также ЭТСС (*5*).

ры решетки a_0, рассчитанные для всех полученных образцов, представлены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, проведение ГТО способствует увеличению a_0 почти для всех экстрагированных образцов. Сужение рефлекса (100) на дифрактограммах ФМК, для которых проводилась ГТО (рис. 2), свидетельствует об образовании более упорядоченных пространственных структур.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции азота синтезированными материалами. Для большинства ФМК они имеют вид, характерный для пространственно упорядоченных мезопористых кремнеземов. Как видно из рис. 3, проведение ГТО способствует образованию более упорядоченной структуры. В табл. 2 приведены структурно-адсорбционные характеристики для всех образцов ФМК, рассчитанные с использованием изотерм. Синтезированные функционализированные мезопористые кремнеземы обладают высокими значениями удельной поверхности (750–1170 м^2/г). Значения диаметра их пор варьируются в пределах 2.4–3.5 нм. Образцы, для которых применялась ГТО, имеют более высокие значения величин $S_{уд}$. Однако величина сорбционного объема их пор практически изменяется мало по сравнению с образцами, для которых ГТО не проводилась, а размер пор в этом случае или уменьшается, или остается неизменным (табл. 2).

В ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектрах образцов ФМК-2.1 и ФМК-5.1 (рис. 4а) наблюдаются сигналы, характерные для вводимых лигандных групп [22]. Вначале отметим, что оба спектра содержат сигнал при ~181.5 м.д., который принадлежит атому углерода тиомочевинной группы, –NHC(S)NH– (в исходном ЭТСС он расположен при 181.3 м.д.). В спектрах также присутствуют сигналы от атомов углерода всех метиленовых групп, а также от атома углерода метильной группы, входящей в состав этильного радикала. Следовательно, во время темплатного синтеза, ГТО мезофаз и экстракции темплата подкисленным этанолом функциональные группы сохраняют свой состав. Необходимо также отметить наличие в образцах остаточных этоксисилильных групп (об этом свидетельствует присутствие в ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектрах обоих образцов сигнала при ~60 м.д. (рис. 4а)). Наличие в этих образцах этанола исключается, так как их сушили в вакууме. В заключение отметим, что присутствие в спектрах малоинтенсивного сигнала при ~30 м.д. может свидетельствовать о наличии в образцах незначительных количеств темплата. Этот вывод основывается на том, что в ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектре CPyCl (он здесь не приводится) при 34.4 м.д. идентифицируется наиболее интенсивный сигнал.

В ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектрах образцов ФМК-2.1 и ФМК-5.1 (рис. 4б) наблюдаются три сигнала примерно при 90, 100 и 109 м.д., которые относятся к атому Si, связанному кислородными мостиками с двумя (Q^2), тремя (Q^3) и четырьмя (Q^4) атомами кремния соответственно [23]. Сигналы, наблюдаемые в спектрах примерно при 65 и 58 м.д., относятся соответственно к структурным единицам типа T^3 и T^2, в которых атом кремния связан силоксановыми связями соответственно с тремя и двумя атомами Si. Кроме того, в случае образца ФМК-5.1 в области единиц T^2-типа наблюдается в виде плеча еще один сигнал при –55 м.д. (рис. 4б). По-видимому, это обусловлено разной природой лигандных групп, образующих бифункциональный поверхностный слой этого образца. Большая доля состояний типа Q^4 и T^3 в рассмотренных спектрах может свидетельствовать об увеличении степени поликонденсации соседних кремний-кислородных тетраэдров в структуре полученных образцов.

Таким образом, использование CPyCl как темплата и ГТО позволяет получать моно- и бифункциональные мезопористые кремнеземы с пространственно упорядоченной системой гексагональных пор. Синтезированные образцы обладают высокими значениями удельной поверхности и

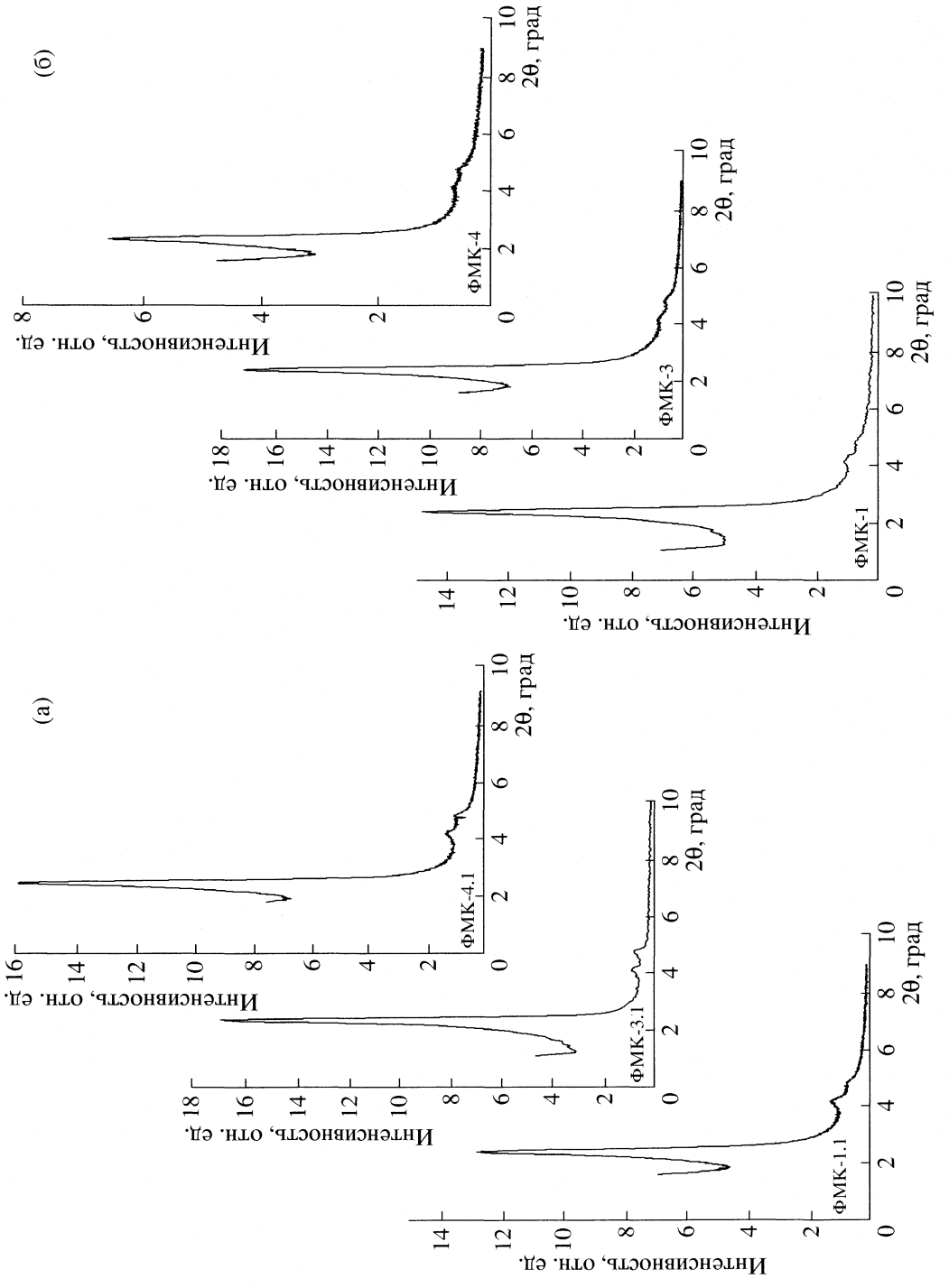


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных с использованием ГТО (а) и без таковой (б).

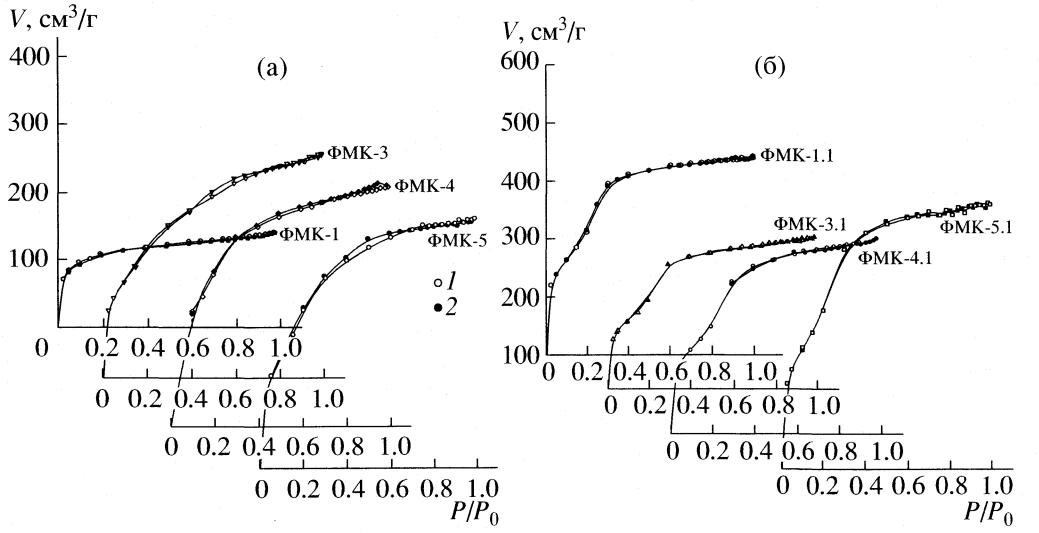


Рис. 3. Изотермы адсорбции(*1*)–десорбции(*2*) азота образцами, полученными без применения ГТО (а) и с ее применением (б); *V* – объем адсорбированного N_2.

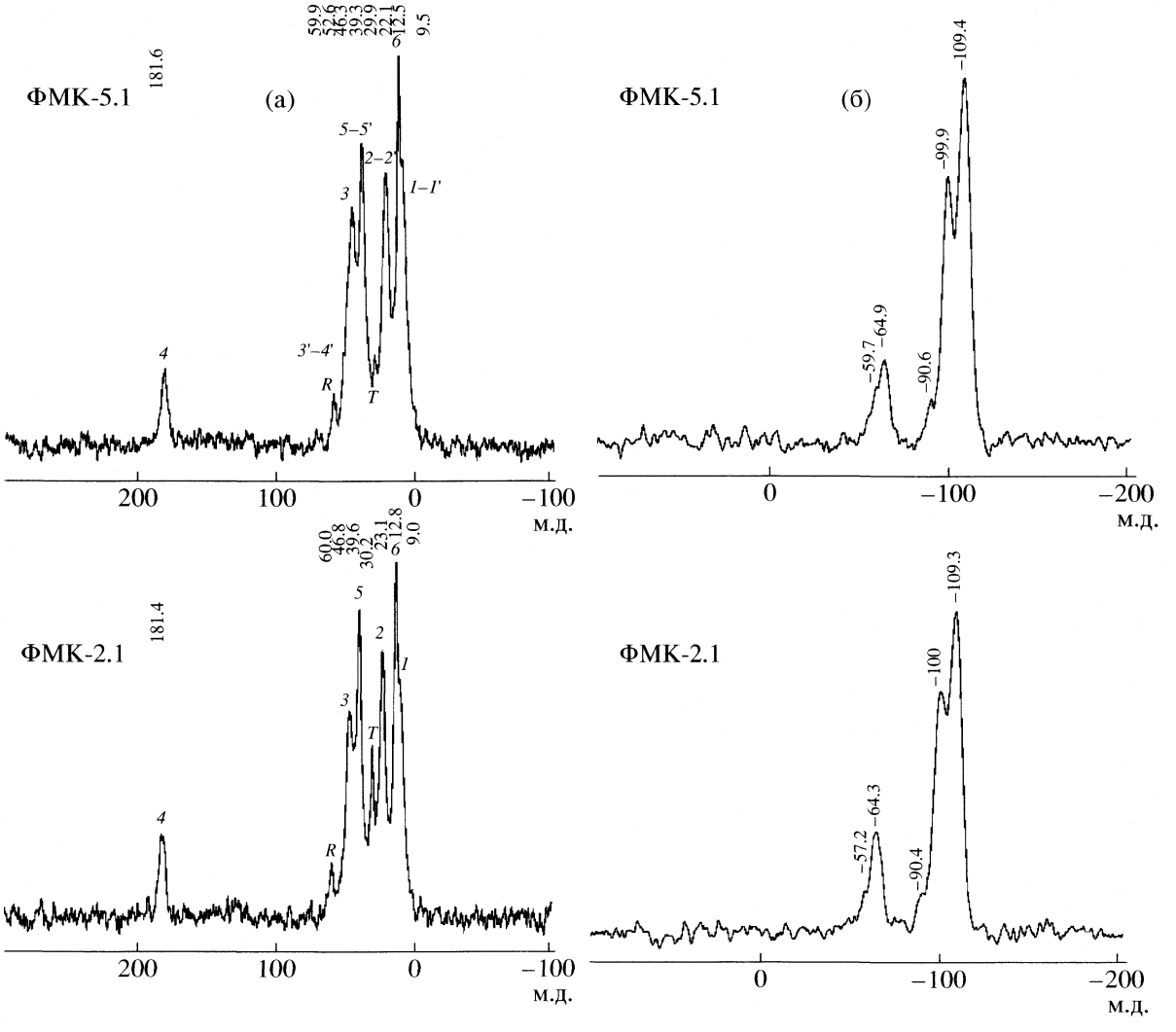


Рис. 4. ^{13}C (а) и ^{29}Si (б) КП/ВМУ ЯМР-спектры образцов ФМК-2.1 и ФМК-5.1 (≡Si–$\underset{1}{CH_2}$–$\underset{2}{CH_2}$–$\underset{3}{CH_2}$–NH–C(S)–NH–$\underset{5}{CH_2}$–$\underset{6}{CH_3}$; ≡Si–$\underset{1'}{CH_2}$–$\underset{2'}{CH_2}$–$\underset{3'}{CH_2}$–NH–$\underset{4'}{CH_2}$–$\underset{5'}{CH_2}$–NH_2).

сорбционного объема пор. С учетом относительно высокого содержания в их поверхностном слое серо- и азотсодержащих комплексообразующих групп (1.0–2.0 ммоль/г) можно утверждать о перспективности применения этих материалов в сорбции ионов тяжелых и благородных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stein A., Medle B.J., Schroder R.C.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 1403.
2. *Moller K., Bein T.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2950.
3. *Sadasivan S., Khushalani D., Mann S.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 1023.
4. *Macquarrie D.J., Jackson D.B., Tailland S., Utting K.A.* // Ibid. 2001. V. 11. P. 1843.
5. *Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C.* Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevier, 1995.
6. *Холин Ю.В., Зайцев В.Н.* Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов. Харьков: Фолио, 1997.
7. *Hall S.R., Fowler C.E., Lebeau B., Mann S.* // Chem. Commun. 1999. P. 201.
8. *Mel'nyk I.V., Zub Yu.L., Chuiko A.A. et al.* // Nanoporous Materials III / Ed. by A. Sayari and M. Jaroniec. Amsterdam: Elsevier, 2002. P. 205.
9. *Macquarrie D.J.* // Chem. Commun. 1996. P. 1961.
10. *Зуб Ю.Л., Мельник И.В., Юрченко Г.Р. и др.* Химия, физика и технология поверхности. Киев: ИХП НАНУ, 2004. Т. 10. С. 69.
11. *Fowler C.E., Burkett S.L., Mann S.* // Chem. Commun. 1997. P. 1769.
12. *Burkett S.L., Sims S.D., Mann S.* // Ibid. 1996. P. 1367.
13. *Van Rhijn W.V., De Vos D.E., Sels B.F. et al.* // Ibid. 1998. P. 317.
14. *Elings J.A., Ait-Meddour R., Clark J.H., Macquarrie D.J.* // Ibid. 1998. P. 2707.
15. *Ярошенко Н.А., Швец А.В., Стрелко В.В., Ильин В.Г.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. С. 563.
16. *Ярошенко Н.А., Ильин В.Г.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. С. 1787.
17. *Zub Yu.L., Malnyk I.V., Chuiko A.A. et al.* / Chemistry, Physics and Technology of Surface. Kyiv: ISC, 2002. V. 7. P. 35.
18. *Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
19. *Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* // Ibid. 1951. V. 73. P. 373.
20. *Финн П.Л., Слинякова И.Б.* // Коллоидн. журн. 1975. Т. 37. С. 723.
21. *Jensen K.A., Nielsen P.H.* // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. P. 597.
22. *Maciel G.F.* // Solid State NMR of Polymers / Ed. by I. Ando, T. Asakura. Amsterdam: Elsevier, 1998.
23. *Engelhardt G., Michel D.* High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites. Chichister: Wiley, 1987. P. 923.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 406–409

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 541.64:547.569:546.287:541.183

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И АЗОТИСТЫХ ПОЛИОСНОВАНИЙ

© 2007 г. Н. С. Шаглаева*, О. В. Лебедева**, Ю. Н. Пожидаев**, Р. Г. Султангареев*, С. С. Бочкарева**, Л. А. Еськова*

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского

**Иркутский государственный технический университет

E-mail: shagl@irioch.irk.ru

Гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии поли-1-винилпиразола, поли-1-винилимидазола и поли-4-винилпиридина получены гибридные органо-неорганические композиты, нерастворимые в воде и органических растворителях (состав композитов определяется природой полимерного азотистого основания, а также условиями проведения гидролиза). Установлено, что синтезированные композиты проявляют высокую сорбционную активность при извлечении ионов $[PdCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ и $[AuCl_4]^-$ из солянокислых растворов.

Гибридные органо-неорганические материалы, сочетающие в себе свойства гидрофильной неорганической матрицы и функционализированного органического компонента, находят все большее применение в различных областях науки и техники [1]. Их широко используют для получения покрытий [2], в качестве адгезивов, гидрофобизаторов для стекла, строительных и текстильных изделий, высокоэффективных сорбционных и комплексообразующих материалов [3].

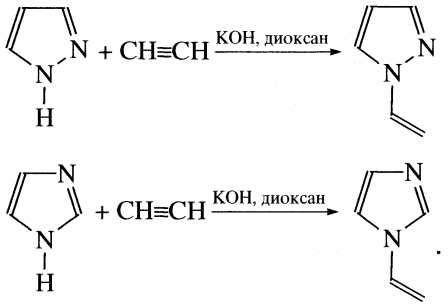
Одним из мощных инструментов создания новых гибридных органо-неорганических материалов и покрытий является золь–гель-метод с участием кремнийорганических соединений [4, 5]. На сегодняшний день золь–гель-технологии стали основным путем совершенствования физико-химических свойств и технических характеристик разнообразных силикатных и кремнийорганических материалов (покрытия, порошки, тонкослойные мембраны и др.). Структура композитов, получаемых путем контролируемого гидролиза алкоксипроизводных кремния в присутствии органических полимеров, определяется характером взаимодействия между неорганическим и полимерным компонентами.

В работе [5] установлено, что гидролиз тетраэтоксисилана в этанольных растворах с добавлением поливинилбутираля, поли-1-винилимидазола, поли-4-винилпиридина, поли-1-винил-2-пирролидона приводит к гомогенным растворам. При длительном хранении этих растворов происходит желирование раствора и выпадение осадка. Стабилизация получаемых надмолекулярных структур, по мнению авторов, осуществляется за счет множественных водородных связей между силанольными группами и донорными атомами органических полимеров. Сорбционная емкость новых материалов по отношению к ионам Cu^{2+} составляет от 25 до 280 мг/г.

Данная статья посвящена разработке нерастворимых композиционных органо-неорганических материалов на основе тетраэтоксисилана и азотистых полиоснований, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к ионам благородных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Винилпиразол (ВПир) и 1-винилимидазол (ВИМ) синтезировали взаимодействием пиразола или имидазола с ацетиленом по реакции [6, 7]

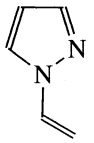
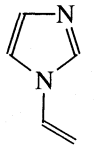
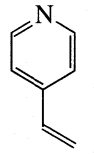


4-Винилпиридин (ВП) – коммерческий продукт. Очистку мономеров проводили перегонкой в вакууме. Константы мономеров приведены в табл. 1.

Поли-1-винилпиразол (ПВПир), поли-1-винилимидазол (ПВИМ) и поли-4-винилпиридин (ПВП) синтезировали полимеризацией соответствующих мономеров по методикам [8, 9].

Щелочной гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии азотистых полиоснований проводили при температуре ~20°C по следующей методике: 0.3 г азотсодержащего полимера растворя-

Таблица 1. Характеристика мономерных азотистых оснований

Соединение	Структурная формула	Выход, %	$t_{кип}$, °C (мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_d^{20}
ВПир		65	63 (50)	1.0133	1.5160
ВИМ		70	78–79 (13)	1.039	1.5308
ВП		–	40–41 (2)	0.9757	1.5452

ли в 5 мл этилового спирта. К полученному раствору приливали 1.07 мл ТЭОС и 2.55 мл 0.1 М раствора NaOH. При добавлении раствора щелочи наблюдаются помутнение смеси, желирование раствора и образование нерастворимого осадка. Образовавшийся осадок промывали многократно водой и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Гидролиз ТЭОС (без щелочного катализа) в присутствии азотистых полиоснований проводили по следующей методике: 0.3 г ПВПир растворяли в 5 мл этилового спирта. К полученному раствору приливали 1.07 мл ТЭОС. По истечении двух суток происходит образование нерастворимого осадка. Образовавшийся осадок промывали многократно водой и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы "Thermo Finnigan". ИК-спектры получали (в таблетках KBr и в вазелиновом масле) на спектрометре IFS-25.

Исследование структуры поверхности синтезированных органо-неорганических полимеров осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Philips-525-M".

Определение сорбционной активности гибридных полимеров по отношению к ионам благородных металлов осуществляли статическим методом. Навеску полимеров массой 50 мг интенсивно перемешивали с 50 мл раствора иона металла в соляной кислоте с концентрацией 0.1–5 моль/л. Содержание ионов металлов в растворе варьировали в интервале 0.05–1.0 мг/мл. По окончании опыта полимер отделяли от раствора фильтрованием, промывали на фильтре дистиллированной водой. Промывные воды объединяли с основным фильтратом и определяли остаточное содержание ионов металлов спектрофотометрическим методом [10, 11]. Измерение оптической плотности растворов осуществляли с помощью фотоколориметра КФК-2. Сорбционную емкость полимера вычисляли как максимальное содержание металла в единице массы полимера в условиях насыщения. Исходные растворы благородных ионов металлов готовили растворением препаратов $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и $PdCl_2$ марки "х.ч." в дистиллированной воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Щелочной гидролиз ТЭОС в присутствии полиоснований (ПВПир, ПВИМ и ПВП) в течение нескольких минут приводит к твердым органо-неорганическим композитам, нерастворимым в кислотах и органических растворителях. Это стекловидные продукты белого цвета, содержащие в своем составе атомы азота и кремния. В отсутствие щелочного катализа образование продуктов золь–гель-процесса протекает в течение нескольких суток. Характеристика полученных продуктов и условия их синтеза приведены в табл. 2.

При щелочном гидролизе ТЭОС состав образующегося осадка практически не зависит от состава исходной смеси. В системах ТЭОС – ПВПир (ПВИМ) (образцы 2, 3, табл. 2) на два атома кремния приходится примерно одно звено азотсодержащего мономера, а в системе ТЭОС – ПВП (образец 4, табл. 2) это соотношение составляет 1 : 1.

Авторы работы [5] показали, что состав композитов, полученных при гидролизе ТЭОС в присут-

Таблица 2. Продукты золь–гель-процесса

Образец	Состав реакционной смеси, %			Элементный состав, %				SiO_2 : N-основание
	N-основание	ТЭОС	C_2H_5OH	C	H	Si	N	
1	ПВПир – 5.73	19.08	75.19	36.81	4.86	16.45	17.13	1 : 1
2*	ПВПир – 6.60	22.00	43.34	24.69	3.37	25.04	10.96	2 : 1
3*	ПВИМ – 4.62	15.40	60.74	22.84	2.85	27.13	10.96	2 : 1
4*	ПВП – 4.45	16.03	63.14	36.62	3.45	17.29	6.64	1 : 1

Примечание. Звездочкой отмечен щелочной гидролиз.

ствии ПВП и поли-1-винил-2-пирролидона, близок к эквимольному, в то время как в случае ПВИМ на один атом кремния приходится два звена имидазольного мономера. Такое различие авторы вполне справедливо объясняют изменением основности азотсодержащего компонента. Значения констант основности pK^{+}_{BH} для ВПир, ВИМ и ВП составляют 1.7, 7.52 и 5.62 соответственно.

В исследованных нами системах зависимости состава продуктов реакции от значений pK^{+}_{BH} не наблюдается. Состав образующихся композитов на основе ПВПир приближается к эквимольному при изменении условий гидролиза ТЭОС. Так, например, гидролиз ТЭОС в водно-этанольном растворе в присутствии ПВПир, основность которого низкая, приводит к образованию осадка в течение двух суток и состав образующегося композита близок к эквимольному (опыт 1, табл. 2). Это означает, что состав продуктов реакции зависит в основном от скорости гидролиза ТЭОС. Действительно, скорость щелочного гидролиза ТЭОС значительно выше, чем в воде или при кислотном катализе и, следовательно, образование полисилоксановых структур и взаимодействие их с полиоснованиями протекает быстрее, чем аналогичные реакции в отсутствие щелочи.

Таким образом, на основании данных элементного анализа (табл. 2) гидролиз ТЭОС в присутствии азотистых оснований протекает с образованием нерастворимых продуктов следующего состава: 1 – SiO_2 · ПВПир, 2 – $(SiO_2)_2$ · ПВПир, 3 – $(SiO_2)_2$ · ПВИМ, 4 – SiO_2 · ПВП.

По мнению авторов [5], образование органо-неорганических композитов в водной среде обусловлено участием свободных силанольных Si–OH-групп в полимер-полимерных взаимодействиях между формирующимся диоксидом кремния и полимерными N-основаниями посредством образования водородных связей.

В ИК-спектрах исходных полимеров (ПВПир, ПВИМ, ПВП) и синтезированных нами композитов наблюдаются полосы валентных колебаний C=C и C=N азольных циклов при 1500–1480 $см^{-1}$, а также пиридина при 1600, 1580, 1490 и 1020 $см^{-1}$.

В ИК-спектрах всех исследуемых композитов появляется интенсивная полоса поглощения в области 1200–1250 $см^{-1}$, характерная для связи Si–O. В ИК-спектре композита на основе ПВП появляется плечо в области 1630 $см^{-1}$, а в случае ПВИМ и ПВПир наблюдается смещение полос поглощения азольных циклов от 1480 к 1520 $см^{-1}$. Эти изменения в ИК-спектрах нерастворимых продуктов реакции гидролиза однозначно указывают на участие "пиридинового" атома азота в образовании связи с неорганическим компонентом гибридных полимеров.

По данным сканирующей электронной микроскопии образцы композитов 1–4 обладают однородной структурой поверхности. Частицы композитов имеют глобулярную структуру с преобладающим диаметром глобул правильной формы – 300 нм.

Исследование сорбционной активности полученных гибридных композитов по отношению к ионам Pd (II), Pt (IV) и Au (III) осуществляли в растворах соляной кислоты, где они присутствуют в виде ацидокомплексов состава $[PdCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ и $[AuCl_4]^{-}$ [12, 13]. Повышение концентрации HCl в интервале от 0.1 до 5.0 моль/л приводит к незначительному снижению степени извлечения металлов, что может быть связано с повышением конкурирующего участия хлорид-анионов в координации с активными атомами азота полимеров. Рассчитанные на основании изотерм сорбции в растворах 1 М HCl значения статических сорбционных емкостей (ССЕ) и коэффициентов межфазного распределения (D) показывают, что наибольшую сорбционную активность гибридные композиты проявляют по отношению к ионам платины (IV) (табл. 3). Это согласуется с известной способностью платины (IV) к образованию более устойчивых комплексов с N-лигандами в сравнении с ионами Pd (II) и Au (III) [12, 13]. Аналогичная картина наблюдается для большинства известных N-функциональных комплексообразу-

Таблица 3. Значения ССЕ, ПСЕ и *D* органо-неорганических композитов по ионам благородных металлов

Образец	ССЕ, мг/г (ПСЕ, мг/г)			D, $см^3/г$		
	Pd(II)	Pt(IV)	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Au(III)
1	142 (690)	870 (1270)	110 (1280)	500	6900	200
2	139 (495)	582 (910)	115 (920)	1030	6150	500
3	182 (495)	760 (910)	140 (920)	860	20500	1030
4	370 (640)	704 (1180)	302 (1190)	1400	89000	1430

ющих сорбентов [14, 15], в том числе кремнийсодержащих [16].

Для оценки степени заполнения функциональных групп композитов ионами благородных металлов в условиях насыщения рассчитаны теоретические значения полных сорбционных емкостей (ПСЕ) синтезированных сорбционных материалов по отношению к ионам извлекаемых элементов (табл. 3). В основу расчета положено предположение об образовании в матрице сорбентов комплексов (структурное звено композита : металл) состава 1 : 1. Молярную массу структурного звена рассчитывали, исходя из данных элементного анализа композитов (табл. 2). Сопоставление теоретически рассчитанных значений сорбционных емкостей (ПСЕ) с экспериментально полученными значениями (ССЕ) показало, что наиболее высокая степень заполнения функциональных групп (отношение ССЕ к ПСЕ в %) наблюдается при извлечении ионов платины (IV) и составляет от 60 до 84% (табл. 4). Степень заполнения функциональных групп ионами палладия (II) и золота (III) имеет существенно более низкие значения и закономерно повышается в ряду композитов 1–4 (табл. 4).

Извлечение ионов благородных металлов из солянокислых растворов гибридными полимерами является результатом координационного взаимодействия протонированных в кислой среде пиридиновых атомов азота пиразола, имидазола и пиридина с ацидокомплексами палладия(II), платины(IV) и золота(III). Такое взаимодействие приводит к образованию устойчивых комплексных соединений в твердой фазе [17]. На образование связи металл–азот в твердой фазе указывает появление в ИК-спектрах полимеров, насыщенных металлами, полос в области 400–300 $см^{-1}$.

Таблица 4. Степень заполнения функциональных групп (%) органо-неорганических композитов ионами благородных металлов

Образец	Pd(II)	Pt(IV)	Au(III)
1	20	69	9
2	28	63	13
3	37	84	15
4	56	60	25

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-317).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.М.* // Композиционные полимерные материалы. 1999. Т. 21. № 1. С. 3.
2. *Que Wenxiu, Zhang Q.Y., Chan Y.C., Kam C.H.* // Compos. Sci. and Technol. 2003. V. 63. № 3–4. P. 347.
3. *Villamo O., Barboiu C., Yau-Chun-Wan W., Hovnanian N.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 204. № 1–2. P. 97.
4. *Шилова О.А.* // Вопросы химии и химической технологии. 2002. № 3. С. 248.
5. *Даниловцева Е.И., Анненков В.В., Филина Е.А., Трофимов Б.А.* // Наука – производству. 2003. № 6. С. 44.
6. *Скворцова Г.Г., Домнина Е.С., Шестова Л.А. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. 1976. № 9. С. 1247.
7. *Скушникова А.И., Домнина Е.С., Павлова А.Л., Коротаева И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30 Б. № 7. С. 537.
8. *Сафронов А.П., Тагер А.А., Войт В.В. и др.* // Там же. 1988. Т. 30 А. № 11. С. 2360.
9. *Fuoss R.M., Strauss V.P.* // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. № 1. P. 246.
10. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 540 с.
11. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник / Под ред. И.Ф. Барышникова. М.: Металлургия, 1978. 430 с.
12. *Ливингстон С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
13. *Паддефет Р.* Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
14. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Мир, 1984. 171 с.
15. Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов / Под ред. Н.Н. Басаргина, Э.И. Исаева. М.: Наука, 1986. 200 с.
16. *Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N.* // Appl. Organomet. Chem. 2000. V. 14. P. 287.
17. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 410–417

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 544.723.21+546.22+541.183

ПОРИСТЫЕ КСЕРОГЕЛИ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ СОСТАВА $\equiv Si(CH_2)_3SH/\equiv Si(CH_2)_2CH_3$

© 2007 г. Г. И. Добрянская*, И. В. Мельник*, Ю. Л. Зуб*, А. Дабровский**

*Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: zub@public.icyb.kiev.ua

**Maria Curie-Sklodowska University, Faculty of Chemistry, Lublin, Poland

С использованием золь–гель-метода (растворитель – этанол, катализатор – фторид-ион) получены полисилоксановые ксерогели, содержащие в поверхностном слое одновременно 3-меркаптопропильные и *н*-пропильные группы. Установлено, что увеличение в исходном реакционном растворе относительного количества *н*-пропилтриэтоксисилана ведет к образованию ксерогелей с развитой пористой структурой – удельная поверхность возрастает от 370 до 550 $м^2/г$; при этом выявлена тенденция к возрастанию и других параметров пористой структуры – сорбционного объема и размера пор. С помощью атомной силовой микроскопии показано, что полученные ксерогели состоят из агрегированных частиц, средний размер которых составляет 30 нм. На основе анализа данных ИК- и кросс-поляризации с вращением образца под магическим углом (КП/ВМУ)^{13}С ЯМР-спектроскопии сделан вывод, что в состав поверхностного слоя бифункциональных ксерогелей входят не только 3-меркаптопропильные и *н*-пропильные группы, но и силанольные группы, часть непрогидролизованных алкоксигрупп и молекулы воды, участвующие в образовании водородной связи. Методом ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии выявлено присутствие в синтезированных ксерогелях структурных единиц как состава T^1 [$(\equiv SiO)Si(OR')_2(CH_2CH_2CH_3)$ и/или $(\equiv SiO)Si(OR')_2(CH_2)_3SH$, R' = H, OCH_3 или OC_2H_5], так и состава T^2 [$(\equiv SiO)_2Si(OR')(CH_2CH_2CH_3)$ и $(\equiv SiO)_2Si(OR')(CH_2)_3SH$] и T^3 [$(\equiv SiO)_3SiCH_2CH_2CH_3$ и $(\equiv SiO)_3Si(CH_2)_3SH$].

Полисилоксановые ксерогели с монофункциональным поверхностным слоем находят применение в сорбции [1–3], катализе [4, 5], при разработке сенсорных устройств [6]. Они также используются для иммобилизации биообъектов [7], получения покрытий и мембран [8]. Такой широкий диапазон их применения обусловлен в значительной степени теми возможностями дизайна, которые присущи золь–гель-методу [9], используемого для их получения. Этот метод располагает также значительными возможностями и при конструировании поверхности таких материалов [1, 10]. Например, он позволяет в одну стадию получать ксерогели с полифункциональным поверхностным слоем [11]. При этом еще на стадии формирования реакционного раствора появляется возможность путем подбора необходимых трифункциональных силанов и их соотношения формировать природу и топографию поверхностного слоя. Несомненно, это – инструмент более тонкого влияния на различные свойства ксерогелей, в том числе сорбционные. Однако следует иметь ввиду, что возникновение глобул во время реакции гидролитической поликонденсации и формирование их поверхностного слоя протекает практически одновременно.

Известно, что параметры пористой структуры ксерогелей определяются, в первую очередь, размерами этих глобул и их упаковкой [12]. Следовательно, кроме состава исходных растворов, соотношения реагирующих компонентов и условий синтеза [10], существенное влияние на структурно-адсорбционные характеристики ксерогелей будут оказывать природа и геометрические размеры вводимых функциональных групп. Поэтому мы поставили перед собой цель выяснить влияние, в первую очередь, именно этих факторов на параметры пористой структуры ксерогелей, содержащих бифункциональный, относительно несложный, поверхностный слой. В связи с этим нами в [13] был рассмотрен синтез ксерогелей с использованием системы, состоящей из 3-меркаптопропилтриметоксисилана и метилтриэтоксисилана (структурирующий агент – тетраэтоксисилан). В настоящей работе предпринята попытка установить влияние длины алкильного радикала на процессы структурообразования в указанной системе, поэтому при синтезе ксерогелей вместо метилтриэтоксисилана был использован *н*-пропилтриэтоксисилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были использованы: тетраэтоксисилан (I), $Si(OC_2H_5)_4$ (98%, Aldrich); 3-меркаптопропилтриметоксисилан (II),

Результаты химического анализа синтезированных ксерогелей 1–3 и их структурно-адсорбционные характеристики

Образец	Данные элементного анализа, мас. %				c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	$s_{уд}$, $м^2/г$	$V_с$, $см^3/г$	$d_{эф}$, нм
	C	H	S	Si								
1	18.2	4.0	3.6	34.1	1.2	1.1	1.2	3.4	4.0	546	0.54	4.3
2	18.8	3.9	6.2	38.7	2.3	2.1	2.0	2.2	3.3	379	0.27	3.8
3	18.4	4.0	7.1	31.2	3.5	3.1	2.4	1.0	2.9	413	0.25	2.7

Обозначения: c_1, c_2 и c_3 – концентрации SH-групп, ммоль/г (рассчитаны из мольного соотношения алкоксисиланов, по данным элементного анализа на серу и по данным атомно-абсорбционного метода соответственно); c_4 и c_5 – концентрации C_3H_7, ммоль/г (расчет из мольного соотношения алкоксиланов и по данным элементного анализа на углерод).

$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$ (95%, Aldrich); *н*-пропилтриэтоксисилан (III), $C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$ (97%, Fluka); NH_4F (98%, Fluka); абсолютизированый этанол.

Методика синтеза ксерогеля 1 (мольное соотношение I : II : III составляло 2:0.25:0.75). К 10 $см^3$ этанола прибавляли раствор 0.028 г (0.0008 моль) NH_4F в 4.95 $см^3$ (0.275 моль) воды. К полученному раствору при постоянном перемешивании приливали 2.4 $см^3$ (0.0125 моль) II. Появившееся помутнение исчезало в течение 1–2 мин. Затем к этому раствору небольшими порциями приливали раствор, содержащий 22.27 $см^3$ (0.1 моль) I и 8.7 $см^3$ (0.0375 моль) III в 10 $см^3$ этанола. Через 1 мин перемешивание прозрачного раствора прекращали. Образование геля с заметной опалесценсией наблюдалось в течение 3 мин. Через 24 ч гель измельчали и сушили в вакууме: 1 ч – при комнатной температуре, 1 ч – при 50°C, 4 ч – при 100°C. Потом ксерогель промывали 1000 $см^3$ дистиллированной воды и процедуру сушки повторяли. Выход – 11.0 г.

По аналогичной методике выполняли синтез ксерогелей при мольных соотношениях I : II : III, равных: 2 : 0.5 : 0.5 (образец 2, выход 11.9 г) и 2 : 0.75 : 0.25 (образец 3, выход 12.4 г).

Результаты элементного анализа синтезированных образцов, выполненного в аналитической лаборатории ИОХ НАН Украины, представлены в таблице. Там же приведены результаты определения содержания SH-групп по количеству поглощаемых ими ионов серебра(I). Концентрацию Ag^+ в исходных растворах (значение pH ~ 2 создавалось добавлением HNO_3) и в фильтратах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-115-М1 по резонансной линии 242.8 нм в обедненном пламени смеси ацетилен/воздух. Источником резонансного излучения была спектральная лампа ЛС-2. Время сорбции ионов металла навеской образца (0.2 г) составляло 48 ч.

Микрофотографии ксерогелей получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tesla BS301 с цифровой воспроизводящей системой "Satellite", а также с помощью многорежимного атомно-силового микроскопа Nanoscope III (Digital Instruments) с воспроизводящей методикой TappingMode. Термическую устойчивость синтезированных образцов изучали на дериватографе Q-1500 (МОМ) в температурном интервале 20–1000°C со скоростью нагревания 10 К/мин. ИК-спектры полученных ксерогелей записывали на спектрометре Nicolet NEXUS FTIR в области 4000–400 $см^{-1}$ в режиме отражения при разрешающей способности 4 $см^{-1}$. Для записи ИК-спектров пропускания II и III использовали их тонкие пленки между пластинками NaCl. Твердотельные ЯМР-спектры для ряда синтезированных образцов получали на спектрометре Bruker Avance 300 МГц. ^{13}C КП/ВМУ (кросс-поляризация и вращение образца под магическим углом) ЯМР-спектры измеряли при частоте 75.5 МГц (релаксационная задержка сигнала составляла 3.0 с, длительность импульса – 1.0 мкс). Число сканов составляло 1024–2048. ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектры получали при частоте 59.7 МГц (релаксационная задержка сигнала составляла 3.0 с, длительность импульса – 2.5 мкс). Число сканов составляло 1024–4096. Скорость вращения ампулы с образцом – 8800 Гц. Как стандарт был использован тетраметилсилан.

Структурно-адсорбционные характеристики ксерогелей рассчитывали по низкотемпературным изотермам адсорбции азота, полученным на сорбтометре "Kelvin-1042". Образцы предварительно дегазировали в токе гелия при 110°C на протяжении 2 ч. Удельную поверхность сорбентов определяли по методу БЭТ [14], а распределение пор – по их размерам для образцов 1 и 2 – по методу [15]; для образца 3 размер пор оценивали по Гурвичу ($d = 4V_с/s_{уд}$) [16].

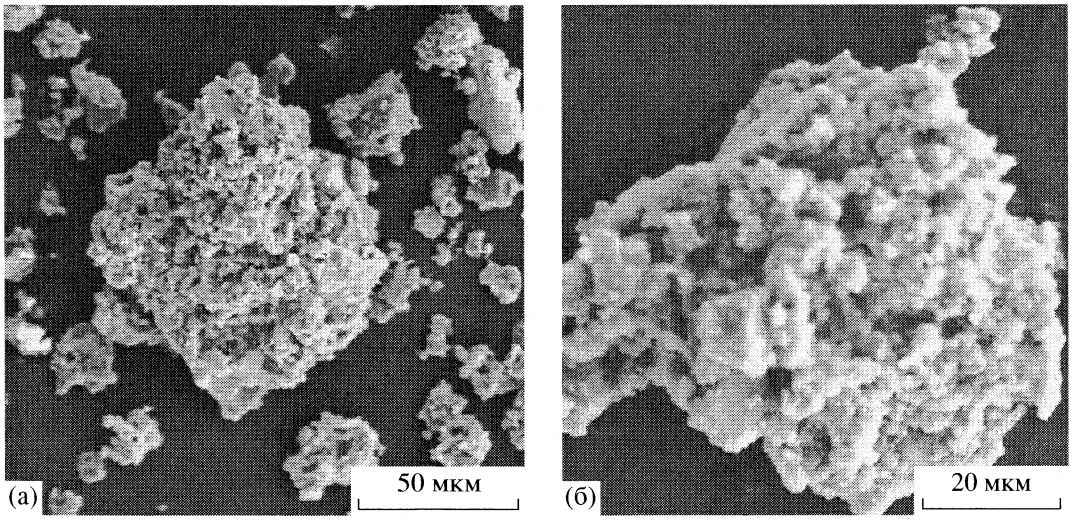


Рис. 1. Микрофотографии синтезированных ксерогелей 1 (а) и 3 (б), полученные с помощью СЭМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза ксерогелей использовали реакцию совместной гидролитической поликонденсации трифункциональных силанов и I:

$$Si(OC_2H_5)_4 + (CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH +$$

$$+ (C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2CH_3 \xrightarrow[-AlkOH]{+H_2O/F^-}$$

$$\xrightarrow[-AlkOH]{+H_2O/F^-} (SiO_2)_x[O_{3/2}Si(CH_2)_3SH]_y(O_{3/2}Si(CH_2)_2CH_3)_z.$$

В качестве катализатора использовали фторид-ион [17] (мольное отношение F^-/Si было близким к 1/200), а в качестве растворителя – этанол. Следует отметить, что увеличение в системах относительного количества II ведет к увеличению времени гелирования от 3 до 6 мин.

Синтезированные ксерогели – порошки белого или слегка желтоватого цвета. Их микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), представлены на рис. 1. Видно, что эти материалы состоят из частиц неправильной формы, размер которых составляет ~50–120 мкм. Кроме того, все образцы содержат мелкодисперсную фракцию.

Из таблицы следует, что содержание 3-меркаптопропильных групп, определенное различными методами, в целом хорошо согласуется между собой для ксерогелей 1 и 2. Следовательно, в этих образцах практически все тиольные группы доступны ионам Ag^+ (при выбранных условиях эксперимента). Однако в случае ксерогеля 3, содержащего наибольшее количество 3-меркаптопропильных групп, ~23% этих групп недоступны ионам серебра(I). Следует также отметить, что содержание тиольных групп для всех ксерогелей, как правило, несколько меньше рассчитанного из соотношений реагирующих алкоксисиланов. Следовательно, часть 3-меркаптопропильных групп теряется во время промывки ксерогелей. В таблице также приведено содержание пропильных групп, рассчитанное по данным элементного анализа на углерод. Так как все полученные ксерогели имеют остаточные алкоксигруппы (см. дальше), оно завышено по сравнению с реальным содержанием пропильных групп.

Результаты анализа термоаналитических кривых ксерогеля 2 (они здесь не приводятся) свидетельствуют о том, что образец содержит небольшое количество воды (~1.9%), которая удаляется в интервале 90–120°C. Выше 230–250°C начинается разрушение поверхностного слоя, которое происходит в два этапа: при 230–360 и 360–550°C. Первый из них, вероятнее всего, отвечает удалению (и окислению) небольших тиолсодержащих фрагментов (типа H_2S и CH_3SH [18]), а второй – полному выгоранию оставшейся органической части. Общая потеря массы для образца 2 составляет 29.2%.

ИК-спектры отражения синтезированных образцов имеют вид, характерный для функционализированых полисилоксановых ксерогелей (рис. 2). Как и ожидалось, в области 1000–1200 $см^{-1}$ все они содержат наиболее интенсивную полосу поглощения с плечом со стороны более высоких частот. Ее возникновение связывают с существованием в ксерогелях трехмерного каркаса силоксановых связей [19]. В области валентных колебаний связей C–H (2800–3000 $см^{-1}$) наблюдаются, как правило, три полосы поглощения. Их появление

обусловлено в первую очередь наличием в ксерогелях *н*-пропильных и 3-меркаптопропильных радикалов. Так, увеличение относительного количества II в исходном растворе ведет к возрастанию интенсивности полосы поглощения при ~2925 $см^{-1}$ и уменьшению интенсивности полосы поглощения при ~2960 $см^{-1}$ (рис. 2). Следовательно, их соответственно можно отнести к $\nu_{as}(CH)$ метиленовых групп фрагмента $\equiv Si(CH_2)_3SH$ и $\nu_{as}(CH)$ метильной группы фрагмента $\equiv Si(CH_2)_2CH_3$. Присутствие этих группировок проявляется в ИК-спектрах также в виде группы полос, обычно слабой интенсивности, в области 1300–1500 $см^{-1}$. Из них выделяются две полосы поглощения средней интенсивности при ~1340 и ~1455 $см^{-1}$ (см. рис. 2), которые соответственно относятся к $\omega(CH_2)$ и $\delta_{as}(CH_3)$ *н*-пропильного радикала.

Остальные малоинтенсивные полосы поглощения при 1361–1371, 1404–1409 и 1485 $см^{-1}$ можно отнести соответственно к $\delta_s(CH_3)$, $\delta((Si)CH_2)$ и $\delta_{as}(CH_2)$ [20]. Нельзя также исключать возможность наложения полос поглощения в этой области. Например, в полосу поглощения при ~1455 $см^{-1}$ свой вклад могут вносить и деформационные колебания метиленовых групп *н*-пропильного радикала. Кроме того, в этой области ИК-спектров иногда фиксируются также очень малоинтенсивные полосы поглощения, например, при 1390 $см^{-1}$, которые обусловлены, по-видимому, присутствием алкоксисилильных групп. В ИК-спектрах отражения всех ксерогелей также четко фиксируется полоса поглощения слабой интенсивности при 2566 $см^{-1}$, которая относится к валетному колебанию ν(SH). Ее относительная интенсивность коррелирует с содержанием II в синтезированных образцах (рис. 2). На основании этого слабую полосу при 685 $см^{-1}$ можно отнести к ν(CS) [20].

Так как все синтезированные вещества содержат воду, то при ~1620 $см^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, характерная для $\delta(H_2O)$, а выше 3000 $см^{-1}$ – широкая интенсивная полоса поглощения, обусловленная колебаниями ν(OH) молекул воды, принимающих участие в образовании водородных связей. Не исключено, что наблюдаемое при ~3730 $см^{-1}$ слабое, но четко выраженное плечо относится к валентным колебаниям силанольных групп. По-видимому, то же отнесение и полосы поглощения в области ~3360 $см^{-1}$. Следовательно, данные ИК-спектроскопии позволяют утверждать, что в состав поверхностного слоя полученных ксерогелей входят не только 3-меркаптопропильные и *н*-пропильные группы, но и силанольные группы, а также молекулы воды.

Данные твердотельной ЯМР-спектроскопии подтверждают и дополняют выводы, сделанные на основании ИК-спектроскопии. Как видно из

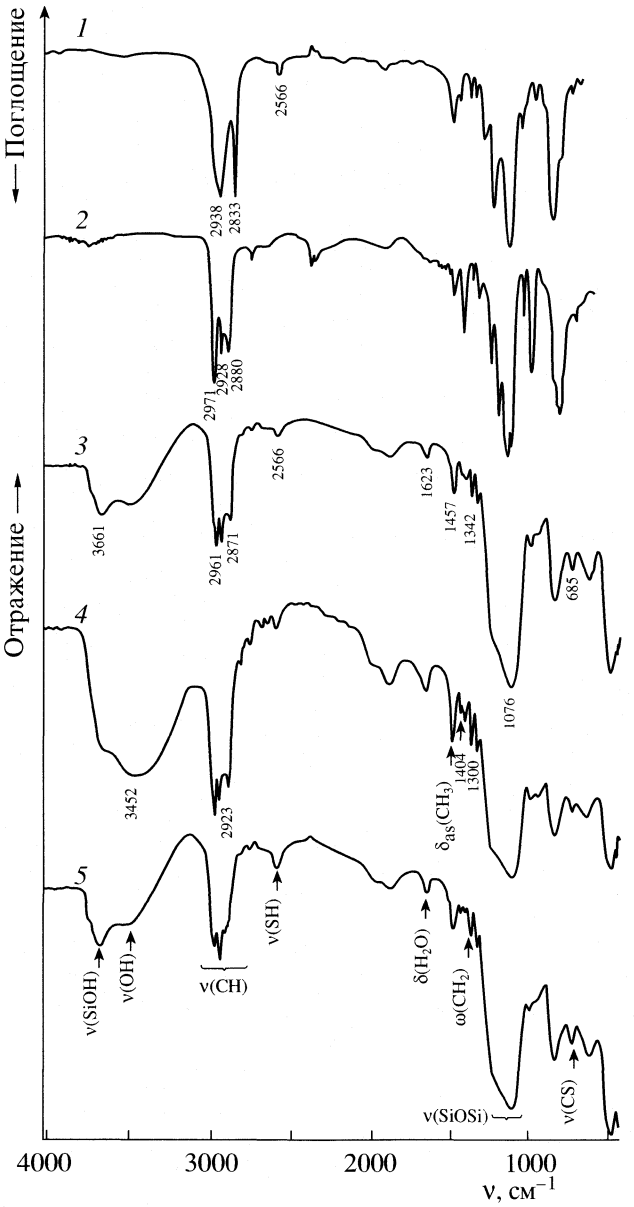


Рис. 2. ИК-спектры исходных трифункциональных силанов (*1* – II, *2* – III) и синтезированных ксерогелей (*3*, *4* и *5* – образцы 1, 2 и 3 соответственно).

рис. 3, в ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектре ксерогеля 2 при 12.4 и 28.4 м.д. присутствуют интенсивные сигналы, которые относятся к атомам углерода пропильной цепочки $\equiv Si–\underline{C}H_2$ и $\underline{C}H_2–\underline{C}H_2–SH$ соответственно [21]. Отметим, что в последнем случае наблюдается перекрывание сигналов от двух атомов углерода, поэтому данный сигнал всегда интенсивнее первого. Кроме того, в ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектре образца 2 наблюдается интенсивный сигнал при 17.0 м.д., который относится к атомам углерода *н*-пропильной цепочки фрагмента $\equiv Si–CH_2–CH_2–CH_3$ (см. рис. 3). Аналогичная

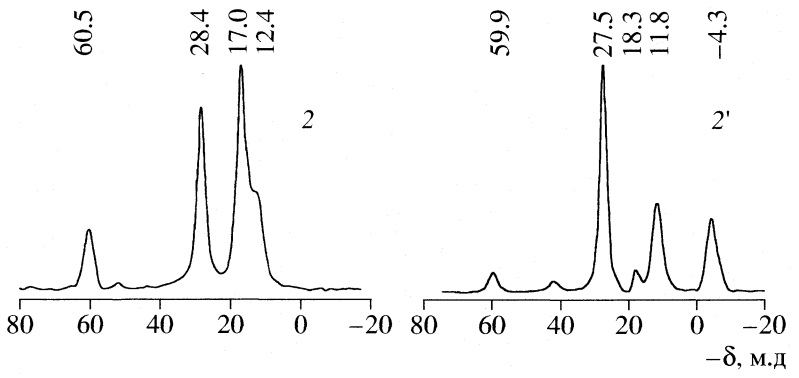


Рис. 3. Спектры ^{13}C КП/ВМУ ЯМР образцов 2 и 2'.

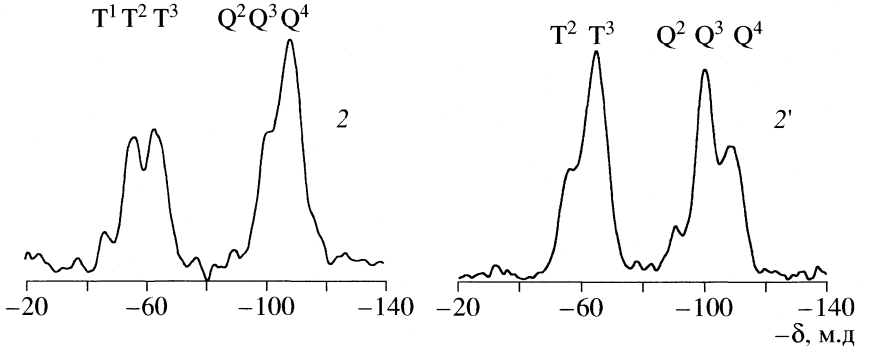


Рис. 4. Спектры ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР образцов 2 и 2', T^1 – (≡SiO)Si(OR')$_2$($CH_2CH_2CH_3$) и (≡SiO)Si(OR')$_2$$(CH_2)_3SH$; T^2 – (≡SiO)$_2$Si(OR')($CH_2CH_2CH_3$) и (≡SiO)$_2$Si(OR')$(CH_2)_3SH$; T^3 – (≡SiO)$_3$Si($CH_2CH_2CH_3$) и (≡SiO)$_3Si(CH_2)_3SH$, Q^2 – (≡SiO)$_2$Si(OR')$_2$; Q^3 – (≡SiO)$_3$Si(OR'); Q^4 – (≡SiO)$_4$Si, R' = H, CH_3 или C_2H_5] [21, 23].

картина – наличие одного сигнала при 16.7 м.д. – наблюдалась и в ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектре образца M41S, модифицированного *н*-пропилтриметоксисиланом [22]. Отметим также, что в спектре ксерогеля 2 присутствуют также сигналы при ~60 и ~52 м.д., которые можно отнести соответственно к атомам углерода остаточных этокси- и метоксигрупп (малоинтенсивный сигнал при ~18 м.д., соответствующий второму атому углерода этоксигруппы ≡Si–OCH_2–$\underline{C}H_3$, перекрывается интенсивным сигналом при 17.0 м.д. и поэтому не идентифицируется).

Корректность отнесения сигналов подтверждается сопоставлением ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектров ксерогеля 2 и ксерогеля 2', синтезированного в аналогичных условиях, с тем же соотношением реагирующих компонентов, но содержащего вместо *н*-пропильного радикала метильный [13] (рис. 3). Так как не только условия синтезов, но и условия получения спектров были одинаковыми, то из этого сравнения можно сделать вывод о большем присутствии остаточных этоксигрупп в образце 2. Не исключено, что это свидетельствует о более медленном процессе поликонденсации в таких системах.

^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектр ксерогеля 2, представленный на рис. 4 (там же дано отнесение сигналов), свидетельствует о том, что образец содержит, как и ожидалось, структурные единицы состава T^n и Q^m [23]. Однако, сравнивая этот спектр с аналогичным спектром образца 2' (рис. 4), можно сделать вывод о том, что ксерогель 2 содержит структурные единицы не только состава T^2 и T^3, но и T^1. Более того, если в составе ксерогеля 2' структурные единицы типа T^3 заметно превалируют над T^2, то их содержание в составе ксерогеля 2 примерно одинаковое. Следовательно, для ксерогеля 2 характерна значительная степень незавершенности процесса поликонденсации в его поверхностном слое, т.е. в данном случае можно сделать вывод о влиянии геометрического размера функциональной группы на этот процесс.

Синтезированные ксерогели имеют развитую пористую структуру. Это видно из рис. 5, где представлены низкотемпературные изотермы ад-

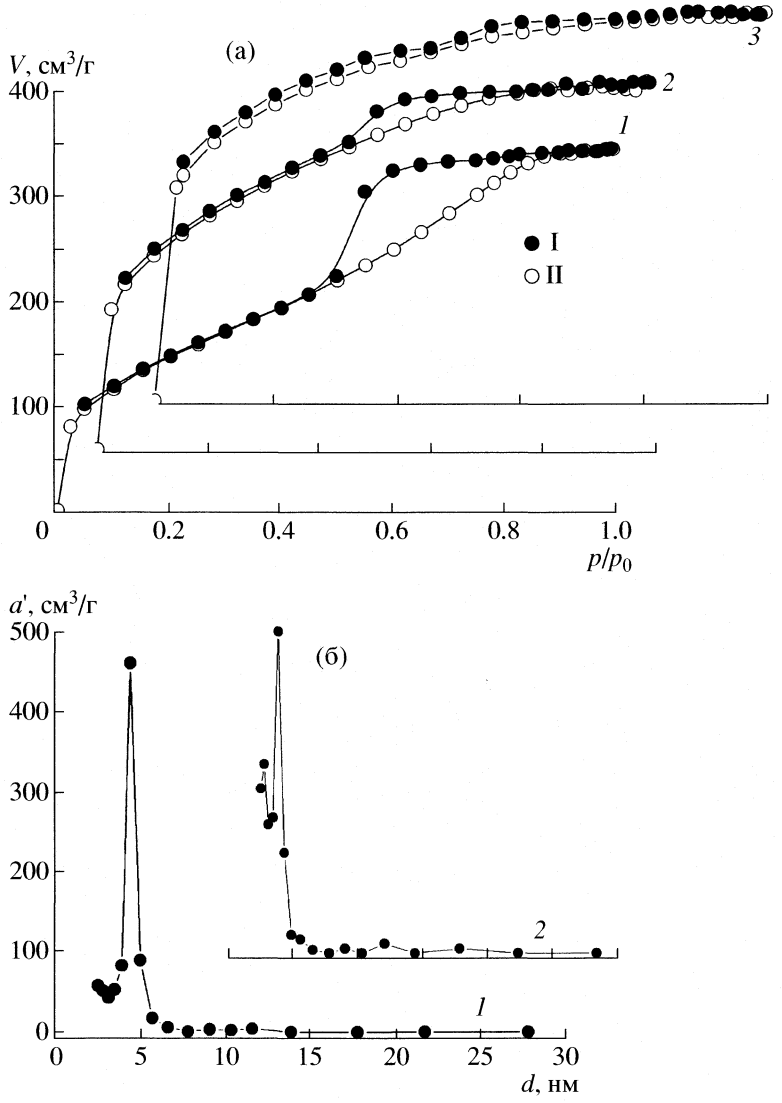


Рис. 5. Изотермы адсорбции(I)–десорбции(II) азота (а) и кривые распределения пор по их размерам (б) для образцов 1–3; V – объем адсорбированного азота, d – диаметр пор, a' – десорбция.

сорбции–десорбции азота. Почти все они напоминают изотерму Ленгмюра, однако для образца 1 десорбционная ветвь изотермы имеет S-образный характер, поэтому в области $p/p_0 = 0.4$–0.7 наблюдается четко выраженная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса, свидетельствующая о наличии мезопор. Скорее всего, эту изотерму можно отнести к IV типу (по классификации IUPAC [24]), в то время как остальные – к I типу. Рассчитанная величина удельной поверхности синтезированных образцов находится в интервале 370–550 м^2/г (см. таблицу). Из таблицы также видно, что значения $s_{уд}$, как и остальных параметров пористой структуры, меняются с изменением соотношения реагирующих алкоксисиланов. Так, увеличение в реакционном растворе относительного количества III (и, следовательно, уменьшение относительного количества II) способствует формированию более развитой пористой структуры. Тот же эффект наблюдался и в случае ксерогелей, содержащих поверхностный слой состава $\equiv Si(CH_2)_3SH/\equiv SiCH_3$ [13].

Анализ микрофотографий бифункциональных полисилоксановых ксерогелей, полученных с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ) (рис. 6), приводит к выводу, что они представляют собой композиции почти сферичесих частиц. Для образца 2 средний размер этих частиц близок к 30 нм. По-видимому, они представляют собой агрегаты первичных частиц (глобул). Как видно из рис. 6, многие из них скомпонованы в агломераты, включающие десятки исходных агрегатов.

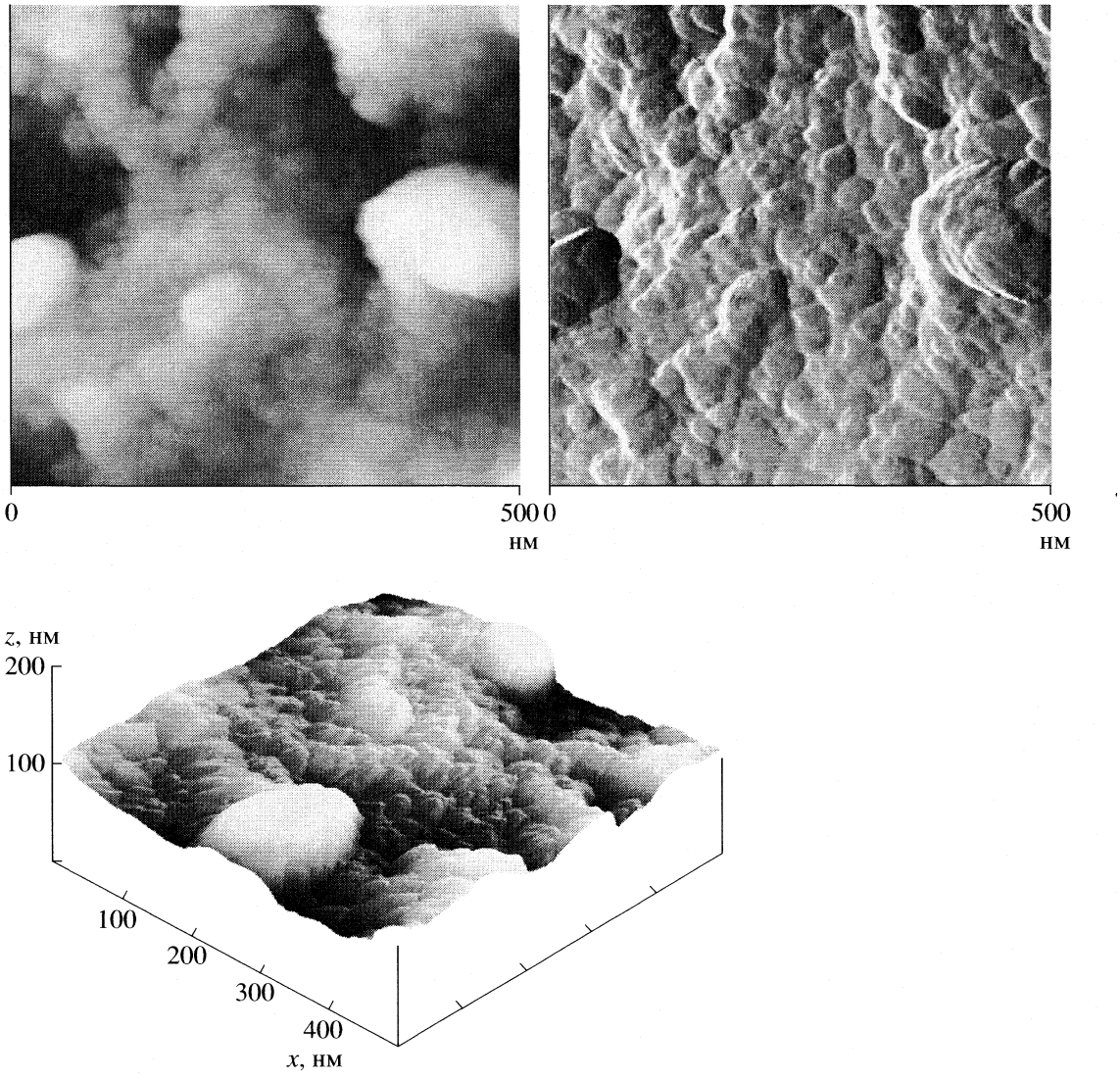


Рис. 6. Микрофотографии ксерогеля 2, полученные с помощью АСМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные методики синтеза позволяют с использованием золь–гель-метода получать бифункциональные полисилоксановые ксерогели, поверхностный слой которых состоит из 3-меркаптопропильных и *н*-пропильных групп. При этом возрастание в исходном реакционном растворе мольного отношения II : III от 1 : 2 к 2 : 1 ведет к повышению содержания тиольных групп в конечных продуктах (ксерогелях) от 1.1 к 3.1 ммоль/г. Однако в последнем случае примерно четверть тиольных групп недоступна ионам Ag^+.

Данные ИК- и ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что в состав поверхностного слоя бифункциональных ксерогелей входят не только 3-меркаптопропильные и *н*-пропильные группы, но и силанольные группы, часть непрогидролизованных алкоксигрупп и молекулы воды, участвующие в образовании водородной связи. Анализ результатов ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии приводит к выводу, что в синтезированных ксерогелях, кроме структурных единиц состава T^2 и T^3, присутствуют также и структурные единицы типа T^1. Появление последних, отсутствующих в аналогичных ксерогелях с метильными группами, обусловлено, по-видимому, влиянием длины алкильного радикала на процессы гидролиза и поликонденсации в таких системах.

Увеличение в исходном реакционном растворе относительного количества *н*-пропилтриэтоксисилана способствует образованию ксерогелей с развитой пористой структурой. При этом наблюдается тенденция к росту как величины удельной поверхности (от 370 до 550 $м^2/г$), так и остальных структурно-адсорбционных характеристик (V_c и d). Согласно данным АСМ, синтезированные ксеро-

гели представляют собой частицы размером ~30 нм, способные к образованию агломератов, включающих десятки исходных агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Слинякова И.Б., Денисова Т.И.* Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка, 1988.
2. *Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N.* // Appl. Organometal. Chem. 2000. V. 14. P. 287.
3. *Zub Yu.L., Chuiko A.A.* Synthesis, Structure and Adsorption Properties of Functionalized Polysiloxane Materials. // NATO ARW "Combined and Hybrid Adsorbents" / Ed. by J.M. Loureiro and M.T. Kartel. Berlin: Springer, 2006 (in press).
4. *Clark J.H., Macquarrie D.J.* // Chem. Common. 1998. P. 853.
5. *Price P.M., Clark J.H., Macquarrie D.J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 101.
6. *Avnir D., Klein L.C., Levy D. et al.* The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Ed. by Z. Rappoport, Y. Apeloig. N.Y.: Wiley, 1998. V. 2. P. 2317.
7. *Gill I.* // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2003. V. 10. P. 1.
8. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications. // Ed. by S. Sakka. Dordrecht: Kluwer, 2005. V. 1–3.
9. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Acad. Press, 1990.
10. *Zub Yu.L., Chuiko A.A.* // Colloidal Silica: Fundamentals and Applications / Ed. by H.E. Bergna and W.O. Roberts. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 397.
11. *Zub Yu.L., Drozd L.S., Chuiko A.A.* Abstr. IUPAC Symp. on the Characterization of Porous Solids. Marseille: France, 1993. P. 95.
12. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1 и 2. С. 1127.
13. *Добрянская Г.И., Зуб Ю.Л., Барчак М., Дабровский А.* // Коллоидн. журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 601.
14. *Brunauer J.S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
15. *Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* // Ibid. 1951. V. 73. P. 373.
16. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1988.
17. *Corriu R.J.P., Perz R., Reye C.* // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 999.
18. *Diaz I., Mohino F., Perez-Pariente J., Sastre E.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 413. P. 201.
19. *Финн Л.П., Слинякова И.Б.* // Коллоидн. журн. 1975. Т. 37. № 4. С. 723.
20. *Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G.* The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. L.: Acad. Press, 1991. P. 263.
21. *Maciel G.E.* // Solid State NMR of Polymers / Ed. by I. Ando, T. Asakura. Amsterdam: Elsevier, 1998. P. 923.
22. *Benedukt L., Luchinger M., Rothlisberger A. et al.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 528.
23. *Engelhardt G., Michel D.* High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. Chichister: Wiley, 1987. P. 405.
24. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 418–420

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 541.11:677.46:541.183

СТРУКТУРА ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКОГО ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ГАЛОГЕНПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Ю. Г. Кряжев*, С. С. Букалов, В. А. Дроздов*, В. А. Лихолобов***

Российская академия наук

**Сибирское отделение, Институт проблем переработки углеводородов, Омск*

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Научно-технический центр по спектроскопии КР, Москва*

E-mail: carbonfibre@yandex.ru

На примере композиции поливинилхлорид–поливинилиденхлорид показана возможность получения углеродных материалов с развитой микропористой структурой путем низкотемпературного дегидрогалогенирования карбоцепных галогенполимеров под действием сильного основания и последующих термообработок (карбонизация в инертной атмосфере и активация в окислительной среде).

Низкотемпературное дегидрогалогенирование поливинилиденфторида и поливинилиденхлорида под действием сильных оснований использовалось ранее [1] для синтеза линейно-цепочечного углерода (карбина). В недавних публикациях [2–4] соавторами настоящей работы сообщалось, что последующая термообработка полимерных структур, обогащенных углеродом указанным методом, приводит к образованию микропористого углерода с высокой адсорбционной способностью. Синтез пористого углерода на основе карбоцепных галогенполимеров (поливинилиденфторида и композиции поливинилиденхлорид–поливинилхлорид) осуществляли в три стадии: низкотемпературная обработка гидроксидами или алкоголятами щелочных металлов (Li, K) полимерного прекурсора в среде полярных органических растворителей, термообработка в инертной атмосфере при температуре до 400–600°C (карбонизация) и активация (до 950°C) в присутствии паров H_2O или CO_2.

В настоящей работе на примере композиции поливинилхлорид–поливинилиденхлорид изучались структура получаемых указанным способом углеродных материалов методом микро-спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и параметры пористой структуры исследуемых образцов активированного углерода с использованием современных адсорбционных расчетных методик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного галогенированного полимерного материала использовали композицию поливинилхлорид–поливинилиденхлорид (волокно ровил) с содержанием Cl 60 мас. %.

Дегидрохлорирование осуществляли в присутствии LiOH в среде диметилсульфоксида при 160°C в течение 4 ч. Продукт отфильтровывали, промывали водой и подвергали экстракции водой в аппарате Сокслета до отсутствия в экстракте ионов Cl^-.

Термообработку проводили в трубчатой печи в токе CO_2 при скорости пропускания газа 10 $см^3$/мин. Спектры КР получали на лазерном спектрометре КР LabRAM фирмы Jobin-Yvon. Спектры КР возбуждались линией 632.8 нм He–Ne-лазера. Мощность лазерного излучения составляла 1 мВт. Анализировали области спектра КР, где расположены характерные для углеродных материалов линии *D*, *G*, *T* [5].

Измерения адсорбции азота при 77 K проводили на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M "Micromeritics", оснащенной тремя высокочувствительными датчиками давления для получения изотерм адсорбции азота в широком диапазоне относительных давлений (10^{-7}–1) при 77.4 K. Перед проведением адсорбционных измерений образцы тренировали в дегазационном вакуумном порту прибора (573 K в течение ночи – режим over night) и дополнительно непосредственно в измерительном порту прибора при работающем турбомолекулярном насосе при 623 K 6 ч (остаточное давление составляло $\sim 3 \times 10^{-5}$ мм рт. ст.).

Дозирование азота осуществляли по 1 $см^3$ STP/г в области начальных заполнений (до значений равновесного давления $p/p_0 = 0.01$). Реальное время установления адсорбционного равновесия в каждой точке адсорбции при очень низких p/p_0 достигало 40–50 мин. В ходе адсорбционного экс-

Таблица 1. Результаты активации (газификации) в среде CO_2 при 950°C (дегидрохлорирующий агент – LiOH при атомном соотношении Li/Cl, равном 1.0 для образца 1 и 0.75 для образца 2)

Обгар, мас. %	$E_{пб}$, мг/г	E_H, мас. %	$S_{уд}$, $м^2/г$	V_a, $см^3/г$
Образец 1				
63.2	417	1.14	611 ± 23	–
79.3	556	1.34	729 ± 28	–
86.9	854	1.46	952 ± 36	0.790
Образец 2				
71.4	333	–	716 ± 27	–
84.3	1133	1.66	1108 ± 42	–
93.0	1245	1.79	1702 ± 60	2.00

Обозначения: $E_{пб}$ – адсорбционная емкость по парам бензола, E_H – адсорбционная емкость по водороду, $S_{уд}$ – удельная поверхность, V_a – адсорбционный объем пор.

перимента через каждые 2 ч измерялись значения p_0 и соответственно корректировались расчеты p/p_0 при 77.4 K. Калибровку измерительной части системы (определение "dead volume" бюретки с образцом) проводили с помощью гелия при двух температурах для получения более точных результатов: комнатной температуре и температуре адсорбции. Применяемые газы (N_2 и He) имели чистоту 99.999 об.%.

Изотермы адсорбции диоксида углерода при 273 K получали на вакуумной объемной статической установке Sorptomatic-1900 "Carlo Erba" в области относительных равновесных давлений от 4×10^{-5} до 3×10^{-2}. Тренировка образцов перед проведением адсорбционных измерений проводилась в вакуумном порту прибора при температурах 573–623 K в течение ночи (over night).

Измерения адсорбции водорода проводили на объемной вакуумной статической установке "Sorptomatic-1900". Изотермы адсорбции водорода измеряли в интервале абсолютных давлений 1–1000 Торр при 77 K. Перед проведением адсорбционных измерений образцы тренировали в вакууме при температурах 573–623 K в течение 20–24 ч.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали из изотерм адсорбции–десорбции с применением различных методик:

– уравнения теории ТОЗМ, метод Хорваца–Кавазое (метод НК) и сравнительный *t*-метод для расчета характеристик микропор;

– уравнение теории БЭТ для оценки эффективной ("кажущейся") удельной поверхности;

– метод Баррета–Джойнера–Халенды (метод BJH), метод Доллимора–Хилла (метод DH) и метод Дерягина–Брукхоффа–Де Бура (метод DBDB), основанные на представлениях классической термодинамики для расчета характеристик мезопор;

– метод нелокальной теории функционала плотности (метод NLDFT) для оценки характеристик микро- и мезопор. Использована сервисная DFT-программа "Micromeritics" к прибору ASAP-2020M.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительными экспериментами установлено, что термообработка дегидрохлорированных образцов до 800°C в атмосфере инертного газа приводит к дополнительному дегидрогалогенированию и образованию углеродного материала с содержанием Cl не более 3 ат. %. Существенное развитие пористой структуры в среде CO_2 наблюдалось при температурах выше 900°C. В результате прогрессирующей активации были получены образцы пористого углерода с закономерным возрастанием значений удельной поверхности, суммарного объема пор и величин адсорбционной емкости по парам бензола и по водороду с увеличением величины обгара (табл. 1). В сравнении с известными углеродными адсорбентами с близкими значениями удельной поверхности полученные образцы обладают высокой адсорбционной емкостью по водороду (до 1.8 мас. % при 1 атм и 77 K), значение которой коррелирует с объемом микропор.

Так полученные образцы пористого углерода имеют (табл. 2) развитый объем микропор (от 0.3 до 0.7 $см^3/г$) с узким характером распределения их по размеру (область 0.8–1.1 нм). Отметим, что различные методы расчета параметров микропор показали удовлетворительную сходимость полу-

Таблица 2. Параметры микропор (объем и ширина пор) в полученных углеродных сорбентах (дегидрохлорирующий агент – LiOH при атомном соотношении Li/Cl, равном 1.0 для образца 1 и 0.75 для образца 2), рассчитанные разными адсорбционными методиками (по адсорбции азота при 77 K и диоксида углерода при 273 K)

Образец	$V_{микро}(N_2)$ $см^3/г$	$V_{микро}(CO_2)$ $см^3/г$	H, Å	$V_{микро}$, $см^3/г$	H, Å	$V_{микро}$, $см^3/г$	H, Å
	Метод ТОЗМ			Метод НК		Метод NLDFT	
1	0.374	0.191	9.1	0.367	9.0	0.334	6.8
2	0.680	0.300	11.0	0.656	10.0	0.615	8.1

Таблица 3. Параметры мезопор в полученных углеродных сорбентах (дегидрохлорирующий агент – LiOH при атомном соотношении Li/Cl, равном 1.0 для образца 1 и 0.75 для образца 2), рассчитанные (BJH [7]) из адсорбционных и десорбционных изотерм адсорбции азота (при 77 K)

Образец	$V_{мезо}$, $см^3/г$	$D_{мезо}$, Å	$V_{мезо}$, $см^3/г$	$D_{мезо}$, Å
	Адсорбционная ветвь		Десорбционная ветвь	
1	0.413	186	0.433	139
2	1.334	280	1.365	218

ченных результатов. Тем не менее, более адекватную информацию, особенно о среднем размере микропор, дает современный теоретический метод нелокальной теории функционала плотности [6].

Объем мезопор незначителен после термообработки в инертной среде (0.02–0.06 $см^3/г$), но в результате газификации достигает достаточно больших величин (до 1.4 $см^3/г$) (табл. 3).

Таким образом, показано, что пористая структура может быть развита с достижением высоких значений удельной поверхности (до 1700 $м^2/г$) и суммарного удельного объема пор (>2.0 $см^3/г$). Указанные данные коррелируют с высокой адсорбционной емкостью по парам бензола.

Согласно данным КР-спектроскопии в продуктах низкотемпературного химического дегидрогалогенирования преобладают полиеновые цепи (система сопряженных двойных связей) с характерными узкими линиями при 1107 и 1490 $см^{-1}$. Продукты термообработки (карбонизации, активации) представляют собой сильно разупорядоченный sp^2-углеродный материал, который по спектру КР ближе всего к саже [5], о чем свидетельствуют как положение, так и полуширина наблюдаемых линий.

По-видимому, системы сопряженных двойных связей, образующиеся в результате химического дегидрохлорирования хлорполимерной композиции легко трансформируются при повышенных температурах в типичные структуры разупорядоченного sp^2-углерода, в котором при последующей газификации развивается пористая структура.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04–03–32879).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сладков А.М.* Карбин – третья аллотропная форма углерода. М.: Наука, 2003. 152 с.
2. *Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Ефремов Д.К., Сенкевич С.И.* // Тез. докл. на 2-ой междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". 15–17 октября 2003 г. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2003. С. 126.
3. *Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Сенкевич С.И. и др.* // Материалы IX Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых "Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ". 19–23 апреля 2004 г. Москва–Клязьма). М., 2004. С. 49.
4. *Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Сенкевич С.И. и др.* // Материалы X Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности". 18–22 апреля 2005 г., Москва–Клязьма. М., 2005. С. 32.
5. *Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1. № 1. С. 83.
6. *Olivier J.P.* // Carbon. 1998. V. 36. № 10. P. 1469.
7. *Barrett E.P., Joiner L.G., Halenda P.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 421–425

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 541.182

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

© 2007 г. И. В. Кучин, Н. Б. Урьев

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: uriev@phyche.ac.ru

С помощью компьютерного моделирования продемонстрированы основные закономерности протекания процессов перераспределения микрочастиц в дисперсных системах, предопределяющих характер и свойства образующейся структуры, что обеспечивает возможность регулирования свойств дисперсных материалов, в том числе сорбентов и катализаторов на основе высокодисперсных твердых фаз.

Поведение дисперсных систем в динамических неравновесных условиях представляет значительный исследовательский интерес как теоретического, так и прикладного характера, поскольку оно характерно для разнообразных химико-технологических процессов, в том числе процессов получения сорбентов и катализаторов. Вопросы, связанные с поведением дисперсий в динамических условиях, рассматриваются в рамках физико-химической динамики дисперсных систем [1–3] – нового направления, являющегося дополнением и расширением традиционного подхода к исследованию свойств дисперсных систем преимущественно в статических условиях. Круг вопросов, являющихся предметом физико-химической динамики, непосредственно примыкает к физико-химической гидродинамике, в том числе капиллярных систем [4]. В конечном счете целью физико-химической динамики является обоснование путей и методов достижения максимальной текучести дисперсных систем, необходимой для интенсификации разнообразных гетерогенных химико-технологических процессов в таких системах и процессов получения широкого класса дисперсных композиционных материалов [1].

Наряду с экспериментальными исследованиями большую роль в изучении свойств дисперсных систем играет метод моделирования, основанный на построении, прежде всего, микрореологических моделей, описывающих процессы контактирования частиц, формирования из них микроструктуры, ее трансформацию и разрушение при внешних воздействиях на дисперсную систему [5]. Указанные микропроцессы, как известно, определяют структурно-реологические свойства дисперсных материалов, характеризующие их реакцию на механические воздействия. Компьютерному моделированию дисперсных систем посвящено довольно много работ. Среди отечественных исследований следует прежде всего отметить [6], где моделируется система частиц кварца в воде. Интересные результаты получены также в работах зарубежных авторов [7–9].

В настоящей работе делается попытка расширить круг моделируемых явлений в дисперсных системах ТЖ (твердая фаза–жидкая среда), впервые воспроизвести с помощью компьютерного моделирования некоторые важные и характерные для данных систем особенности, продемонстрировать хотя бы на качественном уровне основные закономерности процессов структурообразования в таких системах.

Моделирование проводилось упрощенным методом стоксовской динамики с использованием закона Стокса для одиночной частицы. При моделировании методом стоксовской динамики [10] молекулы жидкости заменяются непрерывной однородной средой с заданными макросвойствами. В таком случае частицы взаимодействуют между собой посредством не только сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания, но и гидродинамических сил, передаваемых через жидкость. Поскольку движение частиц обычно происходит при низких числах Рейнольдса ($\mathrm{Re} = \rho d v/\eta_0 \ll 1$, где v – скорость движения частиц), гидродинамические взаимодействия описываются линеаризованными уравнениями Навье–Стокса, известными просто как уравнения Стокса. Метод стоксовской динамики используется для суспензий с широким диапазоном размеров частиц (10^{-8}–10^{-3} м); единственное его ограничение состоит в том, что размеры дисперсных частиц должны превышать размеры молекул жидкости настолько, чтобы среда могла считаться непрерывной, а число Рейнольдса должно быть низким [7].

Учитывались только парные взаимодействия частиц. Потенциальная кривая взаимодействия принималась на основе теории ДЛФО (Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека). Результирующая си-

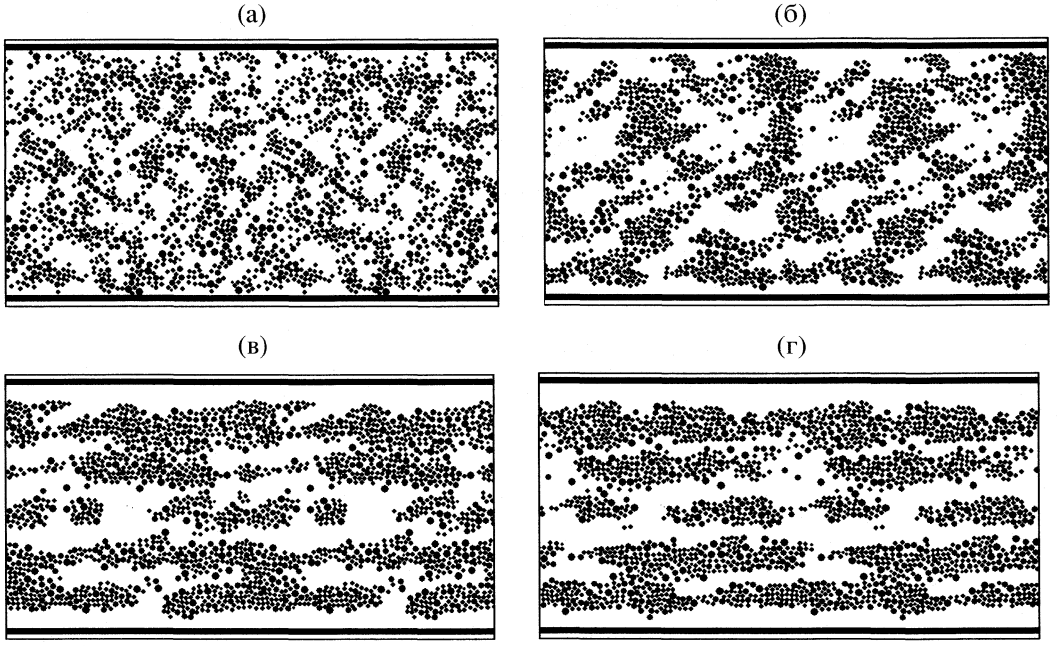


Рис. 1. Образование слоистой структуры при сдвиговом течении полидисперсной системы (n = 800 частиц, $\dot{\varepsilon}$ = 85 $с^{-1}$, φ = 35%; d = 50–100 мкм). Показаны состояния системы в различные моменты времени после начала течения: t = 0 (а), 0.05 (б), 0.3 (в), 0.5 с (г).

ла, действующая на каждую из частиц, складывалась из суммы сил ее взаимодействия с соседними частицами (коллоидного и гидродинамического), силы Стокса, направленной противоположно вектору скорости и, в случае крупных частиц, сил тяжести и Архимеда, действующих в вертикальном направлении. Поведение дисперсии в условиях сдвигового течения моделировалось путем задания постоянного градиента сдвига, при котором скорость жидкости линейно возрастает в вертикальном направлении. Находящиеся в потоке жидкости частицы испытывают со стороны среды силу вязкого трения Стокса, заставляющую их двигаться вместе с потоком. Инерционная компонента силы сопротивления со стороны жидкости учитывалась через эффективную массу частицы, включающую в себя наряду с массой частицы присоединенную массу жидкости, равную в случае сферической частицы половине массы вытесняемой среды:

$$m_{ef} = m + \pi d^3 \rho_0 / 12.$$

Характеристики моделируемых систем: η_0 = = 10^{-3} Па с, $\rho_0 = 10^3$ кг/м^3, $\rho = 2.6 \times 10^3$ кг/м^3, φ = = 20–40%, d = 5–100 мкм. Взаимодействие частиц рассчитывалось путем задания потенциальной кривой с двумя энергетическими минимумами дальней и ближней коагуляции. Поскольку в каждом отдельном рассматриваемом случае размеры частиц системы отличались не более чем в два раза, энергия взаимодействия принималась одинаковой для любой пары частиц независимо от различия их размеров.

Результаты компьютерного моделирования дисперсной системы в динамических условиях демонстрируют многие характерные для данного состояния особенности ее поведения. Так, подтверждаются явления образования при течении дисперсных систем слоев и агрегатов частиц, разрушение которых может осуществляться путем подведения к системе дополнительной энергии в виде внешних механических воздействий (например, вибрации). Ортогональная осцилляция частиц дисперсной системы осуществляется посредством колебаний дисперсионной среды в направлении, перпендикулярном направлению течения. Вибрационное воздействие подобного вида позволяет резко увеличить текучесть дисперсии, поскольку способствует разрушению структурированных образований в дисперсной системе, заметно увеличивающих ее сдвиговую вязкость [1–3].

На рис. 1 можно проследить все характерные этапы образования слоистой структуры при течении дисперсии. При образовании слоев, ориентированных по направлению сдвига, большое значение имеет сила притяжения частиц на дальних расстояниях. Численные эксперименты показывают, что в случае частиц, обладающих слабым силовым полем с небольшим радиусом действия, образования слоистой структуры не происходит, а при течении реализуется близкое к изотропному динамическое состояние или, при большой

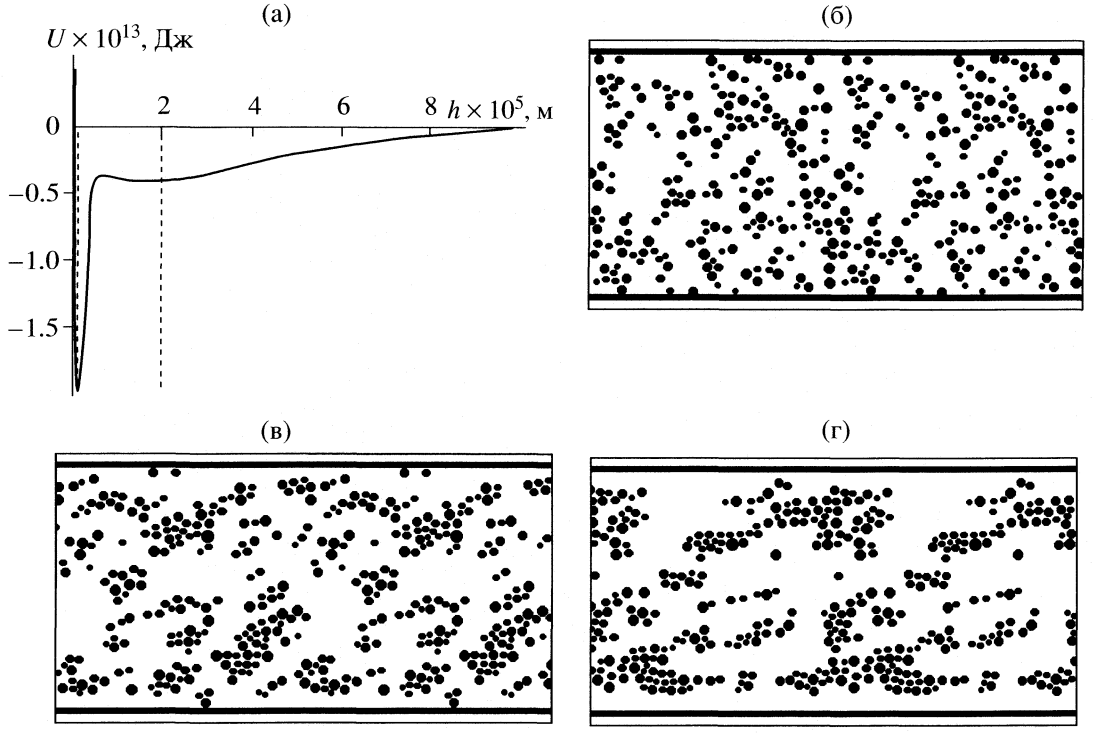


Рис. 2. Образование агрегатов при течении дисперсной системы вследствие динамической коагуляции частиц (n = = 200 частиц, $\varepsilon = 50\ с^{-1}$, $\varphi = 20\%$, d = 50–100 мкм); а – зависимость $U(h)$, U – потенциальная энергия взаимодействия частиц, h – расстояние между поверхностями частиц. Показаны состояния системы в различные моменты времени после начала течения: t = 0 (б), 0.1 (в), 0.2 с (г).

глубине ближней потенциальной ямы, происходит образование агрегатов вследствие динамической коагуляции частиц (рис. 2). Компьютерное моделирование процессов разрушения структур под действием вибрации проводилось для дисперсной системы с частицами в интервале от 50 до 100 мкм. Выбор столь крупных размеров частиц (способных все же за счет сцепления образовывать коагуляционные структуры [1, 11]) обусловлен необходимостью развития инерционных эффектов при вибрации, вызывающих сдвиг частиц относительно друг друга и приводящих к разрушению структуры. Различие в амплитудах колебаний частиц и среды тем значительней, чем больше их размер и выше частота вибрации.

Гармонические колебания жидкой среды в направлении y задавались согласно закону:

$$y^{ж} = a\sin(\omega t),$$

где a – амплитуда колебаний; ω – круговая частота колебаний, $\omega = 2\pi\nu$(ν – частота в Гц).

Вибрационное воздействие осуществлялось при амплитуде колебаний дисперсионной среды a = 0.1 мм и частоте 100–200 Гц. Выбор таких параметров гарантирует изменение отношения амплитуд колебаний частицы и среды для указанных частот примерно в интервалах 1.0–0.7 и 0.9–0.5, что обеспечивает условия, необходимые для разрушения структуры [12]. Однако силы коллоидного взаимодействия частиц могут быть столь значительны, что подводимая в результате вибрации энергия окажется недостаточной для разрушения структурированных образований в дисперсии. В этом случае слоистая структура, образовавшаяся при течении дисперсии, не может быть полностью разрушена под действием колебаний среды. Более того, наложение вибрации может приводить к некоторому совмещению слоев, т.е. к образованию более крупных неоднородностей структуры, что, по-видимому, может сопровождаться увеличением сдвиговой вязкости дисперсной системы. Таким может быть один из возможных механизмов вибродилатансии – наблюдаемого в ряде случаев эффекта увеличения вязкости дисперсии при наложении на нее вибрационного воздействия.

Модификация поверхности с помощью поверхностно-активных веществ облегчает разрушение коагуляционных структур, поскольку устраняет лиофильно-лиофобную мозаичность поверхности. В результате этого обеспечивается практически полная ее лиофилизация и, как следствие, ослабление сил взаимодействия частиц. Кроме того, покрытие поверхности слоем ПАВ создает

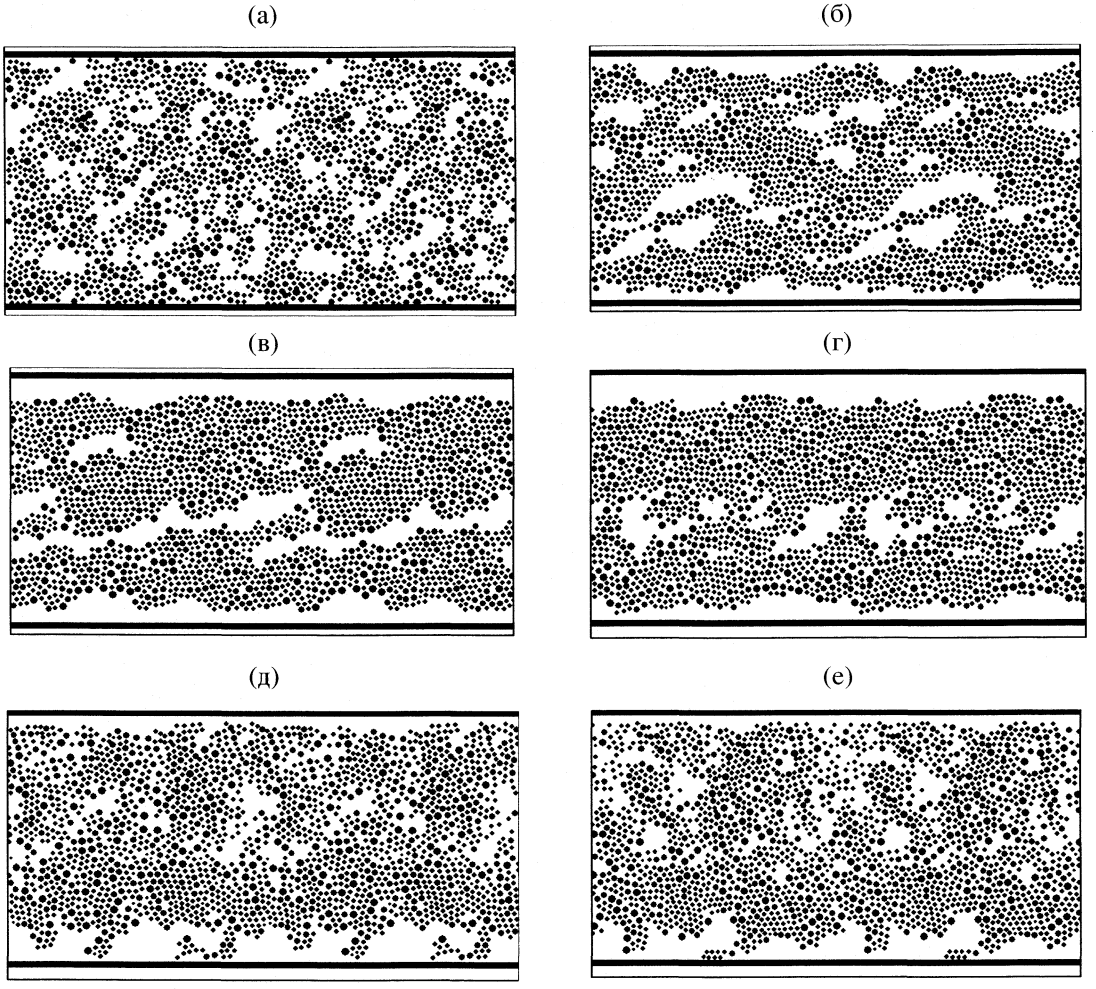


Рис. 3. Динамика поведения дисперсной системы, модифицированной посредством обработки поверхности частиц ПАВ (n = 800 частиц; $\dot{\varepsilon}$ = 85 $с^{-1}$; φ = 35%, d = 50–100 мкм). Образование (а–в) и разрушение под действием вибрации (г–е) внутренней микроструктуры дисперсии.

структурно-механический барьер [13], препятствующий динамической коагуляции.

При моделировании модифицированных с помощью ПАВ систем принималось отсутствие десорбции ПАВ с поверхности и их механо-химической деструкции в условиях динамических воздействий. Предполагалось, что равномерное покрытие поверхности частиц обеспечивается молекулами ПАВ с небольшой длиной углеводородного радикала, или использованием смеси низко- и высокомолекулярных ПАВ.

На рис. 3а–в показана эволюция в условиях сдвигового потока системы модифицированных с помощью ПАВ частиц. Образование на поверхности слоя ПАВ и ее лиофилизация подразумевает изменение вида потенциальной кривой взаимодействия частиц, что может выражаться в уменьшении глубины потенциальных ям. Наличие структурно-механического барьера может также препятствовать сближению частиц до расстояния ближней потенциальной ямы, что позволяет в этом случае говорить об ее отсутствии. Образование в таких условиях коагуляционных структур возможно лишь на основе дальних коагуляционных контактов, результатом чего является меньшая плотность и большая разрыхленность слоев и других структурированных образований в дисперсии (рис. 3). Наложение внешних вибрационных воздействий на такую систему приводит к быстрому разрушению коагуляционных структур (рис. 3г–е) и достижению динамического состояния, близкого к изотропному. Представленные на рис. 3 данные свидетельствуют также о "залечивании" в результате вибрации разрывов сплошности, имеющих место при образовании слоистой структуры, как это указывалось ранее в работах [1, 14].

Таким образом, результаты компьютерного моделирования дисперсных систем в динамических условиях подтверждают сделанные выше на основании теоретических и экспериментальных

данных выводы о том, что комбинированное применение ПАВ и вибрационного воздействия создает необходимый синергетический эффект и является эффективным способом регулирования реологических свойств дисперсии. Именно таким путем можно надежно обеспечить реализацию изотропного характера разрушения коагуляционных структур, что при создании дисперсных материалов позволяет регулировать однородность структуры, прочность и пористость получаемых материалов.

Таким образом, с помощью компьютерного моделирования показано в условиях сдвигового течения дисперсной системы образование слоистой структуры, отмечены условия, при которых возникновение слоев может иметь место. Наложение на систему внешних механических воздействий в виде ортогональной осцилляции дисперсионной среды может приводить к разрушению структурированных образований в дисперсной системе, в результате чего достигается изотропное динамическое состояние системы, которое на практике может характеризоваться снижением эффективной вязкости на несколько порядков. Понимание механизма протекания микропроцессов структурообразования в дисперсных системах предоставляет дополнительные возможности в поиске путей регулирования свойств дисперсных материалов, в том числе сорбентов и катализаторов на основе высокодисперсных твердых фаз.

Авторы благодарят Е.А. Науменко за помощь в получении результатов по компьютерному моделированию дисперсных систем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32232).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Урьев Н.Б.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39.
2. *Урьев Н.Б.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 5. С. 662.
3. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988.
4. *Krotov V.V., Rusanov A.I.* Physicochemical hydrodynamics of capillary systems. L.: Imperial College Press, 1999.
5. *Урьев Н.Б., Кучин И.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 36.
6. *Урьев Н.Б., Черемисов А.В., Ткачев А.Ю.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 3. С. 413.
7. *Brady J.F.* // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 2921.
8. *Foss D.R., Brady J.F.* // J. Fluid Mech. 2000. V. 407. P. 167.
9. *Ball R.C., Melrose J.R.* // Physica A. 1997. V. 247. P. 444.
10. *Brady J.F., Bossis G.* // Ann. Rev. Fluid Mech. 1988. V. 20. P. 111.
11. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980.
12. *Урьев Н.Б., Кучин И.В., Науменко Е.А.* // Инж.-физ. журн. 2005. Т. 78. № 5. С. 164.
13. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. М.: Наука, 1979.
14. *Потанин А.А., Урьев Н.Б.* // Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 3. С. 500.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 426–428

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 543.544

ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРКРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. Б. Д. Кабулов*, К. А. Ахунджанов*, Ф. У. Юнусов*, О. А. Шпигун, С. С. Негматов***

**Научно-технический комплекс "Фан ва Тараккиет" при Ташкентском государственном техническом университете*

E-mail: kabulov@rambler.ru

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Установлено, что гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана в присутствии различных полимеров (полиакрилонитрил, поликапроамид, хитозан) в качестве темпланов позволяет получать наногибридные композитные полимеркремнеземные сорбенты-нанофракталы по золь–золь-технологии.

Свойства нанокомпозиционных полимеркремнеземных материалов во многом определяются структурой и природой агрегированных частиц, образующихся в результате золь–гель-процесса образования дисперсной системы. Агрегаты, образующиеся в процессе коагуляции первичных частиц, обладают самоподобной или фрактальной структурой. Основы фрактальной теории агрегации дисперсных частиц позволяют предложить два типа структурных моделей процесса агрегации. В моделях первого типа агрегаты, формирующиеся в свободном пространстве, рассматриваются как дисперсные образования, а в моделях второго они образуют пространственную (перколяционную) структуру.

Перколяционная модель предполагает образование случайных связей между отдельными элементами системы, оканчивающиеся появлением протяженной пространственной сетки. Процесс перехода золя в гель рассматривается как перколяционный переход, когда между отдельными изолированными частицами (кластерами) или агрегатами частиц образуются мостики и формируется бесконечный агрегат (кластер) [1, 2].

Согласно общепринятым представлениям, скелет силикагеля образован сферическими частицами, соприкасающимися в местах их контактов. Поры представляют пустоты между этими частицами. Первичные шарообразные частицы размером 1–10 нм образуются на ранних стадиях поликонденсации до образования гидрогеля. При этом уже на данной стадии происходит взаимное проникновение гидрогель-добавок, определяющих функционализацию кремнеземов [3, 4].

Полимеркремнеземные системы, получаемые золь–гель-методом, обладают большим разнообразием случайных структур, формирующихся в ходе процессов как химического, так и физического роста.

Типичный процесс химического роста – гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана в присутствии различных полимеров. При этом образуются поликремнеземные наногибридные композитные материалы, состоящие из плотных и рыхлых первичных частиц, агрегация которых представляет собой пример физического роста. Химические превращения могут быть записаны в виде:

$$(R_1)_xSi(OR)_{4-x} + nH_2O \xrightarrow[H^+ \text{ или } OH^-]{\text{гидролиз}} (R_1)_xSi(OR)_{4-x-n}(OH)_n + nROH,$$

$$2(R_1)_xSi(OR)_{4-x-n}(OH)_n \xrightarrow{\text{конденсация}} (R_1)_xSi(OR)_{4-x-n}(OH)_{n-1}\text{–O–}(OH)_{n-1}(OR)_{4-x-n}Si(R_1)_x + H_2O,$$

$$n\left[\text{–}\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}\text{–O–}\overset{|}{Si}\text{–}\right] \xrightarrow{\text{поликонденсация}} \left[\text{–}\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}\text{–O–}\overset{|}{Si}\text{–O–}\overset{|}{Si}\text{–O–}\overset{|}{Si}\text{–O–}\right]_n + H_2O.$$

Здесь R – различные темплаты.

На рис. 1 представлена общая схема золь–гель-процесса формирования нанокомпозитного полимеркремнеземного сорбента. По этой схеме возможен синтез сорбционных материалов с различной функционализацией.

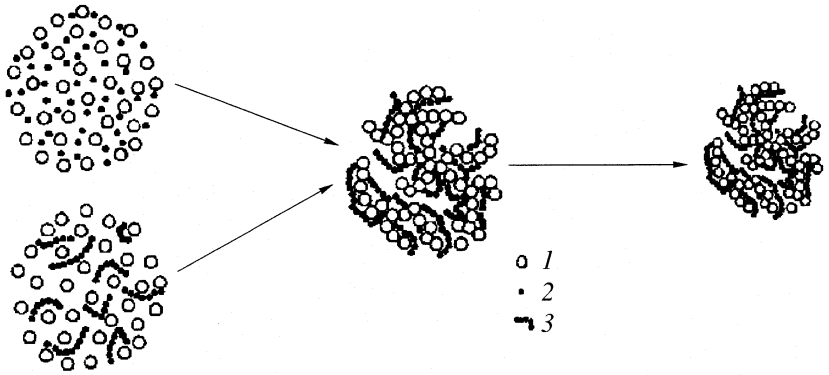


Рис. 1. Схема золь–гель-процесса формирования нанокомпозитного полимеркремнеземного сорбента, *1* – частицы кремнезема, *2* – полимер (полиакрилонитрил, поликапроамид, хитозан), *3* – полимерная цепочка.

Образующиеся в процессе синтеза наноразмерные частицы кремнезема обладают высокой реакционной способностью, которая приводит их к самоорганизации. Это проявляется в их тенденции к агрегации. Формирующиеся продукты характеризуются фрактальной структурой и называются "фрактальными кластерами" или "фрактальными агрегатами".

Основное свойство фрактальной структуры связано с уменьшением средней плотности вещества в объеме, ограниченном кластером. Такой агрегат представляет собой объединение первичных кластеров, включающих N атомов, которые образуют надмолекулярную структуру. Под фрактальным кластером подразумевается агрегат с минимальным размером составляющих частиц (кластеров) r_0 и максимальным размером r_{fr}, характеризующим размер самого фрактального кластера, и обладающий свойством самоподобия. Эти свойства можно записать в виде формулы [3].

$$N(r) \sim (r/r_0)^D,$$

где $N(r)$ – число частиц в объеме с линейным размером r ($r_0 \le r \le r_{fr}$), D – фрактальная размерность.

Фрактальная размерность представляет собой показатель несовершенства системы. Она всегда удовлетворяет неравенству $D < d$, где d – размерность обычного пространства ($d = 2$ для поверхности, $d = 3$ для объема). Самоподобие для случайно расположенных частиц (кластеров), составляющих фрактальный кластер, сводится к следующему: если в разных частях фрактального кластера выделить достаточно большое число равнообъемных частей, то в среднем они будут содержать одинаковое число первичных частиц [5].

Золь–гель-процесс гелеобразования при синтезе нанокомпозиционных полимеркремнеземных сорбентов можно рассматривать как модельный процесс образования фрактальных частиц (кластеров). Рост кластеров происходит за счет постепенного присоединения в результате конденсации наночастиц кремнезема к зародышевому кластеру и образования более крупных кластеров кремнезема с включением кластеров органического полимера (темплата), что приводит к образованию нанокомпозиционного фрактального кластера. Далее при созревании геля образуются более крупные фрактальные структуры, которые при оптимизированных условиях могут расти до необходимых размеров частиц сорбента (для ВЭЖХ И ВЭТСХ – 3–7 мкм), причем объединение частиц в фрактальный кластер может происходить не только по одноточечной схеме контакта, но и по многоточечной.

Золь–гель-технология позволяет проводить синтез и при этом регулировать формирование фрактальной структуры с заданными свойствами. Так, пустоты между кластерами в частице сорбента определяют поры, которые регулируются вязкостью исходного олигомера полиэтоксисилоксана, участвующего в реакции. Функционализация сорбента задается на наноуровне в начальной стадии золь–гель-процесса путем добавления тех или иных темплатов. Размерность частиц сорбента варьируется изменением скорости перемешивания продуктов поликонденсации в эмульсии нанокомпозитных прекурсоров. Изменения pH системы позволяют регулировать скорость золь–гель-реакции.

Фрактальный кластер кремнезема представляет собой совокупность малых первичных частиц приблизительно одинакового размера, жестко связанных между собой в точках касания друг друга, причем без формирования плотной упаковки первичных частиц.

Структура нанокомпозитных полимеркремнеземных материалов, полученных нами из тетраэтоксисилана золь–гель-методом *in situ* в среде полимера (полиакрилонитрил, поликапроамид, хитозан) определяется наличием ван-дер-ваальсовых, водородных и гидрофильно-гидрофобных взаимодействий. Сам процесс представляет собой го-

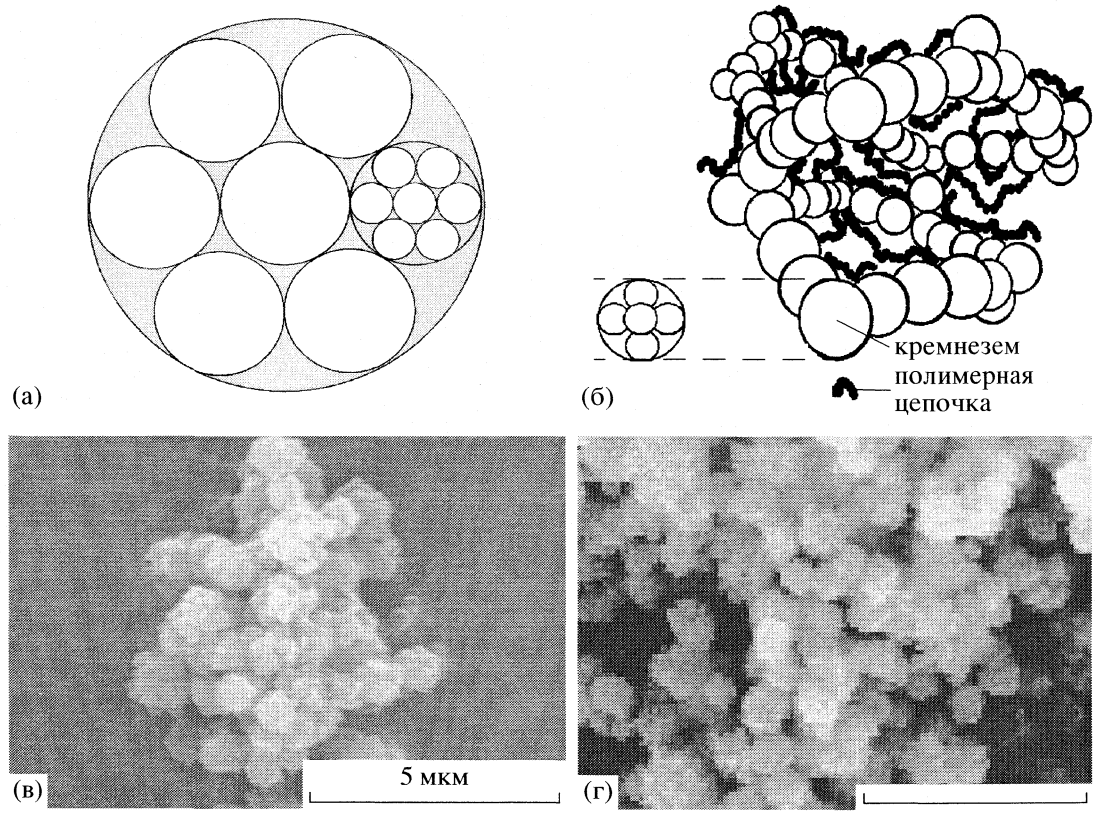


Рис. 2. Микрофотография гибридного полиакрилнитрилкремнеземного сорбента; а – фрактальная структура, построенная из сферических частиц [6], б – схема частицы гибридного материала, в – частица гибридного сорбента при ×10000, г – сферический фрагмент из рис. а при увеличении ×50000.

могенное формирование наноразмерных фракталов в среде полимера.

При основно-катализируемом гидролизе и поликонденсации тетраэтоксисилана с полимером сетка формирующегося кремнезема внедряется в гелевую матрицу полимера с одновременным образованием микросферических частиц с размерами от 2 до 20 мкм.

На микрофотографии гибридного полиакрилонитрилкремнеземного сорбента хорошо видна малиноподобная фрактальная структура (рис. 2в, г). Многократное увеличение изображения сферического фрагмента из микрофотографии (в) показало, что он является также пористым и состоит из наноразмерных сфер [4].

Синтезированные нами нанокомпозитные полимеркремнеземные сорбенты, обладающие различной функциональностью – нитрильной (от полиакрилонитрила), амидной (от поликапроамида) и аминной (от хитозана) – успешно применены для разделения различных классов соединений методами ВЭЖХ и ВЭТСХ.

Таким образом, гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана в присутствии различных полимеров в качестве темплатов позволяет получать наногибридные композитные полимеркремнеземные сорбенты по золь–гель-технологии. Сам процесс представляет собой формирование гибридных композитных сорбентов-нанофракталов в среде полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.* Основы золь–гель-технологии нанодисперсного кремнезема. М., ИКЦ "Академкнига", 2004, 208 с.
2. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
3. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
4. *Kabulov B., Ruzimuradov O., Negmatov S.* // Polymer. 2005. V. 45. P. 4510.
5. *Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н.* Туннельное явление в химической физике. М.: Наука, 1986. 260 с.
6. *Beelen T.P., Dokter W.H., Van Garderen H.F. et al.* // J. Colloid Sci. 1994. V. 50. P. 23.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 429–431

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

УДК 544.723.21

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК И МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

© 2007 г. А. Ю. Мышастый*, А. В. Швец*, В. С. Дядюн*, О. М. Жигалина, В. Г. Ильин***

**Национальная академия наук Украины,*
Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев
E-mail: andery@ukr.net
***Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва*

Исследовано влияние условий синтеза и добавок Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} на образование ламеллярных, кубических и гексагональных мезофаз, прокаливанием которых при 653 K в токе аргона получены мезопористые материалы с $D_{пор}$ = 27–80 Å, $V_{пор}$ = 0.10–0.30 $см^3/г$, s_{BET} = 80–200 $м^2/г$. В присутствии ряда аминов как темплатов получены нанотрубки внутренним диметром от 100 до 500 Å на основе мезоструктурного ламеллярного оксида ванадия.

Синтез материалов на основе оксидов переходных металлов, характеризующихся значительной удельной площадью поверхности и оптимальным размером пор, – необходимое условие для создания высокоэффективных и селективных адсорбентов и катализаторов. Оксид ванадия также привлекает повышенное внимание к использованию его как рабочего материала для химических источников тока [1, 2] и как катализатор парциального окисления органических соединений [3].

Для синтеза мезоструктурных материалов V_2O_5 растворяли в 2M NaOH (V_2O_5/NaOH = 1 : 2) при нагревании и перемешивании, охлаждали раствор до $T_к$ и вливали при интенсивном перемешивании в реакционную смесь, полученную растворением темплата (цетилтриметиламмоний бромида, далее CTAB) и соли ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$ или др.) в 2M водном растворе HCl (V_2O_5/HCl = 1 : 2), регулируя значение pH реакционной среды 2M растворами HCl или NaOH, затем старили в течение 1–11 сут. Продукт фильтровали, отмывали водой и сушили при $T_к$. Для удаления темплата образцы нагревали в токе аргона при 623 K в течение 6 ч. Для синтеза ламеллярных материалов с морфологией нанотрубок использовали методику, описанную в работе [4]; V_2O_5 и темплат ($C_8H_{17}NH_2$ или $C_{12}H_{25}NH_2$) смешивали в соотношении 1 : 1 в C_2H_5OH, перемешивали 2 ч и прибавляли расчетное количество воды, старили 48 ч, затем смесь подвергали гидротермальной обработке от 5 до 8 сут при 453 K. После этого образовавшийся черный продукт отфильтровывали и промывали этиловым спиртом и сушили при 353 K на воздухе.

Оксид ванадия в присутствии темплатов, в зависимости от условий синтеза, может образовывать мезоструктурные фазы с различной симметрией и степенью упорядоченности. Определяющими факторами при этом являются значение pH реакционной среды, длительность старения и природа темплата. Использование аминов и диа-

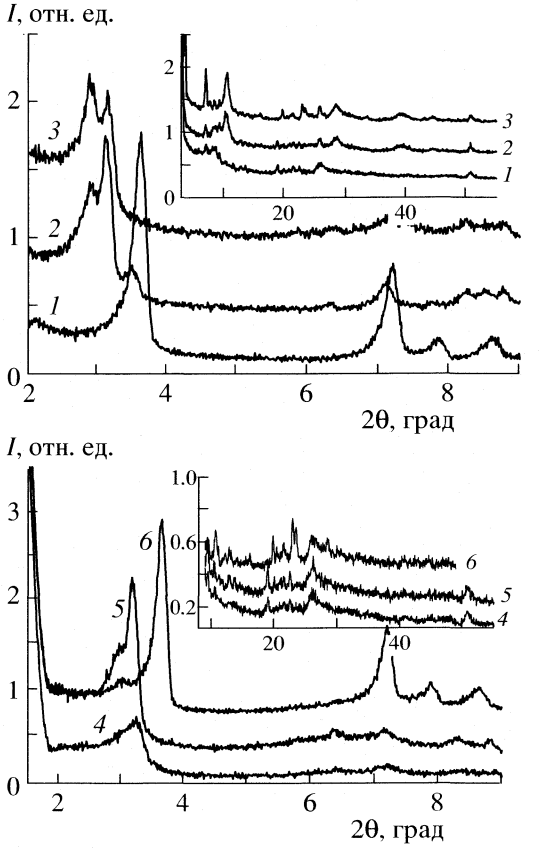


Рис. 1. Дифрактограммы мезоструктурных материалов (темплат CTAB) на основе чистого оксида ванадия (*1*), с добавками Mg^{2+} (*2*, *3*) и солей Co^{2+} (*4–6*) после старения в течение 12 (*1–3*), 2 (*4*) и 3 сут (*5*, *6*) при pH 4 (*1*, *3–5*), 6 (*6*) и 7 (*2*).

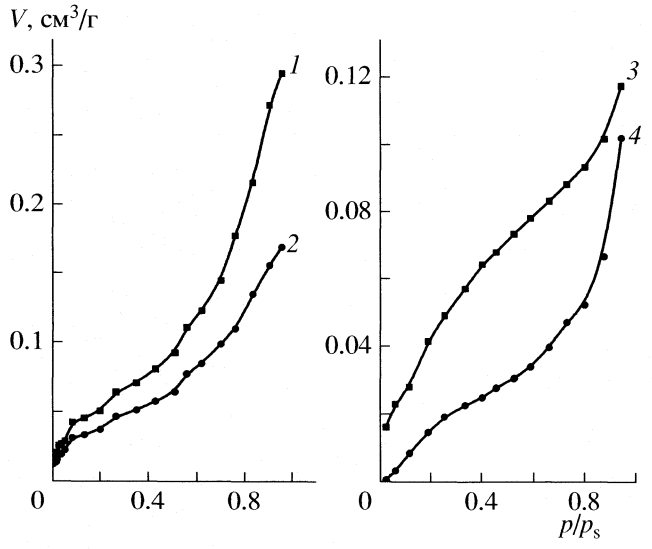


Рис. 2. Изотермы адсорбции метанола (*1*, *2*) и гексана (*3*, *4*) образцов мезопористого оксида ванадия, синтезированных в присутствии СТАВ; *1* и *2* – гидротермальная обработка при 100°C и pH 4 и 7 соответственно; *3* и *4* – pH 4 без и с добавлением Mg^{2+}; s_{BET} = 185 (*1*), 132 (*2*), 98 (*3*) и 103 м²/г (*4*).

минов во всех случаях приводит к образованию только ламеллярних фаз, тогда как СТАВ приемлем для образования различных типов мезоструктур. Так, при pH > 6–7 образуются лямеллярные фазы, в то время как при pH 4 – разупорядоченная гексагональная. Добавление в реакционную среду Mg^{2+} или Co^{2+} при длительности старения ~12 сут благоприятствует образованию высокоупорядоченных фаз с кубической симметрией (рис. 1).

Менее выражено влияние Zn^{2+}: возможно образование не только кубической и ламеллярной, но и разупорядоченной гексагональной фаз. Поскольку дифрактограммы всех образцов, прокаленных при 873 K на воздухе, показывали коллапс мезоструктур и кристаллизацию различных фаз оксидов ванадия, ванадатов и поливанадатов металлов и, как следствие, разрушение пористой структуры, удаление темплата проводили при 653 K в атмосфере аргона. По данным адсорбции метанола и гексана (рис. 2), прокаленные образцы являются мезопористыми материалами с объемом пор до 0.3 см³/г, диаметром 27–80 Å и удельной площадью поверхности до 200 м²/г.

Исходя из оксида ванадия (V) и органических аминов (с длиной углеродной цепи от 4 до 22), путем трехстадийного синтеза удалось получить мезоструктурные материалы с морфологией трубок нанометрового размера. На рис. 3 показаны микроснимки, сделанные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Длина трубок составляет от 0.2 до 5 мкм. Внутренний диаметр варьирует в пределах от 100 до 500 Å, в то время как внешний диаметр может достигать 2000 Å вследствие полислойности стенки трубки. Нанотрубки в большей мере открыты на концах, но встречаются и объекты закрытого типа.

Аналогично мезоструктурным материалам в дифрактограммах нанотрубок существуют две группы рефлексов: в малоугловой области присутствует серия рефлексов 00*l*, соответствующих высокоупорядоченной слоистой структуре стенки, положение которых зависит от длины углеродной цепи темплата. Так, для нанотрубок, синтезированных на основе октиламина, межплоскостное расстояние и параметр c = 22.3 Å, в то время как для додециламина они составляют 27.8 Å. В средней области обнаруживается серия рефлексов с индексами *hk*0, положение которых не зависит от темплата и относится к внутренней структуре кристаллических поливанадатных слоев с параметром a = 6.13 Å.

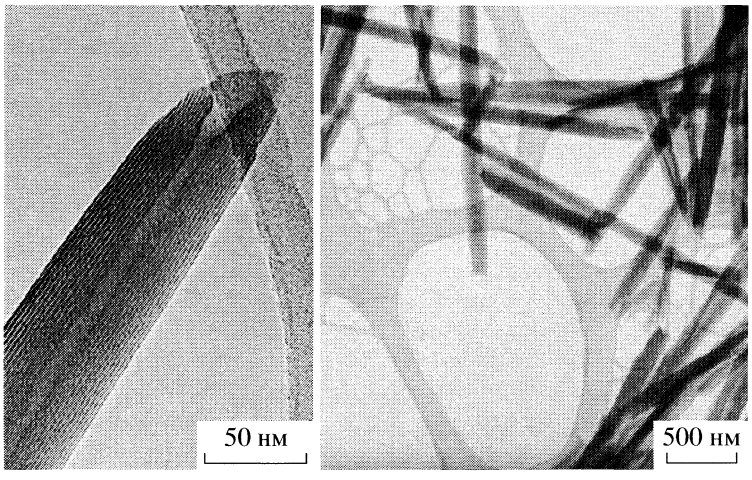


Рис. 3. ПЭМ-снимки нанотрубок, синтезированных на основе октиламина.

Прокаливание нанотрубок с целью удаления темплата в окислительной атмосфере при температуре выше 523 K приводило к коллапсу структуры. Используя реакции ионного обмена, удалось практически полностью заменить протонированный амин на ионы таких металлов, как Mn^{2+} и Cu^{2+} с сохранением трубчатой морфологии. Мезоструктурные материалы (в том числе и нанотрубки) показали высокую электрохимическую емкость в качестве рабочего материала катода для химических источников тока. Образцы, допированные Mg^{2+}, имели начальную емкость ~80, Co^{2+} – 55 мА ч/г, которые с количеством циклов падали до 55 мА ч/г, что, очевидно, связано с изменением строения материала. Значительное увеличение емкости наблюдалось в случае допирования Cu^{2+} (~230 мА ч/г), но с дальнейшим быстрым снижением. В случае нанотрубок для октиламинных образцов начальная емкость составляла 220 мА ч/г, в то время как для нанотрубок, синтезированных на основе додециламина, она едва достигала 50 мА ч/г.

Таким образом, исследованы условия формирования мезоструктурных материалов с кубической, ламеллярной и гексагонально разупорядоченной структурами на основе оксидов ванадия, на их основе получены мезопористые материалы с $s_{уд}$ до 200 $м^2/г$. Исследованы факторы, влияющие на образование нанотрубок на основе оксидов ванадия, изучены их ионообменные и электрохимические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Park H.K., Smryl W.H., Ward M.D.* // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 15.
2. *Swider-Lyons K.E., Love C.T., Rolinson D.R.* // Solids State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 99.
3. *Centi G.* // Catal. Today. 1993. V. 16(1). P. 5–153.
4. *Niederberger M., Muhr H.-J., Krumeich F. et al.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1995.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 432–437

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 661.183:669.213

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП

© 2007 г. Т. Ю. Афонина, В. И. Дударев, Л. М. Ознобихин, Ю. С. Сырых

Иркутский государственный технический университет

E-mail: tafon@istu.irk.ru

Исследованы процессы сорбции ионов серебра(I) из водных растворов на углеродных адсорбентах, синтезированных на основе ископаемых каменных углей. Получены изотермы адсорбции в статических и динамических условиях при разных температурных режимах. Установлено, что максимальная адсорбция протекает в щелочной среде. При малых концентрациях серебра изотерма описывается уравнением Фрейндлиха. Снижение величины адсорбции при повышении температуры свидетельствует об экзотермичности процесса. Изучена кинетика процесса и определены термодинамические параметры сорбции.

Ионы благородных металлов Au(I), Au(II), Ag(I) проявляют по отношению к углеродным адсорбентам заметную сорбционную активность. При этом наблюдается повышенная селективность извлечения благородных металлов по отношению к ионам тяжелых переходных металлов. Особенно это характерно для водных растворов, в которых металлы находятся в виде цианидных комплексов [1]. В промышленных гидрометаллургических процессах зачастую именно цианидное выщелачивание позволяет полностью извлекать металлы в раствор. С другой стороны, повышение сорбционной емкости адсорбентов и увеличение их механической прочности является актуальной задачей, способствующей развитию сырьевой базы таких материалов и расширению областей их промышленного применения. Цель представленной работы состоит в том, чтобы изучить сорбционный процесс для комплексных ионов серебра(I) на новых углеродных адсорбентах, полученных нами из длиннопламенных каменных углей [2, 3].

Адсорбенты представляют собой черные гранулы неправильной формы со средним размером частиц от 0.5 до 2.0 см. При общей пористости материала, равной 0.48 $см^3/г$, и объеме микропор 0.23 $см^3/г$ удельная поверхность сорбента составляет 680 $м^2/г$. При этом механическая прочность на истирание соответствует 84%.

Изучение адсорбционной способности сорбента по отношению к ионам серебра(I) проводили с помощью изотерм и кинетических кривых адсорбции. Получение изотерм при варьировании условий проведения экспериментов явилось основным методом изучения закономерностей адсорбции. В работе использованы методы переменных навесок, концентраций, объемов, а также их комбинации. Адсорбцию из растворов выполняли в статических и динамических условиях. Предварительными кинетическими опытами в статических условиях определяли время установления равновесия в системе углеродный адсорбент–раствор соли металла. Статический метод изучения адсорбции из растворов сводится к определению концентрации исходного раствора, встряхиванию навески адсорбента с раствором в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия, и определению концентрации вещества, оставшегося не адсорбированным. Тогда статическая адсорбционная емкость адсорбента (A, мг/г) вычисляется по формуле:

$$A = \frac{c_и - c_к}{m} V, \qquad (1)$$

где $c_и$ и $c_к$ – исходная и конечная концентрации металла в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m – навеска адсорбента, г.

Изотермы адсорбции металлов при температурах, отличных от комнатной, снимали в термостатированной установке, опыты при комнатной температуре проводили на механическом встряхивателе.

В случае динамического метода определения адсорбции из раствора применяли фронтальный хроматографический метод, при котором раствор непрерывно пропускается через слой адсорбента в хроматографической колонке снизу вверх до полного насыщения взятого количества адсорбента адсорбируемым веществом. Момент полного насыщения адсорбента определяется по "проскоку" адсорбируемого вещества на выходе раствора из колонки. Такое направление движения потока жидкости способствовало значительному снижению гидравлического сопротивления загрузки. При этом не происходило заполнения межзернового пространства адсорбента высокодисперсны-

ми взвесями, которые оседали и накапливались в нижнем слое загрузки. Скорость потока соответствовала 1.5 м/ч и более, что почти полностью исключало влияние подвода вещества на скорость отработки адсорбционной емкости гранул адсорбента. Динамическая сорбционная емкость

$$A = Vc_p/m, \qquad (2)$$

где V – объем чистого растворителя, вышедшего из колонки от начала опыта до появления растворенного вещества, л; c_p – равновесная концентрация раствора, мг/л; m – навеска адсорбента, г.

Полную адсорбционную емкость определяли, насыщая адсорбент адсорбируемым веществом до тех пор, пока содержание металла в фильтрате не становилось равным содержанию в исходном растворе.

В работе использовали в качестве адсорбатов модельные водные растворы цианида серебра(I), полученного из нитрата серебра и цианида натрия, квалификации "х.ч.". Концентрации ионов в растворах и металлов в твердом контролировали стандартными методиками атомно-абсорбционного и фотометрического анализов.

На величину сорбционной емкости материалов существенное влияние оказывает кислотность среды. Опыты по определению оптимального значения pH проводили в статических условиях. Навеску адсорбента 1 г помещали в раствор соли металла объемом 200 мл. Значение pH варьировали от 8 до 12, концентрацию металла – от 10 до 50 мг/л. Раствор перемешивали на механическом встряхивателе до установления адсорбционного равновесия. Время установления адсорбционного равновесия определяли предварительными опытами; оно составило от 30 до 60 мин. Максимальная адсорбция цианида серебра(I) происходит в щелочной области (pH 11.0).

При оптимальных значениях pH методами переменных навесок и переменных концентраций были получены изотермы адсорбции ионов. Концентрацию ионов металлов изменяли от 10 до 50 мг/л. Время контакта адсорбента с растворами цианида металла составляло 24 ч. На рис. 1 представлена изотерма адсорбции. Значения величины статической адсорбционной емкости по серебру составило 25.3 мг/г. Как видно из рис. 1, полученная изотерма адсорбции принадлежит к изотермам мономолекулярной адсорбции с высоким сродством извлекаемых ионов к углеродному адсорбенту. Высокая сорбционная емкость углеродного адсорбента объясняется тем, что, возможно, существуют на поверхности пор активные центры, усиливающие анионообменные свойства адсорбента.

Следует отметить, что адсорбционное выделение ионов серебра(I) из раствора идет по ионообменному типу с обменом комплексных ионов металла из раствора на гидроксильные ионы в твердой фазе адсорбента, о чем свидетельствует повышение равновесного значения pH. В области малых концентраций серебра изотерма адсорбции удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха. Это уравнение может быть использовано для относительной характеристики свойств различных типов углеродных адсорбентов. На рис. 2 приведена логарифмическая зависимость изотермы для вычисления констант Фрейндлиха. Результаты расчета K и n дают соответственно 18.2 и 1.8. Были вычислены значения констант Фрейндлиха при температурах 40°C (K = 8.34, n = 1.58) и 60°C (K = 3.42, n = 1.38). Результаты свидетельствуют о том, что с ростом температуры K и n уменьшаются.

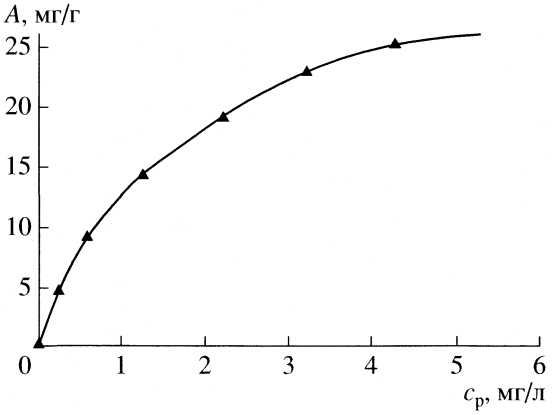


Рис. 1. Изотерма сорбции $Ag(CN)_2^-$ сорбентом АД-05-2.

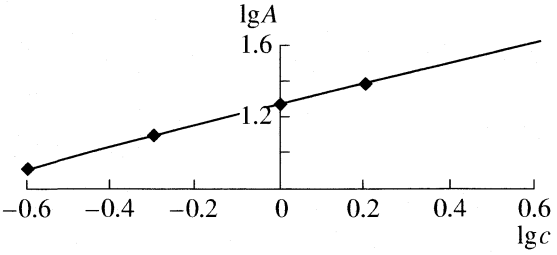


Рис. 2. Изотерма сорбции $Ag(CN)_2^-$ сорбентом АД-05-2 при 20°C в координатах Фрейндлиха.

Важным фактором, определяющим адсорбционное равновесие, является температура. На рис. 3, 4 показаны изотермы адсорбции $A = f(c)$ серебра(I) и приведены производные от нее изостеры адсорбции $\ln c = f(1/T)$, отражающие взаимосвязь равновесных температур и концентраций при постоянной емкости адсорбента. Полученные данные использованы для расчета изостерической теплоты адсорбции.

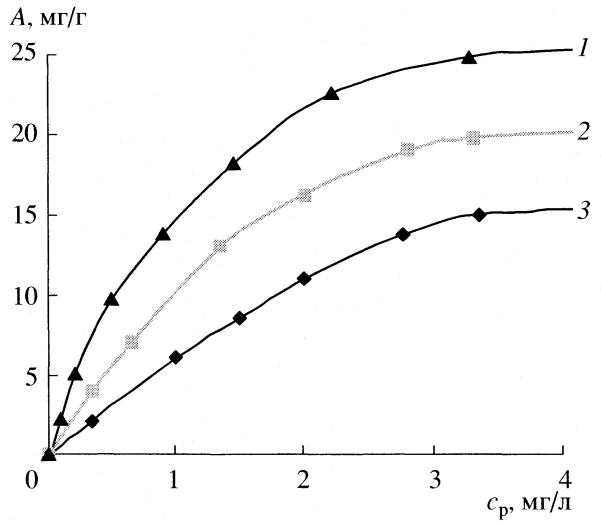


Рис. 3. Изотермы адсорбции при 293 (*1*), 313 (*2*) и 333 K (*3*).

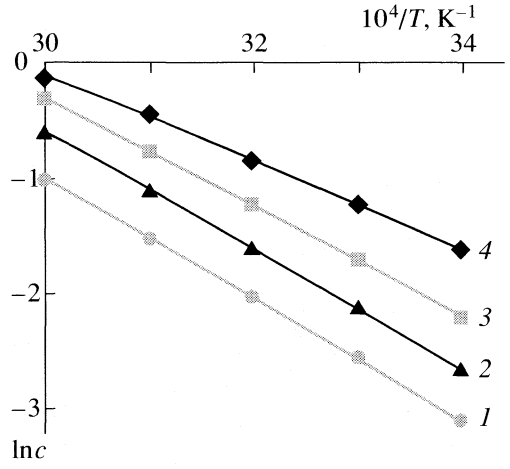


Рис. 4. Изостеры адсорбции при емкости, мг/г: *1* – 1.0, *2* – 1.5, *3* – 2.5, *4* – 5.0.

По уравнению Клаузиуса–Клапейрона

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial(1/T)}\right)_{A=\text{const}} = -\frac{Q}{R}, \qquad (3)$$

где c – равновесная концентрация металлов в растворе, мг/л; A – емкость угля, мг/г; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, кДж/моль; R – газовая постоянная, кДж/(моль K); отсюда

$$Q = -R\left(\frac{\partial \ln c}{\partial(1/T)}\right)_{A=\text{const}}. \qquad (4)$$

По углам наклона изостер в соответствии с уравнением (4) рассчитали дифференциальную теплоту адсорбции серебра(I). Расчетные значения теплоты адсорбции представлены в табл. 1.

Таблица 1. Изостерические теплоты адсорбции ионов серебра(I)

A, мг/г	Q, кДж/моль
1.0	28.92
1.5	26.08
2.5	24.60
5.0	21.50

Примечание. Адсорбент – АД-05-2, ион – $Ag(CN)_2^-$.

С повышением температуры адсорбция ионов металла на углеродных адсорбентах снижается. С увеличением емкости заполнения поверхности теплота адсорбции снижается, что говорит об энергетической неоднородности поверхности углеродных адсорбентов. В начале заполняются участки, имеющие большой адсорбционный потенциал, поэтому первые порции адсорбата поглощаются прочнее.

Исследование кинетики сорбции ионов серебра(I). Важнейшими критериями применимости адсорбента в практике являются его кинетические свойства и адсорбционная емкость. Согласно современным представлениям механизм адсорбции металлов углеродными адсорбентами включает следующие стадии: диффузию адсорбируемого вещества в тонком слое раствора, прилегающем к грануле адсорбента (пленочная или внешняя диффузия), диффузию адсорбата в порах активного угля (гелевая или внутренняя диффузия) и собственно процесс адсорбции.

Установлено, что скорость адсорбционного процесса определяется диффузией, причем в соответствии с принципом лимитирующей стадии возможны три критических режима адсорбционного процесса: внешнедиффузионный, внутридиффузионный и смешанный.

В соответствии с теорией характерными чертами внешнедиффузионной кинетики являются ускорение процесса при увеличении концентрации металла во внешнем растворе и интенсивности перемешивания. Признаками внутренней диффузии являются независимость скорости процесса от интенсивности перемешивания раствора и концентрации металла, независимость рассчитанного коэффициента диффузии от радиуса адсорбента, обратная пропорциональность средней скорости адсорбции квадрату радиуса частицы адсорбента. Смешанной кинетике присущи черты как внешней, так и внутренней диффузии. Для выявления лимитирующей стадии процесса служил метод прерывания, а также метод определения σ-критерия, характеризующего соотношение внешней и внутренней диффузии в кинетике процесса.

Возможна различная постановка кинетических исследований. Однако наиболее часто используют метод потока или метод ограниченного

объема раствора. Скорость процесса не может быть измерена непосредственно. О ней судят косвенно, путем анализа следующих данных, непосредственно полученных в кинетическом эксперименте:

кривых, описывающих распределение объемной концентрации вещества в исследуемом теле для одного или нескольких моментов времени;

интегральных кинетических кривых, характеризующих зависимость общего количества вещества в объеме адсорбента от времени.

Для описания диффузионных процессов используют уравнения законов Фика. В работе в качестве основной кинетической зависимости получали кинетические кривые адсорбции серебра(I) (рис. 5), т.е. изменение величины адсорбции во времени:

$$A = f(t), \qquad (5)$$

где A – величина адсорбции, достигнутая к моменту времени t.

Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие в системе металлосодержащий раствор–углеродный адсорбент протекает достаточно интенсивно. Так, при исходной концентрации металлов 40–50 мг/л за 30–45 мин достигается 80–90%-ная степень насыщения адсорбента.

Результаты расчета констант скорости адсорбции серебра(I) (адсорбент АД-05-02) представлены ниже (A, мг/г; K, $с^{-1}$): A = 25.3, K = $= 0.767 \times 10^{-4}$ (20°C); A = 19.8, K = 1.183×10^{-4} (40°C); A = 15.2, $K = 1.917 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$ (60°C).

Высокие кинетические характеристики углеродных адсорбентов подтверждают полученные значения энергии активации. По аналогии с представлениями Аррениуса, развитыми для химической реакции, при адсорбции не все молекулы могут проникнуть в поры и адсорбироваться, а только те, которые имеют некоторый избыточный запас энергии – энергию активации (E):

$$K = A^* e^{-E/RT}, \qquad (6)$$

где K – константа скорости адсорбции, $с^{-1}$; A^* – константа; E – энергия активации, кДж/моль; R – молярная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль K); T – температура, K.

Чем выше энергия активации, тем в большей степени изменяется скорость адсорбции при изменении температуры. Используя уравнение (6), по графической зависимости $\lg K = f(1/T)$ определяли энергию активации: $E = 2.303R\,\mathrm{tg}\,\alpha$. Кинетические и термодинамические константы адсорбции: A = 25.3 мг/г, Q = 21.94 кДж/моль, E = = 22.97 кДж/моль, $K = 0.767 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$ (адсорбент АД-05-02).

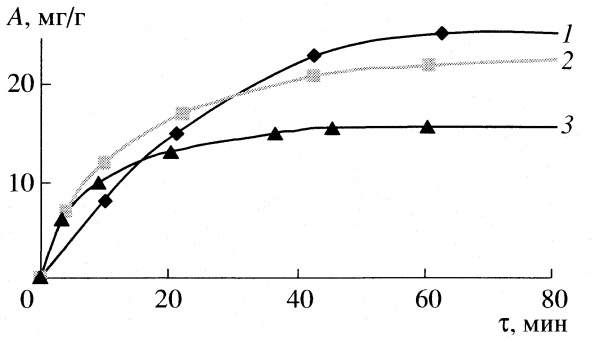


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции $Ag(CN)_2^-$ сорбентом АД-05-2 из модельных растворов при: 20 (*1*); 40 (*2*); 60°C (*3*).

Полученные значения энергии активации свидетельствуют о протекании процесса адсорбции в переходной (от кинетической к диффузионной) области. Адсорбцию ионов серебра(I) можно рассматривать как сумму одновременно протекающих процессов диффузии и закрепления молекул адсорбируемого вещества вблизи активных центров углеродного адсорбента. Процесс сорбции, вероятнее всего, осуществляется за счет химических реакции ионного обмена, в котором участвуют поверхностно активные функциональные группы адсорбента. В этом случае идет процесс замещения гидроксильных групп, закрепленных на углеродной поверхности с их выделением, что и приводит к повышению pH раствора при завершении адсорбции.

Исследование адсорбции ионов серебра(I) в динамических условиях

Существенные технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с адсорбцией в статических условиях имеет процесс адсорбции в динамических условиях. Одним из важнейших параметров, характеризующих эффективность процесса адсорбции, является емкость этого адсорбента до начала "проскока" поглощаемых ионов – динамическая объемная емкость (ДОЕ).

Процесс адсорбции в динамических условиях исследовали в колонке с внутренним диаметром 16 мм (в слишком узких колонках может возникнуть каналообразование и стеночный эффект). Колонку заполняли адсорбентом в количестве 10–12 г. Исходная концентрация ионов металла была 18–20 мг/л, pH модельных растворов равнялась 11.

При изучении зависимости адсорбции ионов металла на адсорбенте АД-05-2 от скорости протекания раствора было выявлено, что с увеличением скорости потока динамическая скорость снижа-

ется. Оптимальной для данных условий адсорбции следует считать скорость потока 5.0–7.5 мл/мин (удельная нагрузка (УН) = 10–12 $ч^{-1}$), что соответствует линейной скорости в промышленных условиях 1.5–2.0 м/ч.

При изучении влияния высоты слоя адсорбента на емкость было выявлено, что оптимальной высотой слоя адсорбента в колонке следует считать 12.5–15.0 см. При этом оптимальным отношением высоты слоя к диаметру колонки является 6–9. Динамическая обменная емкость углеродного адсорбента до "проскока" равна 7.0 мг/г, полная – 15.6 мг/г; степень использования емкости адсорбента до "проскока" составляет 0.45 (адсорбируемый ион $Ag(CN)_2^-$).

Эффективность адсорбции в динамических условиях в значительной мере зависит от кинетических факторов. Определение лимитирующей стадии адсорбционного процесса в изученных системах проводили методом прерывания адсорбции в динамических условиях.

Во всех случаях при прерывании процесса адсорбции наблюдается снижение концентрации ионов серебра(I) в вытекающем из колонки растворе. Разрыв непрерывности на выходных кривых адсорбции позволяет сделать заключение о том, что лимитирующей стадией кинетики процесса адсорбции серебра(I) на углеродном адсорбенте в изученных условиях является диффузия внутри гранул адсорбента, т.е. процесс адсорбции реализуется в условиях "гелевой" кинетики и скорость адсорбции тормозится внутридиффузионными процессами.

Регенерация адсорбента. Регенерация углеродных адсорбентов является одним из основных вопросов, возникающих при адсорбции из растворов. Цель регенерации, с одной стороны, – десорбция адсорбированных молекул или ионов или их деструктивное удаление, с другой – восстановление сорбционной способности адсорбента.

При адсорбции сложных многокомпонентных систем, когда десорбция сконцентрированных компонентов усложняется их взаимным наложением, экономичность процесса адсорбции-десорбции определяется в основном затратами на регенерацию и повторное использование адсорбентов. Поэтому каждый технологический процесс необходимо рассматривать индивидуально, определяя возможность как регенерации адсорбентов, так и выделения или утилизации продуктов адсорбции.

Исследовательские работы по десорбции ионов тяжелых металлов и регенерации адсорбентов весьма малочисленны. Разработанным и промышленно применяемым является лишь способ десорбции ионов благородных металлов золота(I) и серебра(I). При этом в жестких условиях десорбции параллельно восстанавливается адсорбирующая способность углеродного адсорбента, и он многократно возвращается в цикл адсорбция-десорбция до полного истирания. Существуют еще несколько методов регенерации углеродных адсорбентов: экстракция органическими растворителями, низкотемпературная и высокотемпературная термическая регенерация, биохимическая и химическая регенерация.

В данном разделе изучена регенерация углеродного адсорбента, насыщенного ионами серебра(I), методом химической обработки. Свойства углеродных адсорбентов позволяют десорбировать металлы разбавленными растворами минеральных кислот. Для повторного использования углеродного адсорбента на операции адсорбции желательно обеспечить глубокую десорбцию металлов – более чем 99.5 %.

Исследованы закономерности кислотной десорбции серебра(I) с целью выбора оптимального параметра проведения процесса. Изучено влияние концентрации элюента, удельной нагрузки, температуры десорбции.

Степень десорбции металла ($\varepsilon_д$) рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_д = \frac{c_i V_i}{mA} 100\%, \qquad (7)$$

где c_i – концентрация металла в пропущенном объеме, мг/л; V_i – пропущенный объем, л; m – навеска адсорбента, г; A – емкость адсорбента, мг/г.

Регенерация в статическом режиме. В качестве элюентов использовали водные растворы азотной кислоты следующего разбавления: 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 5; 1 : 6; 1 : 7; 1 : 8; 1 : 9. Ставили две серии параллельных опытов. Температура проведения опытов – 20°С. Навеска насыщенного адсорбента АД – 0.5 г, объем элюента – 100 мл, время десорбции – 3 ч. Отбор проб проводили через 10, 20, 30, 60, 180 мин. Емкость насыщенного адсорбента по серебру(I) – 3.83 мг/г. Концентрацию десорбируемого металла в элюате определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Результаты регенерации представлены в табл. 2 при оптимальном времени регенерации – 60 мин. В исследуемом интервале концентраций элюента оптимальными являются: –11.1–16.6 %, или 2.0–3.0 моль/л, соответствующие разбавлению 1 : 6–1 : 8. Эти растворы были использованы при проведении регенерации в динамическом режиме.

Регенерация в динамическом режиме. Динамику процесса изучали в колонке с водяной рубашкой, подключенной к термостату. Диаметр колонки – 16 мм, высота – 500 мм, высота слоя углеродного адсорбента – 120 мм. Навеска углеродного адсорбента – 10 г. Удельный объем – 24 мл.

Предварительными опытами была определена оптимальная удельная нагрузка, которая составила 4 $ч^{-1}$. Оптимальная концентрация элюента соответствовала разбавлению 1 : 8, что для азотной кислоты – 11 %-ный раствор.

Известно, что повышение температуры отрицательно влияет на адсорбцию металлов углеродными адсорбентами, в частности, при повышении температуры от 20 до 50°С емкость адсорбента по серебру(I) снижается примерно на 25 %. Повышение температуры, нежелательное в случае адсорбции, целесообразно использовать в процессе десорбции. Для решения этой задачи процесс десорбции проводили при 20, 50, 95°С. При 20°С процесс десорбции ионов осуществляли с адсорбента, насыщенного из индивидуальных растворов, имитирующих производственные стоки.

В качестве элюентов использовали растворы азотной кислоты с разбавлением 1 : 8. С увеличением температуры от 20 до 50 и 95°С степень десорбции значительно возрастает. Для десорбции серебра(I) необходимо повышение температуры до 95°С или увеличение пропущенных колоночных объемов до 16 при 50°С. При 95°С металл десорбируется полностью. Выходные кривые десорбции серебра(I) с адсорбента, насыщенного из модельных растворов, получили элюированием растворами азотной кислоты. Выходная кривая элюирования металлов при 20°С имеет растянутую форму. Для обеспечения глубокой десорбции необходимо пропустить больше 10 колоночных объемов элюента. Увеличение температуры десорбции приводит к заметному изменению формы кривой. При этом одновременно повышается концентрация металла в богатой фракции элюата и степень десорбции в элюат. Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что повышение температуры является эффективным средством увеличения глубины десорбции металла с углеродного адсорбента. Использование растворов 11%-ной кислоты в процессе десорбции приводит к восстановлению адсорбционных свойств адсорбента.

Таким образом, исследованы процессы сорбции комплексных ионов серебра(I) из водных растворов на углеродных адсорбентах, синтезированных на основе ископаемых каменных углей. Получены изотермы адсорбции в статических и динамических условиях при разных температурных режимах. Установлено, что максимальная адсорбция протекает в щелочной среде. При малых концентрациях серебра изотерма описывается уравнением Фрейндлиха. Снижение величины адсорбции при повышении температуры свидетельствует об экзотермичности процесса. Изучена кинетика процесса и определены термодинамические параметры сорбции. Десорбция серебра и регенерация адсорбента возможна в статических условиях с применением разбавленных растворов азотной кислоты.

Таблица 2. Результаты регенерации адсорбента разбавленными растворами азотной кислоты

Разбавление	c, %	$c_{Ag(I)}$, мг/л
1 : 1	50.0	7.58
1 : 2	33.0	8.82
1 : 3	25.0	10.29
1 : 4	20.2	9.71
1 : 5	16.7	8.82
1 : 6	14.4	10.00
1 : 7	12.5	9.69
1 : 8	11.1	9.39
1 : 9	10.0	10.30

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чернов В.К., Войлошников Г.И.* // Химия, технология и анализ золота и серебра: Тез. докл. 1-го Всесоюз.совещ., Новосибирск, июль 1983. – Новосибирск, 1983. С. 45.
2. *Дударев В.И., Рандин О.И., Ознобихин Л.М., Леонов С.Б.* // Углеродные адсорбенты: Материалы междунар. семин., Кемерово, сент. 1997 г. Кемерово, 1997. С. 24.
3. *Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И. и др.* Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. 268 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 438–441

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 543.544

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. О. Б. Рудаков, Д. С. Беляев, Е. А. Хорохордина, Е. А. Подолина

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: robi@vmail.ru

Рассмотрены зависимости поверхностного натяжения некоторых бинарных подвижных фаз для нормально- и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии от объемной доли модификаторов, для описания которых предложены полиномиальные функции, содержащие наряду с эмпирическими коэффициентами величины поверхностного натяжения исходных растворителей, определены составы с экстремумами в отклонении поверхностного натяжения от аддитивной величины.

Поверхностное натяжение – основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Поверхностное натяжение входит во многие уравнения физической и коллоидной химии. Оно определяет величины капиллярного давления, давления насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости, краевого угла смачивания в контакте жидкости с поверхностью твердого тела, адсорбции ПАВ, электрокапиллярного эффекта и т.д.

Поверхностное натяжение является мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое. Для подвижных жидкостей поверхностное натяжение характеризует избыток свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объеме. Величина σ определяется характером межмолекулярных сил, размером и геометрией молекул, их ориентацией в поверхностном слое, т.е. природой растворителя, его поверхностной активностью или поверхностной активностью находящихся в нем других веществ.

Поверхностное натяжение смешанных растворителей, в частности бинарных подвижных фаз (ПФ), как показал анализ справочных данных [1], зависит от состава не линейно, проявляя в большей или меньшей степени отклонения от аддитивности – от долей до десятков процентов. В справочной литературе приводятся величины σ, как правило, отнесенные к мольной или массовой доле компонентов, а для практики жидкостной хроматографии удобней оперировать зависимостями σ от объемной доли модификатора φ_2, поскольку состав элюента формируют смешиванием заданных объемов разбавителя и модификатора. Данные по влиянию состава бинарных ПФ на величину σ в хроматографической литературе практически не обсуждались. Вместе с тем, эти данные могут быть использованы в планарной жидкостной хроматографии бинарными ПФ для изучения зависимостей постоянной потока χ от коэффициента проницаемости (1), представляющего собой частное σ/η

$$\chi = 2k_0 d_p(\sigma/\eta), \qquad (1)$$

где k_0 – параметр проницаемости, зависящий от структуры внешних пор, d_p – диаметр частиц, η – вязкость [2].

В [3] рассмотрено влияние объемной доли модификаторов на вязкость бинарной ПФ, т.е. охарактеризована величина знаменателя в коэффициенте проницаемости σ/η. Цель данной работы – проанализировать влияние объемной доли модификаторов на величину σ в ряде типовых бинарных нормальных и обращенных ПФ, определить составы с экстремумами поверхностного натяжения.

Анализ изотерм двойных систем, приведенных в [1], указывает на то, что для многих бинарных смесей органических растворителей легко просматривается неидеальность систем, выраженная отклонениями экспериментальных значений σ_{12} от рассчитанных по аддитивной схеме. Зависимости $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$ имеют вид вогнутой или выпуклой кривой, некоторые изотермы имеют минимум или максимум, для ряда бинарных систем наблюдается *S*-образный характер кривых.

Подобный характер отклонений от аддитивности имеет место в изотермах плотности и показателя преломления бинарных жидкостей. Аналогии вытекают из приближенных зависимостей поверхностного натяжения от показателя преломления и от объемных свойств [4]

$$\sigma = \left(\frac{P}{R_D}\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^4, \qquad (2)$$

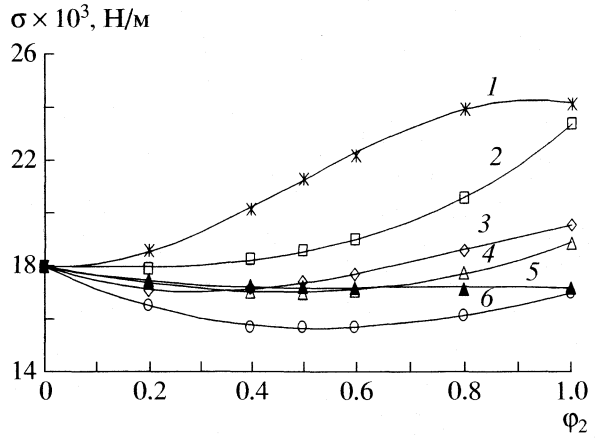


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения от объемной доли модификатора в бинарных нормально-фазовых системах гексан–модификатор: *1* – хлороформ, *2* – ацетон, *3* – этилацетат, *4* – этанол, *5* – диэтиловый эфир, *6* – 2-пропанол).

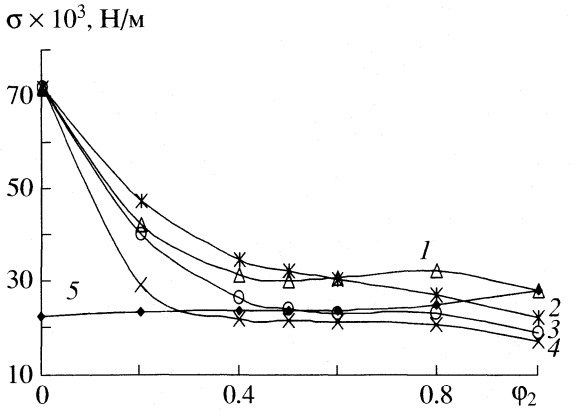


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения от объемной доли модификатора в бинарных обращенно-фазовых системах вода–модификатор: *1* – ацетонитрил, *2* – метанол, *3* – этанол, *4* – 2-пропанол, *5* – система метанол–ацетонитрил.

где P – парахор, R_D – мольная рефракция, n – показатель преломления;

$$\sigma = \left[\frac{P(\rho_ж - \rho_п)}{M}\right]^4, \qquad (3)$$

где M – молекулярная масса, $\rho_ж$ и $\rho_п$ – плотности жидкости и пара над жидкостью.

В соответствии с формулой Лорентца–Лорентца [5], величина n зависит от числа частиц в единице объема. В системах со сжатием Δn обычно положительны, а при расширении отрицательны, следовательно, для одинаковых бинарных систем должны наблюдаться симбатные Δn и $\Delta\sigma$.

В связи с тем, что плотность линейно связана формулой Лорентца–Лорентца с функцией показателя преломления, при нахождении эмпирических зависимостей $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$ применили параболические функции (4), аналогичные описанным в [6, 7] для показателя преломления и плотности

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + A\sigma_1\varphi_2 + (\sigma_2 - A\sigma_1 - \sigma_1)\varphi_2^2, \qquad (4)$$

где A – эмпирический коэффициент. Уравнение (4) адекватно аппроксимирует изотермы $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$ для некоторых нормально-фазовых бинарных ПФ, коэффициент корреляции для изученных систем составляет R = 0.996–0.974. Однако для водных обращенно-фазовых систем уравнение (4) менее пригодно (R = 0.982–0.909).

В работах [6, 7] обсуждалось, что модифицированные полиномы третьей степени несколько точнее описывают изотермы плотности и показателя преломления, однако в соответствии с принципом "лезвия Оккама" в этих работах пренебрегли несущественным уточнением при использовании более сложной полиномиальной регрессии. Вместе с тем для показателя преломления важнейшей обращенно-фазовой системы вода–метанол этот тип уравнения был применен, так как биномиальное выражение, аналогичное уравнению (4), вносило заметные систематические отклонения от эксперимента.

Компьютерный анализ показал, что изотермы поверхностного натяжения бинарных систем $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$ также предпочтительней описывать модифицированным полиномом третьей степени:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + B\sigma_1\varphi_2 + (C\sigma_2 - B\sigma_1 - \sigma_1)\varphi_2^2 + (\sigma_2 - C\sigma_2)\varphi_2^3, \qquad (5)$$

где B и C – эмпирические коэффициенты. В уравнении (5) учтены те же граничные условия, что и в (4), а именно при φ_2 = 0 или 1 значения σ_{12} равны поверхностному натяжению исходных растворителей. Такие условия позволяют уменьшить число эмпирических коэффициентов с неявным физическим смыслом.

Эмпирические коэффициенты уравнений (4) и (5) для 20 бинарных ПФ приведены в табл. 1. Сопоставление их с данными табл. 2 показывает, что для эмпирических коэффициентов A уравнения (4) и B уравнения (5) в системах вода–модификатор прослеживается тенденция принимать более отрицательные значения при увеличении радиуса гирации (вращения) R_G и критерия гидрофобности Ганча–Лео $\lg P$ (логарифма коэффициента распределения органических молекул в системе 1-октанол–вода), т.е. на величину A и B определенное влияние имеет гидрофобность и поверхностная активность модификатора. Эти тенденции не наблюдаются для рассмотренных нормально-фазовых бинарных систем.

Таблица 1. Поверхностное натяжение индивидуальных растворителей ($\sigma \times 10^3$, Н/м) и значения эмпирических коэффициентов A уравнения (4), B и C уравнения (5) для определения σ_{12} по изотермам поверхностного натяжения бинарных систем при 298 K, R – коэффициент корреляции

№	Бинарная система	σ_1	σ_2	Уравнение (4)		Уравнение (5)		
				A	R	B	C	R
1	Гексан–ацетон	17.99	23.4	–0.181	0.996	–0.018	0.749	0.999
2	Гексан–диэтиловый эфир	17.99	17.17	–0.134	0.941	–0.213	1.166	0.986
3	Гексан–2-пропанол	17.99	16.98	–0.456	0.994	–0.529	1.156	0.999
4	Гексан–хлороформ	17.99	24.15	0.395	0.974	–0.098	1.735	0.999
5	Гексан–этанол	17.99	18.85	–0.265	0.991	–0.195	0.868	0.998
6	Гексан–этилацетат	17.99	19.56	–0.228	0.981	–0.381	1.281	0.999
7	Циклогексан–3-пентанол* (303 K)	23.78	22.04	–0.169	0.999	–0.172	1.007	0.999
8	Циклогексан–хлорбензол (293 K)*	24.98	33.26	0.153	0.998	0.242	0.866	0.999
9	Бензол–ацетон*	28.3	23.5	–0.165	0.994	–0.106	0.854	0.996
10	CCl_4–диоксан* (293 K)	26.84	33.97	0.376	0.999	0.407	0.953	0.999
11	CCl_4–этилацетат*	26.8	23.8	–0.123	0.975	–0.043	0.821	0.983
12	CCl_4–бензол*	26.8	28.3	0.084	0.941	0.022	1.118	0.966
13	CCl_4–толуол* (293 K)	26.7	28.54	0.11	0.999	0.104	1.012	0.999
14	Этанол–ДМСО* (293 K)	21.8	42.65	0.23	0.996	0.63	0.59	0.999
15	Метанол–ацетон* (293 K)	22.1	23.2	0.21	0.837	0.293	0.842	0.893
16	Метанол–ацетонитрил	22.39	27.86	–0.052	0.952	0.364	0.36	0.987
17	Вода–ацетонитрил	71.76	27.86	–1.714	0.934	–2.906	7.138	0.995
18	Вода–2-пропанол	71.76	16.98	–2.163	0.909	–3.886	15.561	0.9927
19	Вода–метанол	71.76	22.12	–1.533	0.982	–2.245	5.625	0.999
20	Вода–этанол	71.76	18.85	–1.935	0.959	–3.021	9.265	0.994

* Расчеты проведены по литературным данным [1].

Таблица 2. Критерии Ганча–Лео ($\lg P$) и радиусы гирации R_G для некоторых модификаторов (рассчитано с применением программного продукта Chem3D, CambridgeSoft)

Модификатор	$\lg P$	R_G, нм	Модификатор	$\lg P$	R_G, нм
1,4-Диоксан	–0.31	18.7	Ацетон	0.20	17.4
Метанол	–0.27	12.1	Этилацетат	0.29	21.3
Этанол	0.07	15.7	Диэтиловый эфир	0.76	22.4
Ацетонитрил	0.17	–	3-Пентанол	1.36	20.6
2-Пропанол	0.38	17.6	Хлороформ	1.67	14.7

Экспериментальные значения σ_{12} (рис. 1, 2) получены методом максимального давления в пузырьке воздуха на приборе Ребиндера [8]. Применение этого метода хорошо минимизирует ошибки, обусловленные изменением состава смешанного растворителя из-за испарения. Данные для систем 7–15 в табл. 1 заимствовали из литературы [1]. Концентрацию модификатора в смеси пересчитали из мольной доли x_2 в объемную долю φ_2 с учетом эффекта сжатия или расширения объема смеси по соотношению (6). Плотности смесей ρ_{12} определили по данным из [1]

$$\varphi_2 = \frac{\rho_{12}}{\rho_2\{1 + [(1 - x_2)/x_2]M_1/M_2\}}, \qquad (6)$$

где x_2 – молярная доля модификатора, M_1 и M_2 – молекулярные массы разбавителя и модификатора, ρ_{12} и ρ_2 – плотности смешанной жидкости и модификатора.

Аддитивную зависимость σ_{12} от объемной доли φ_2 можно выразить уравнением

$$\sigma_{\text{адд}} = \sigma_2\varphi_2 + \sigma_1(1 - \varphi_2). \qquad (7)$$

Таблица 3. Максимальные отклонения (δ) для различных бинарных систем при 298 K

	Бинарная система	δ, %	φ_2
1	Гексан–ацетон	10.6	0.55
2	Гексан–диэтиловый эфир	2.6	0.36
3	Гексан–2-пропанол	10.3	0.46
4	Гексан–хлороформ	3.7; –4.5	0.18; 0.77
5	Гексан–этанол	7.7	0.55
6	Гексан–этилацетат	8.0	0.38
7	Циклогексан–3-пентанол (303 K)*	2.5	0.51
8	Циклогексан–хлорбензол (293 K)*	3.9	0.57
9	Бензол–ацетон*	–0.7; 0.6	0.23; 0.81
10	CCl_4–1.4-диоксан (293 K)*	–2.6	0.41
11	CCl_4–этилацетат*	–0.6; 1.0	0.19; 0.77
12	CCl_4–бензол*	0.2; –1.1	0.12; 0.71
13	CCl_4–толуол (293 K)*	–1.0	0.53
14	Этанол–ДМСО (293 K)*	12.5	0.55
15	Метанол–ацетон (293 K)*	–4.2	0.39
16	Метанол–ацетонитрил	7.9	0.68
17	Вода–ацетонитрил	42.6	0.39
18	Вода–2-пропанол	60.3	0.40
19	Вода–метанол	32.8	0.43
20	Вода–этанол	48.5	0.43

Обозначения см. в табл. 1.

Рассмотрим отклонения σ_{12} от $\sigma_{адд}$, найденные по уравнению

$$\delta = (1 - \sigma_{12}/\sigma_{адд})100. \quad (8)$$

Как видно из табл. 3 и рис. 3, в водно-спиртовых бинарных ПФ наблюдаются максимальные отклонения σ от аддитивных величин в области, близкой к $\varphi_2 = 0.40$. Их положение обусловлено в конечном итоге стехиометрией ассоциатов и конкуренцией гомо- и гетеромежмолекулярных взаимодействий двух растворителей. В нормально-фазовых ПФ, где на характер изотерм влияет, вероятно, степень диссоциации гомомежмолекулярных ассоциатов более полярного модификатора, не взаимодействующего с разбавителем, максимальные отклонения от аддитивности также наблюдаются в составах, близких к эквихорическим ($\varphi_2 \approx 0.40$–0.60). В системах, содержащих галогеналканы и бензол, могут иметь место *S*-образные изотермы $\delta = f(\varphi_2)$, т.е. наблюдаются два слабо выраженных экстремума – максимум и минимум. Как и ожидалось, прослеживаются определенные параллели с зависимостями плотности и показателя преломления от состава бинарной смеси [6, 7], однако минорные различия состава и структуры жидкости в объеме и на поверхности раздела жидкой и газовой фаз приводят к тому, что кривые, описывающие изотермы $\delta = f(\varphi_2)$, имеют более сложный вид, чем изотермы $\rho = f(\varphi_2)$ и $n = f(\varphi_2)$.

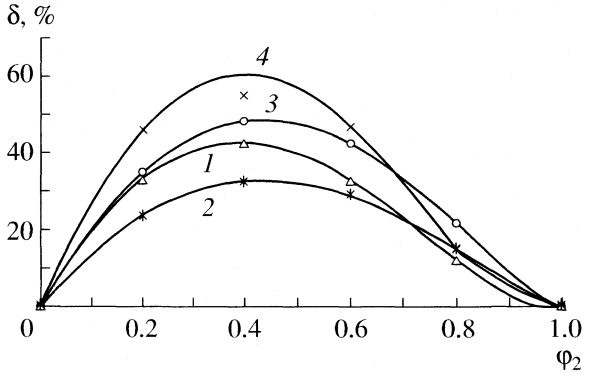


Рис. 3. Зависимости величины отклонения δ от объемной доли модификатора в бинарных обращенно-фазовых системах вода–модификатор: *1* – ацетонитрил, *2* – метанол, *3* – этанол, *4* – 2-пропанол.

Таким образом, при оптимизации качественного и количественного состава подвижных фаз для планарной хроматографии, при сопоставлении и интерпретации хроматографических данных следует учитывать поверхностное натяжение и явления, сопряженные с наличием поверхностных сил, не аддитивно зависящих от состава смешанной жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
2. *Гейсс Ф.* Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). М.: 1999, Т. 1. 405 с.
3. *Рудаков О.Б., Соколов М.И., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1650.
4. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. Т. 1. 640 с.
5. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с.
6. *Рудаков О.Б., Соколов М.И., Рудакова Л.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1303.
7. *Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2242.
8. *Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Назаров В.В.* Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1985. 216 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 442–446

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК: 622.276.43.01

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ДОДЕКАН И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ СПИРТОВ C_1–C_8 НА КРЕМНЕЗЕМЕ

© 2007 г. **В. В. Мазаев, Н. Н. Томчук, Н. А. Лавренова**

ЗАО "Полином", Тюмень

E-mail: vvmazaev@tmn.ru

Методом газовой хроматографии определены коэффициенты распределения в системе вода–додекан и теплота адсорбции спиртов C_1–C_8 на кремнеземе (Силохром С-80). Показано, что при низких температурах спирты C_1–C_4 преимущественно распределяются в водной фазе, для спиртов C_6–C_9 превалирует растворимость в органической фазе; спирт C_5 в этом ряду занимает промежуточное положение. Установлена корреляция между диэлектрической проницаемостью и $\lg K_p$, что позволяет прогнозировать характер распределения спиртов в системе вода–додекан. Для исследованных спиртов определены теплоты и изотермы адсорбции, теплоты адсорбции спиртов на кремнеземе в рассматриваемом ряду монотонно увеличиваются и для спиртов C_5–C_8 превышают значения теплоты адсорбции для воды. Показано, что полученные изотермы адсорбции описываются уравнением Фрейндлиха.

Терригенные коллекторы нефти представляют собой сложную систему капиллярных каналов и трещин, обладающих значительной площадью поверхности. Вследствие этого решающую роль в процессах вытеснения нефти играют межмолекулярные взаимодействия, которые существуют на границах раздела фаз порода–вода–нефть–газ. Степень проявления этих взаимодействий на границах раздела фаз определяется адсорбционными свойствами пород, слагающих пласт, составом фаз, значениями коэффициентов межфазного натяжения, термобарическими условиями и рядом других факторов [1].

Для регулирования процесса вытеснения нефти и характера взаимодействия пластовых флюидов как правило используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эффективность их использования доказана многочисленными лабораторными исследованиями и промысловыми испытаниями. Однако в условиях низкопроницаемых залежей, когда существенно увеличивается площадь поверхности породы и возрастает ее сорбционная емкость, применение ПАВ ограничено.

Один из наиболее эффективных методов вытеснения углеводородов из коллекторов такого типа – смешивающееся вытеснение нефти, вариантом которого является использование органических растворителей. К реагентам, обладающим достаточно высокой поверхностной активностью и обеспечивающим эффективное извлечение нефти, следует отнести полярные органические растворители с дифильными свойствами, например спирты [2]. Особенность процесса вытеснения нефти при использовании спиртов – совместное вытеснение как нефти, так и связанной воды, присутствующей в пласте. Поэтому эффективность извлечения углеводородов из пласта в значительной степени должна зависеть от распределения закачиваемого реагента в водной и органической фазах, а также от наличия сродства между растворителем и пластовыми флюидами (низкого межфазного натяжения), в первую очередь нефтью, и обратимой адсорбции растворителя на поверхности породы пласта. Кроме того, растворители имеют ряд других позитивных свойств: разрушают водонефтяные эмульсии, уменьшают насыщенность породы водой, способствуют удалению тонких частиц, смоченных нефтью, с поверхности породы и возврату ей гидрофильных свойств за счет отмывающего действия.

Наиболее часто для вытеснения нефти рекомендуется использование спиртов C_3–C_5 (изопропилового, нормального бутилового и изобутилового и нормального пентилового) [3]. Эти спирты обладают взаимной растворимостью в воде и нефти, но отличаются характером распределения в фазах. При этом, например, изопропиловый спирт преимущественно растворим в воде, а *н*-пентиловый спирт находится в углеводородной фазе, бутиловые спирты занимают промежуточное положение.

Выбор оптимального растворителя для эффективного удаления нефти с поверхности породы и последующего ее вытеснения из пористой среды может быть сделан на основании результатов лабораторного моделирования процессов вытеснения нефти, результатов определения коэффициентов распределения растворителя в системе

вода–нефть и учета величин теплоты адсорбции растворителя и пластовых жидкостей на поверхности породы [4].

Ранее нами были проведены эксперименты по вытеснению додекана из модели пласта с использованием спиртов C_1–C_8, которые показали перспективность исследований в этом направлении [5]. В настоящей работе определены константы распределения спиртов C_1–C_9 в системе вода–додекан, значения межфазного натяжения на границе раздела фаз, изучена также адсорбция спиртов нормального строения C_1–C_8, воды и додекана на поверхности кремнезема Силохром С-80, выбранного в качестве модели гидрофильной породы. Исследования проводили методом газовой хроматографии по известной процедуре [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение коэффициентов распределения (K_p) спиртов C_1–C_8 нормального строения с различным числом атомов углерода в углеводородной цепи (n) в системе вода–додекан проводили на хроматографе "Кристалл-2000 М" на кварцевой капиллярной колонке длиной 50 м с иммобилизированной фазой FFAP. Для анализа спиртов C_1–C_4 применяли программируемый режим изменения температуры от 65 до 90°С. Для спиртов C_5–C_9 использовали изотермический режим с температурой колонки 170°С.

Определение межфазного натяжения (σ) между водной и органической фазами, в качестве которой использовали додекан, проводили сталагмометрическим способом по стандартной методике [2]. Для исследований использовали растворы спиртов с концентрацией: 0.1, 1, 5, 20 об. %. Испытания проводили при 25°С. В качестве органической фазы использовали додекан.

Исследование адсорбционных свойств воды, додекана и спиртов нормального строения (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, пентиловый, гексиловый и октиловый) выполняли по стандартной методике на газовом хроматографе "ЛХМ-80". В качестве адсорбента использовали кремнезем "Силохром С-80" фракции 0.2–0.315 мм. Длина хроматографической колонки 1 м. Анализ проводили в интервале температур 75–200°С. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, объемная скорость газа-носителя 60 см^3/мин. Температура испарителя и детектора 250°С.

Методика анализа включала определение удерживаемого объема мертвого пространства колонки и удерживаемого объема исследуемого вещества при различных температурах. На основании полученных результатов рассчитывали исправленный удельный удерживаемый объем исследуемого вещества V_g. Далее строили зависимость $\lg V_g$ от $1/T$, определяли тангенс угла наклона α

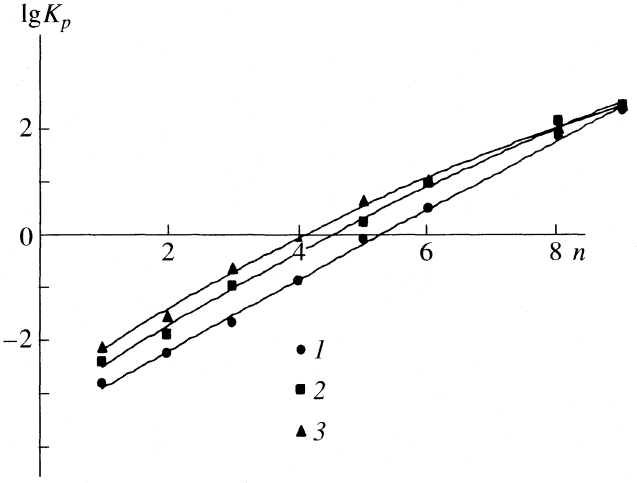


Рис. 1. Зависимости логарифма константы распределения *н*-спиртов в системе вода–додекан от длины углеводородного радикала при различных температурах: *1* – 25, *2* – 50, *3* – 75°С.

полученной прямой к оси $1/T$ и рассчитывали теплоту адсорбции Q_a по формуле:

$$Q_a, \text{ кДж/моль} = 2.3R\,\mathrm{tg}\,\alpha.$$

Для построения изотерм адсорбции использовали метод проявительных хроматограмм [6]. Метод включал графическое интегрирование хроматограмм и расчет удельной адсорбции адсорбата при различных температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что в области низких концентраций при 25°С логарифм коэффициентов распределения ($\lg K_p$) спиртов C_1–C_4 линейно зависит от длины цепи углеводорода (рис. 1). Установлено также, что спирты C_1–C_4, для которых $\lg K_p < 0$, распределяются в основном в водной фазе, а для спиртов C_6–C_9 превалирует растворимость в органической фазе. Пентиловый спирт в этом ряду занимает промежуточное положение. Преимущественная растворимость спиртов C_4–C_5 в органической фазе наблюдается только при концентрациях выше предельной растворимости спирта в воде. Например, для *н*-бутилового спирта содержание в системе, при котором его концентрация в воде и додекане одинакова, составляет 9.7%, при этом растворимость спирта в воде при 20°С составляет 5.7%.

Спирты C_4–C_5 представляют особый интерес, так как занимают промежуточное положение в рассматриваемом ряду, и характер их распределения в системе вода–додекан, несомненно, зависит от температуры, при которой проводят измере-

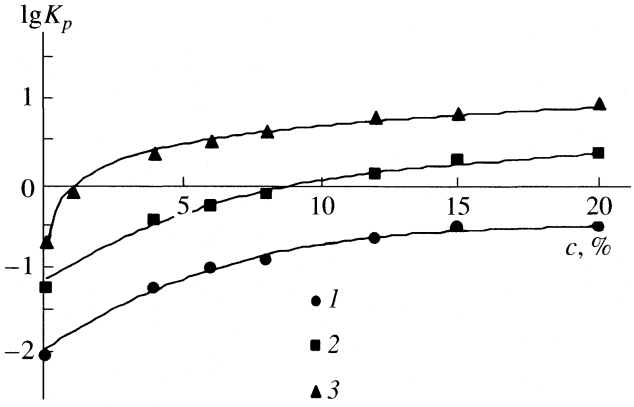


Рис. 2. Зависимости логарифма константы распределения пропилового (*1*), бутилового (*2*) и пентилового (*3*) спиртов от концентрации в системе вода–додекан при 25°С.

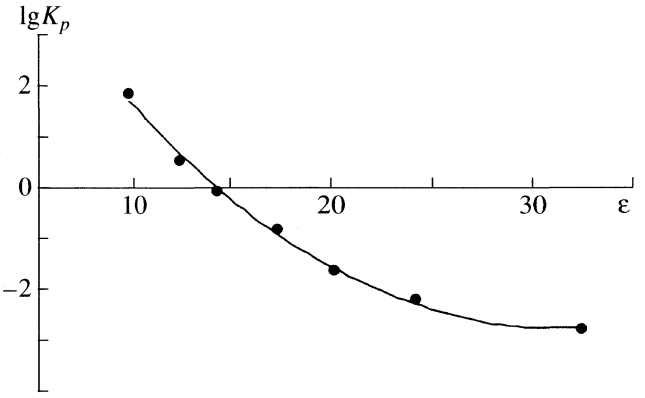


Рис. 3. Зависимость логарифма константы распределения *н*-спиртов в системе вода–додекан от диэлектрической проницаемости при 25°С.

ния. При повышении температуры системы характер зависимости логарифма константы распределения спиртов от длины углеводородного радикала изменяется. Для всех исследованных спиртов растворимость в органической фазе с ростом температуры увеличивается. При этом *н*-пентиловый спирт полностью выходит из водной фазы и становится растворимым в органической фазе во всем интервале исследованных концентраций (рис. 2). Установлена также корреляция между диэлектрической проницаемостью и $\lg K_p$, что позволяет прогнозировать характер распределения спиртов в системе вода–додекан (рис. 3).

В ходе работы исследована зависимость межфазного натяжения σ от концентрации спирта в водной или углеводородной фазе. Данные представлены в табл. 1. Там же приведены результаты лабораторных экспериментов по определению коэффициента вытеснения додекана ($\Delta K_{выт}$, %) из модели пласта из работы [5]. Значение σ, определенное для системы вода–додекан, составляет 29.8 мН/м.

Таблица 1. Результаты определения межфазного натяжения (σ, мН/м) на границе вода–додекан от концентрации растворов спиртов

Спирт	Концентрация спирта, об. %					$\Delta K_{выт}$, %
	0.1	1	5	20	100	
C_2	29.7	23.9	22.3	10.0	5.7	0
C_3	15.8	14.4	10.4	3.3	–	1.0
C_4	16.6	15.4	10.5	2.5	1.1	8.5
C_5	15.4	11.1	5.7	3.9	2.3	4.5
C_6	15.5	13.0	8.4	4.5	2.9	4.1
C_8	13.8	10.5	7.5	5.9	3.9	3.8

Установлено, что небольшие добавки этилового и октилового спиртов (<0.1%) практически не оказывают влияния на значение межфазного натяжения в системе вода–додекан. Межфазное натяжение в системах вода–додекан, содержащих бутиловый, пентиловый и гексиловый спирты, имеет близкие значения в области как низких, так и высоких концентраций.

На основании полученных данных сделан вывод о корреляции прироста коэффициента нефтевытеснения и величины межфазного натяжения для спиртов C_4–C_8 и их растворов с высокой концентрацией (>20 об. %). Чем выше сродство спирта органической фазе ($\lg K_p > 0$) и выше значение σ на границе органической фазы с водой, тем ниже $\Delta K_{выт}$. При более низких концентрациях спирта такая корреляция отсутствует. Для концентраций спиртов C_5–C_8 < 5.0 об. %, которые реально формируются в процессе вытеснения нефти из пласта, значение σ меньше, чем для растворов бутилового спирта. Среди исследованных спиртов наиболее совместим с водой и додеканом бутиловый спирт с минимальным значением σ и максимальным приростом коэффициента вытеснения нефти (8.5%).

Следующим этапом было определение адсорбционных свойств спиртов на гидрофильном адсорбенте, в качестве которого использовали кремнезем. Для получения достоверных значений теплоты адсорбции исследуемых веществ хроматографические определения проводили в интервале 75–200°С. При этом нижняя и верхняя границы интервала были выбраны на основании серии предварительных экспериментов, в ходе которых определялась оптимальная длительность анализа.

Проведенные эксперименты показали, что полученные зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ для рассматриваемых веществ имеют линейный характер и опи-

сываются уравнениями первого порядка. Соответствующие им коэффициенты корреляции имеют значения 0.995–0.998. На основании полученных данных были рассчитаны значения теплоты адсорбции Q_a, которые приведены в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что с ростом длины углеводородного радикала n в молекуле спирта наблюдается монотонное увеличение значений углового коэффициента и теплоты адсорбции.

Полученная закономерность свидетельствует об увеличении степени сродства исследуемых спиртов к адсорбенту. Среди рассмотренных веществ додекан имеет наименьшее значение теплоты адсорбции, что указывает на возможность его десорбции с поверхности гидрофильного носителя (кремнезема) в присутствии всех рассматриваемых спиртов. С увеличением n до 4 (бутиловый спирт) значение Q_a становится сопоставимым со значением теплоты адсорбции для воды. Это позволяет предположить возможность в трехфазной системе носитель–вода–додекан десорбции с поверхности носителя не только додекана, но и воды, а также в целом прогнозировать предпочтительный характер адсорбционно-десорбционных процессов, протекающих в пористой среде на гидрофильных участках поверхности.

В ходе исследований были получены проявительные хроматограммы для исследуемых спиртов, воды и додекана, по которым построены графики зависимости адсорбции (a_i) от равновесной концентрации субстрата (c). Полученные зависимости показывают, что с ростом температуры адсорбция воды и додекана на поверхности кремнезема снижается. При этом величина адсорбции воды существенно выше, чем для додекана. С учетом гидрофильности поверхности кремнезема такое различие в адсорбционных свойствах воды и додекана вполне закономерно и объясняет наличие значительного количества остаточной ("связанной") воды в терригенных коллекторах нефти. При изменении свойств носителя и увеличении степени гидрофобности его поверхности за счет адсорбции компонентов нефти адсорбция додекана будет увеличиваться, конкурируя с адсорбцией воды [4].

Таблица 2. Значения теплоты адсорбции (Q_a, кДж/моль) воды, додекана и $н$-спиртов C_1–C_8 на Силохроме С-80

Вещество	Q_a	Спирт	Q_a	Спирт	Q_a	Спирт	Q_a
Вода	50.13	C_1	47.27	C_3	49.00	C_5	51.80
Додекан	40.05	C_2	48.70	C_4	50.06	C_6	53.67
						C_8	56.85

На рис. 4 в качестве примера представлены изотермы адсорбции додекана и бутанола при различных температурах. Сравнительный анализ полученных зависимостей показывает, что изотермы адсорбции имеют аналогичный вид. Из этого следует, что при определенной длине углеводородного радикала в молекуле спирта его адсорбция на поверхности кремнезема становится сопоставимой с адсорбцией додекана. Таким образом, в присутствии спиртов возможно усиление десорбции додекана с поверхности. Применительно к условиям нефтяного пласта это может означать удаление адсорбированной на поверхности породы нефти и снижение ее содержания в пласте.

Анализ полученных для исследованных спиртов изотерм показал, что с увеличением температуры величина адсорбции снижается. При этом вид изотерм характеризует адсорбцию как мономолекулярную. Изотермы адсорбции, полученные при температурах выше 125°C, имеют линейный вид и описываются уравнением Генри. При более низких температурах вид изотерм изменяется и подчиняется уравнению Фрейндлиха. По-видимому, это обусловлено отсутствием взаимодействия между молекулами адсорбата при повышенных температурах и его проявлением в области низких температур.

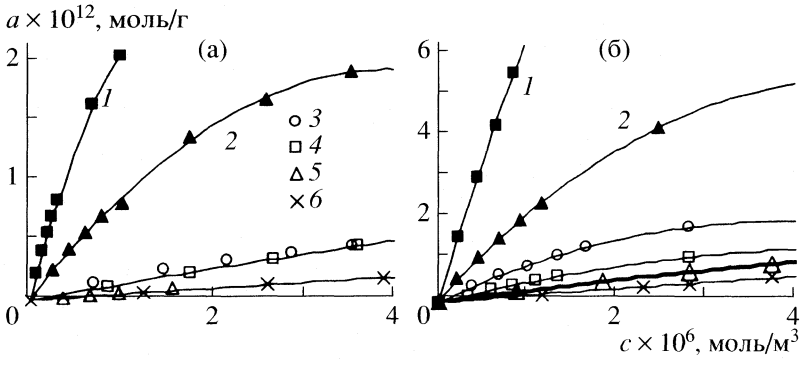


Рис. 4. Изотермы адсорбции бутанола (а) и додекана (б) на Силохроме С-80 при различных температурах: *1* – 75, *2* – 100, *3* – 125, *4* – 150, *5* – 175, *6* – 200°C.

Таким образом, в работе на основе хроматографических исследований определены коэффициенты распределения (K_p) спиртов C_1–C_8 нормального строения в системе вода–додекан, построены изотермы и определены теплоты адсорбции *н*-спиртов C_1–C_8, воды и додекана на кремнеземе. С ростом длины углеводородного радикала значения теплоты адсорбции на кремнеземе для *н*-спиртов увеличиваются. Для гидрофильного адсорбента при температурах выше 125°C характерна мономолекулярная адсорбция. Изотермы адсорбции описываются уравнением Фрейндлиха. На основании экспериментальных данных сделан вывод, что наиболее эффективными реагентами для вытеснения нефти являются спирты, хорошо совместимые с водой и углеводородами. При этом предпочтительно использование спиртов, которые при малых концентрациях преимущественно растворимы в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микроэмульсии: структура и динамика / Пер с англ. под ред. С. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. 320 с.
2. *Мазаев В.В., Лебедева Н.Н., Лунева Н.Н.* // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 1. С. 49.
3. *Смит Ч.Р.* Технология вторичных методов добычи нефти / Пер. с англ. М.: Недра, 1971. 288 с.
4. *Тульбович Б.И.* Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород. Пермь: Пермск. книжн. изд-во, 1975. С. 138.
5. *Мазаев В.В., Третьяков Н.Ю., Лавренова Н.А. и др.* // Вестн. ТюмГУ. 2004. № 3. С. 55.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 447–451

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 622.276.43.01

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ДОДЕКАН И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ НА ГИДРОФИЛЬНОМ И ГИДРОФОБНОМ НОСИТЕЛЯХ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2007 г. В. В. Мазаев, Н. А. Лавренова, Н. Н. Томчук

ЗАО "Полином", Тюмень

E-mail: vvmazaev@tmn.ru

Методом газовой хроматографии определены коэффициенты распределения в системе вода–додекан и теплота адсорбции на гидрофильном (Силохром С-80) и гидрофобном (Апиезон L на Хроматоне) носителях моноалкиловых эфиров этиленгликоля. Установлено, что при низких концентрациях (температура 25°С) эфиры с алкильными радикалами C_1–C_4 преимущественно находятся в водной фазе, а для амилового эфира этиленгликоля превалирует растворимость в органической фазе. Получено, что при адсорбции эфиров на гидрофобном адсорбенте образуется мономолекулярное покрытие, а на гидрофильном адсорбенте – полимолекулярное. Теплота адсорбции эфиров на гидрофильном адсорбенте выше теплоты адсорбции на гидрофобном адсорбенте в 1.93–2.20 раза.

Эффективная разработка месторождений нефти включает использование реагентов, обладающих поверхностно-активными свойствами. Основное назначение реагентов такого типа при воздействии на пласт заключается в улучшении смачивания поверхности породы водой и увеличении коэффициента вытеснения нефти. На протяжении многих лет внимание исследователей было направлено на разработку и использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих предельной поверхностной активностью ($\sigma_{в/м} \sim 10^{-3}$ мН/м) [1]. При этом, однако, практически исключался тот факт, что по мере роста поверхностной активности неизбежно увеличивается адсорбция (как правило, необратимая) ПАВ на поверхности породы. Этим отчасти объясняется низкая успешность работ по применению ПАВ, в частности оксиэтилированных алкилфенолов, на терригенных коллекторах Западной Сибири, которые отличаются развитой поверхностью и высокой адсорбционной емкостью пород. Кроме того, в условиях повышенных температур происходит термодеструкция ПАВ, что сопровождается и полной утратой поверхностно-активных свойств. Другими немаловажными факторами, которые влияют на эффективность проводимых работ, являются также высаливание ПАВ и их адсорбция на поверхности пород. Таким образом, повышение эффективного вытеснения нефти за счет использования реагентов поверхностно-активного действия возможно при прогнозируемом сочетании поверхностной активности и адсорбционных свойств, а также при наличии высокой термостабильности в пластовых условиях.

Решение перечисленных выше проблем возможно при использовании органических растворителей, обладающих дифильными свойствами. В технической литературе в качестве таких растворителей как правило рассматриваются спирты. Однако учитывая тот факт, что большинство спиртов преимущественно растворимы в той или иной фазе – воде или углеводороде – при их рассмотрении трудно выбрать область максимально эффективного использования реагента. Более предпочтительно рассматривать свойства растворителей на примере так называемых взаимных растворителей, к которым относятся, в частности, моноалкиловые эфиры этиленгликоля [2].

Для выбора наиболее эффективного растворителя и области его использования авторами ранее было предложено определять его коэффициент распределения в системе вода–углеводород [3]. Это позволяет установить его принадлежность к категории "взаимный растворитель" и выявить фазу, в которой он преимущественно находится. Коэффициент распределения растворителя между водной и органической фазами в значительной мере должен влиять на его нефтевытесняющие свойства. Поэтому установление корреляции между коэффициентом распределения и коэффициентом нефтевытеснения позволит прогнозировать поведение близких по своей природе реагентов при использовании их в процессе добычи нефти.

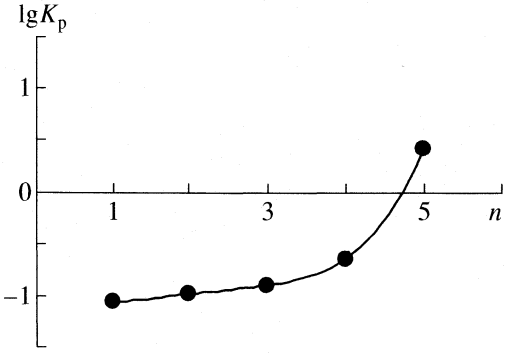


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения (K_p) моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе вода–додекан от длины углеводородного радикала (n).

С другой стороны, выбор оптимального растворителя для вытеснения нефти должен включать исследование его адсорбционных параметров с целью прогнозирования процессов, происходящих на поверхности породы пласта, и оценки непроизводительных потерь реагента при его закачке в пласт [4]. Это позволит определить характер изменения фильтрационных свойств пористой среды и регулировать технологические показатели разработки месторождения.

В данной работе проведены исследования по определению коэффициентов распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе вода–додекан, определены значения межфазного натяжения на границе раздела фаз в присутствии добавок эфиров, а также исследованы адсорбционные свойства эфиров на гидрофильном и гидрофобном носителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали моноалкиловые эфиры этиленгликоля (алкилцеллозольвы) с длиной углеводородного радикала C_1–C_5.

Определение коэффициентов распределения (K_p) моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе вода–додекан проводили методом газовой хроматографии. Подготовку проб для анализа проводили следующим образом. К смеси равных объемов воды и углеводорода добавляли 0.5 об. % алкилцеллозольва и интенсивно перемешивали. Затем пробы центрифугировали и определяли содержание реагента в каждой фазе. Исследования проводили на хроматографе "Кристалл-2000 М" на кварцевой капиллярной колонке длиной 50 м с иммобилизированной фазой FFAP. Для анализа эфиров C_1–C_5 применяли изотермический режим с температурой колонки 170°C.

Межфазное натяжение (σ) на границе раздела водной и органической фаз определяли сталагмометрическим способом по стандартной методике [2]. Предварительно готовили растворы моноалкиловых эфиров этиленгликоля различной концентрации: 0.5, 1, 5, 20 об. %. Испытания проводили при температуре 25°C.

В работе исследованы также адсорбционные свойства моноалкиловых эфиров этиленгликоля на гидрофильном и гидрофобном носителях. Исследования проводили газохроматографическим методом на хроматографе "ЛХМ-80" по известной методике [5]. В качестве гидрофильного адсорбента использовали кремнезем "Силохром С-80", фракция 0.2–0.315 мм, длина колонки 1.0 м. Исследования проводили в интервале температур 120–160°C. CHROMATON NAW-DMCS, пропитанный 15% APIEZON L, использовали в качестве гидрофобного адсорбента (фракция 0.125–0.160 мм, длина колонки 2.5 м). Исследования проводили в интервале температур 80–120°C; газ-носитель – гелий.

Методика хроматографического анализа включала определение удерживаемого объема мертвого пространства колонки и удерживаемого объема исследуемого вещества. По результатам определений рассчитывали исправленный удельный удерживаемый объем исследуемого вещества V_g при различных температурах. По полученным данным строили зависимость $\lg V_g$ от $1/T$. Далее определяли тангенс угла наклона α полученной прямой к оси $1/T$ и рассчитывали теплоту адсорбции Q_a (кДж/моль) по формуле:

$$Q_a = 2.3R\,\mathrm{tg}\,\alpha.$$

Для построения изотерм адсорбции использовали метод проявительных хроматограмм [3]. По данным графического интегрирования хроматограмм рассчитывали удельную адсорбцию вещества и строили изотермы адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для повышения нефтеотдачи пластов как правило используют растворы ПАВ с содержанием реагента не более 1%. Поэтому в данном исследовании для дальнейшего корректного сравнения нефтевытесняющих свойств эфиров и ПАВ было проведено определение коэффициента распределения в системе вода–додекан для одной концентрации реагента (0.5 об. %). На рис. 1 представлен график зависимости логарифма коэффициента распределения эфиров этиленгликоля между додеканом и водой от длины углеводородного радикала n при 25°C.

Исследования по определению коэффициента распределения для моноалкиловых эфиров этиленгликоля показали, что эфиры с алкильными радикалами C_1–C_4 имеют отрицательные значения $\lg K_p$ и распределяются преимущественно в водной фазе, для амилового эфира $\lg K_p > 0$, поэтому превалирует растворимость в органической фазе.

Установлено, что коэффициент распределения вещества в водной и органической фазах зависит от концентрации реагента и его свойств. Влияние концентрации эфиров этиленгликоля на коэффициент распределения в системе вода–углеводород рассмотрено на примере монобутилового эфира этиленгликоля (рис. 2). В широком диапазоне концентраций монобутиловый эфир этиленгликоля преимущественно растворим в воде. Однако уже при содержании реагента 1 об. % значение K_p составляет 0.32. При дальнейшем увеличении концентрации эфира в системе K_p монотонно приближается к единице.

В ходе работы исследована зависимость межфазного натяжения (σ) от концентрации эфира в водной или углеводородной фазах. Значения межфазного натяжения на границе раздела фаз вода–додекан от концентрации эфира представлены в табл. 1.

При исследовании межфазного натяжения (σ) для эфиров этиленгликоля установлено, что для чистых растворителей межфазное натяжение на границе с водой снижается до значений 0.8–1.4 мН/м. В интервале концентраций от 1 до 10 об. % значения межфазного натяжения для всех исследуемых эфиров составляет 13.7–5.2 мН/м соответственно. Исключение составляет метиловый эфир этиленгликоля. В этой области концентраций значение σ для него равно 21.4–14.0 мН/м.

В целом для эфиров с длиной углеводородного радикала C_2–C_4 наибольшее удельное снижение межфазного натяжения достигается уже при концентрации эфира >1 об. %. Дальнейшее увеличение содержания эфира в системе не приводит к существенному снижению σ. Таким образом, применение более высоких концентраций эфира для вытеснения нефти (углеводородов) не будет влиять на коэффициент нефтевытеснения за счет снижения межфазного натяжения.

В ходе исследований получены также хроматограммы для моноалкиловых эфиров этиленгликоля и воды на гидрофильном (Силохром С-80) и гидрофобном (Апиезон L на Хроматоне) адсорбентах в интервале температур 80–160°С, которые использовались для расчета теплоты адсорбции Q_a. Значения Q_a приведены в табл. 2.

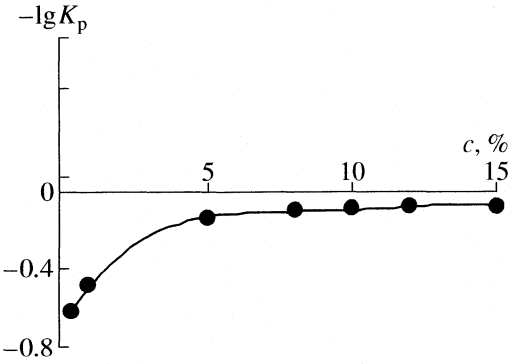


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения (K_p) бутилового эфира этиленгликоля от концентрации в системе вода–додекан при 25°С.

Полученные для гидрофобного носителя значения Q_a показывают, что в ряду моноэтиловый эфир этиленгликоля (МЭЭЭГ)–монопропиловый эфир этиленгликоля (МПЭЭГ)–монобутиловый эфир этиленгликоля (МБЭЭГ) наблюдается монотонное увеличение теплоты адсорбции. Такая закономерность может свидетельствовать об увеличении степени сродства исследуемых веществ к адсорбенту. Для монометилового эфира этиленгликоля эти значения выше, что, возможно, обусловлено неоднородностью строения поверхности носителя, который в качестве основы имеет гидрофильный сорбент CHROMATON NAW-DMCS.

Для кремнезема наблюдается аналогичное соотношение значений теплоты адсорбции. При этом для всех исследуемых моноалкиловых эфиров этиленгликоля абсолютные значения теплоты адсорбции на гидрофильном адсорбенте в 1.93–2.20 раза выше, чем на гидрофобном носителе. В ряду эфиров МЭЭЭГ–МПЭЭГ–МБЭЭГ интенсивность

Таблица 1. Межфазное натяжения (σ, мН/м) на границе вода–додекан при различных концентрациях растворов моноалкиловых эфиров этиленгликоля

Эфир	0.5 об. %	1.0 об. %	5.0 об. %	10.0 об. %	100 об. %
ММЭЭГ	22.4	21.4	17.0	14.0	1.4
МЭЭЭГ	15.3	13.7	8.5	5.2	1.3
МПЭЭГ	8.2	7.3	4.3	3.0	1.2
МБЭЭГ	9.0	8.2	5.8	3.7	0.8
МАЭЭГ	12.1	11.0	7.3	4.3	1.1

Обозначения: ММЭЭГ – монометиловый эфир этиленгликоля, МЭЭЭГ – моноэтиловый эфир этиленгликоля, МПЭЭГ – монопропиловый эфир этиленгликоля, МБЭЭГ – монобутиловый эфир этиленгликоля, МАЭЭГ – моноамиловый эфир этиленгликоля.

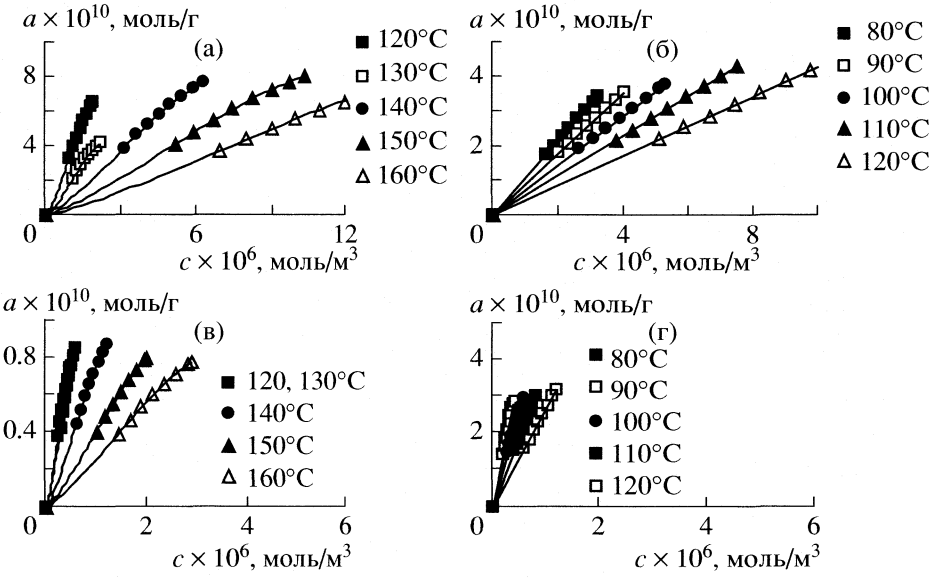


Рис. 3. Изотермы адсорбции метилового эфира этиленгликоля (а, б); и бутилового эфира этиленгликоля (в, г) на гидрофильном (Силохром С-80) (а, в) и на гидрофобном (Апиезон L) (б, г) адсорбентах.

взаимодействия адсорбата с поверхностью значительно возрастает, что объясняется наличием в составе молекулы высокополярной группировки $-C_2H_5O_2$ и усилением индукционного эффекта алкильной группы. Высокое значение Q_a, превышающее теплоту адсорбции для воды, получено для монометилового эфира этиленгликоля. Возможно, это обусловлено более сильным взаимодействием молекулы эфира, имеющей метильный заместитель, с поверхностью кремнезема по сравнению с другими эфирами. Косвенно это подтверждает тот факт, что в ходе экспериментов не была определена теплота адсорбции этиленгликоля, так как не были получены воспроизводимые результаты хроматографического анализа.

По данным хроматографических исследований для моноалкиловых эфиров этиленгликоля и воды были построены изотермы адсорбции на гидрофильном и гидрофобном адсорбентах. Изотермы представлены на рис. 3.

Таблица 2. Значения теплоты адсорбции воды и моноалкиловых эфиров этиленгликоля на гидрофильном и гидрофобном носителях (Q_a, кДж/моль)

Растворитель	Апиезон L	Силохром С-80
Вода	14.2	50.1
ММЭЭГ	32.9	63.6
МЭЭЭГ	23.6	51.3
МПЭЭГ	27.6	56.8
МБЭЭГ	30.8	64.2

Вид изотерм адсорбции для эфиров на различных носителях существенно отличается. Для гидрофобного адсорбента изотермы адсорбции всех исследуемых веществ имеют линейный вид, что характерно для мономолекулярной адсорбции, в то время как для гидрофильного зависимости имеют *S*-образный вид, что указывает на проявление межмолекулярных взаимодействий и полимолекулярную адсорбцию веществ. При этом величины абсолютной адсорбции эфиров на гидрофильном носителе выше, чем на гидрофобном носителе. С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле эфира равновесные концентрации исследуемых веществ на гидрофобном и гидрофильном адсорбентах снижаются. С ростом температуры снижается также величина абсолютной адсорбция.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании моноалкиловых эфиров этиленгликоля C_1–C_5 в процессах добычи нефти с использованием заводнения они будут преимущественно переходить в водную фазу, сохраняя ее поверхностно-активные и нефтевытесняющие свойства.

Применительно к проблемам нефтеотдачи более высокие значения теплоты адсорбции для моноалкиловых эфиров этиленгликоля по сравнению со значениями Q_a для воды указывают также на возможность изменения адсорбционного равновесия на поверхности породы нефтяного пласта. В частности, за счет протекания процессов

адсорбции–десорбции возможно удаление адсорбированной ("связанной") воды с поверхности породы и увеличение фазовой проницаемости по нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кристиан М., Сокол С., Константинеску А.* Увеличение продуктивности и приемистости скважин. Пер. с румынского. М.: Недра, 1985. 184 с.
2. *Лебедева Н.Н., Мазаев В.В., Третьяков Н.Ю.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 8. С. 1376.
3. *Мазаев В.В., Третьяков Н.Ю. и др.* // Вестник ТюмГУ. 2004. № 3. С. 55.
4. *Тульбович Б.И.* Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород. Пермь: Пермск. книжн. изд-во, 1975. С. 138.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 452–457

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 541.183

ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ЭТАНОЛА НА ХИТОЗАНЕ

© 2007 г. Т. А. Котельникова, Б. В. Кузнецов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: takotelnikova@mail.ru

Получены изотермы сорбции на хитозане из хроматографического опыта (в динамическом режиме) по методике авторов и на адсорбционной установке с электромагнитными вакуумными весами (в статическом опыте). Показано, что хроматографическая изотерма отвечает равновесной обратимой составляющей процесса взаимодействия этанола с полисахаридом, в то время как суммарная изотерма в статике не воспроизводится и равновесного процесса не отражает.

Изотермы сорбции (распределение сорбата между фазами) – весьма информативная корреляция сорбционной системы, и газохроматографический метод их определения особенно привлекателен, так как позволяет получать изотермы достаточно быстро и на стандартном оборудовании. Теоретически связь вида хроматографической кривой и формы изотермы для системы жидкость–твердое тело при отсутствии кинетических и диффузионных осложнений была рассмотрена еще в [1, 2]. Но до настоящего времени для расчета изотерм сорбции для самых разных систем и в жидкостной, и в газовой колоночной хроматографии как во фронтальном, так и в импульсном методах [3], с теми или иными поправками используют метод Глюкауфа [4, 5].

Критерием достоверности этих результатов всегда считали данные, полученные на статических вакуумных установках, когда изотерма измеряется напрямую. Однако сходимость результатов расчета изотерм из статического и хроматографического (динамического) опытов достаточна, как правило, для широко- и однороднопористых адсорбентов в опытах при высоких температурах [6, 7].

В [8, 9] рассмотрен способ расчета изотерм сорбции из изостерических (отнесенных к определенной степени заполнения сорбента сорбатом) характеристик удерживания низкомолекулярных веществ – молекулярных зондов на полимерных материалах, которые авторы используют для описания свойств высокомолекулярных соединений.

Молекулярные зонды на полимерах дают, как правило, асимметричные размытые пики, положение максимума которых изменяется с объемом пробы. При решении проблемы расчета изотермы для такого случая авторы использовали подход, при котором полимерный сорбент рассматривают как совокупность сорбционных фрагментов различной природы. В зависимости от природы фрагмента, с которым взаимодействуют молекулы зонда, реализуются различные механизмы взаимодействия. С изменением объема пробы, вводимой в хроматографическую колонку, изменяется степень заполнения полимера сорбатом, а следовательно, статистическая комбинация сорбционных фрагментов, принимающих участие в процессе сорбции, т.е. комбинация вкладов различных видов взаимодействия сорбата с сорбентом. Это позволяет рассматривать асимметричную элюативную кривую для каждой пробы как результирующую статистической комбинации симметричных элюативных кривых, соответствующих каждому типу сорбционных фрагментов и механизмов сорбции [10]. Такой подход использован в ряде работ, когда многофункциональные полимерные фазы для хроматографии и в ионном обмене моделировали смешением индивидуальных монофункциональных жидких фаз [11–13].

За точку на результирующей кривой, являющуюся некоторым статистическим усреднением и определяющую хроматографическую характеристику удерживания вещества на данном сорбенте для данной степени заполнения, можно принять максимум пика как имеющий наибольший статистический вклад, а при более корректном подходе – положение центра масс [8, 9, 14].

Цель работы – сравнить изотермы сорбции для одной и той же системы полимер–низкомолекулярный сорбат, полученные статическим и хроматографическим методами, и оценить адекватность предлагаемого авторами подхода к хроматографическому изучению полимерных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был образец хитозана, полученного из хитина криля. Хитозан – биополимер, частично дезацетилированный хитин, в котором кристаллические области с плотной упаковкой звеньев, связанных водородными связями,

чередуются с неупорядоченными аморфными областями [15]. Хитозан гидрофилен, вода сорбируется обратимо и удаляется при 120°C [16]. Содержание сорбированной воды в исходном образце хитозана, определенное отжигом в муфельной печи при 120°C в течение 8 ч, составило ~9.5 мас. %. Степень дезацетилирования исходного образца – 0.87, молекулярная масса M = 550 кДа, степень кристалличности ~0.7. Для хроматографического опыта хитозан при непрерывном перемешивании и вакуумировании наносили в солевой форме из раствора в 3%-ной водной уксусной кислоте на зерна дезактивированного алюмосиликатного носителя Inerton Super. Размеры зерна 0.160–0.250 мм, содержание полимера в наполнителе, определенное выжиганием в муфельной печи при 550°C, – 5.8 мас. % (образец XI-550).

После хроматографического опыта образец извлекали из колонки хроматографа и помещали в ячейку вакуумной установки и далее по окончании статического опыта тот же образец повторно изучали хроматографически (образец XI-550-1). Хроматографически также изучали Inerton Super. Методом полива из того же раствора, из которого хитозан наносили на Inerton Super, приготовили полимерные пленки. Пленки высушивали на воздухе и подвергали прокаливанию на воздухе при 120°C (образец X-550). На этом образце проводили измерения в вакуумной статической установке.

Статические изотермы измеряли на адсорбционной установке с электромагнитными вакуумными весами [17], которые рассчитаны на применение большой навески сорбента и позволяют проводить измерения с большей точностью; чувствительность весов составляет 5×10^{-5} г. Весы снабжены автоматической записью изменения массы, что позволяет регистрировать кинетику сорбционных процессов. Образцы помещали в ячейку установки, вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} мм рт.ст., затем впускали порции паров этанола и делали замеры давления пара и массы образца. Вакуумирование образцов и измерения проводили при 50°C.

Хроматографические изотермы рассчитывали из результатов опытов на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности Chrom-5, ток моста составлял 100 мА, расход газа-носителя (гелия) ~3 см^3/мин. Образцы, помещенные в колонку, перед опытом прокаливали в токе гелия в течение 8 ч при 120°C. Температуру хроматографического опыта поддерживали 50°C. В качестве молекулярного зонда использовали хроматографически чистый этанол.

Для расчета хроматографических изотерм и изостерических величин удерживания записывали элюативные кривые этанола во всем возможном интервале объема проб. Элюативные кривые отцифровывали и приводили к одной условной степени загрубления сигнала детектора (100), весь набор элюативных кривых представляли на одном графике (рис. 1). Для всех образцов ни фронтальные, ни тыловые ветви элюативных кривых этанола для проб разного объема не совпадали. Через максимумы пиков проводили плавную кривую l_m, которая является кривой распределения "высота пика в максимуме–время удерживания этанола, определяемое от момента выхода несорбирующегося газа и соответствующее этому максимуму" (h–τ). При построении кривой l_m время удерживания, соответствующее нулевому заполнению, определяли аппроксимацией части этой кривой для наименьших объемов проб; оно составило 600 с. Далее для каждой точки, взятой на этой кривой, рассчитывали концентрацию сорбата в полимере (a) и соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе p и удерживаемого объема V по формулам

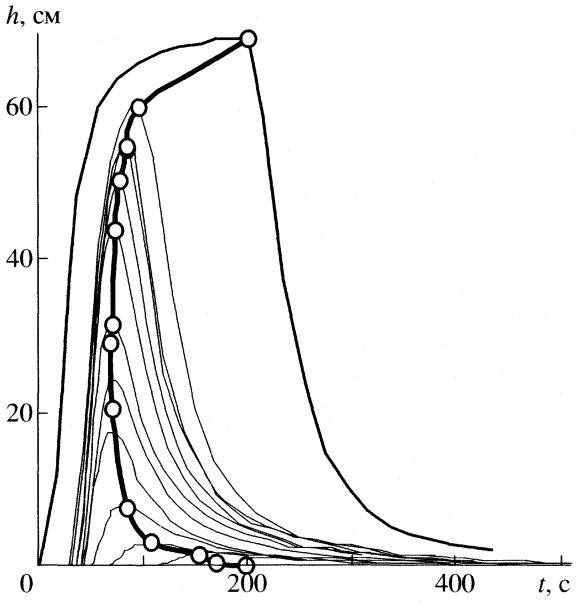


Рис. 1. Элюативные кривые этанола для объемов пробы от 0.1 до 5 мкл и кривая распределения l_m.

$$a = bs_a/Mg, \quad p = buhRT/Mw,$$

$V = \tau wg$, где s_a – площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой l_m до этой точки, b – отклик детектора для этанола при скорости диаграммной ленты u, M – молярная масса сорбата, g – масса полимера в колонке, R – универсальная газовая постоянная, T – температура опыта, w – расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта [8, 9, 18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные из хроматографического опыта изотермы сорбции этанола и значения $V(a)$ на хитозане, нанесенном на подложку, до и после ста-

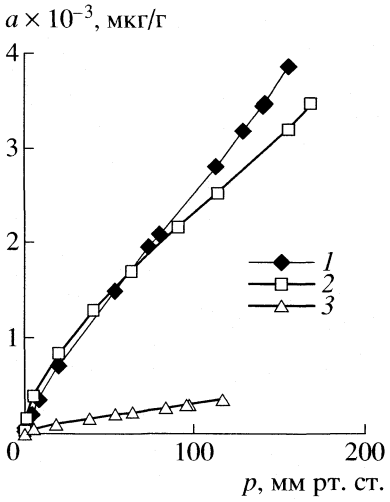


Рис. 2. Хроматографические изотермы сорбции этанола на образцах XI-550 (*1*), XI-550-1 (*2*) и Inerton Super (*3*).

тических опытов (образцы XI-550 и XI-550-1) воспроизводятся достаточно хорошо (рис. 2, 3). Следовательно, этанол на хитозане сорбируется обратимо и существенных изменений в структуру полимера не вносит, что соответствует [16]. Некоторое расхождение в области больших заполнений можно объяснить более жесткой предварительной обработкой образца вакуумированием в условиях статического опыта. При этом могла быть удалена та вода, которая при кондиционировании в хроматографической колонке не удаляется и придает хитозану повышенную гидрофильность.

Так как объектом исследования был хитозан, нанесенный на алюмосиликатный носитель Inerton Super, важно было оценить возможный вклад сорбции этанола на границе раздела алюмосиликатный носитель–полимер. Результаты хроматографических измерений показали, что в условиях опыта сорбция спирта на носителе Inerton Super по сравнению с сорбцией на полимере мала (рис. 2, 3). Кроме того, поскольку в хроматографической колонке алюмосиликатный носитель контактирует не с газовой фазой, а с полимером и той частью этанола, который находится в полимере, сорбцией спирта на Inerton Super можно пренебречь.

Изотермы сорбции этанола на образце хитозана, определенные из статического опыта и рассчитанные из данных хроматографического эксперимента, совершенно различны (рис. 4). Изотерма сорбции, определенная из статического опыта, S-образная, в области малых давлений обращена выпуклостью к оси концентраций. Десорбционная ветвь с адсорбционной не совпадает, но при вакуумировании весь сорбированный этанол удаляется полностью. Таким образом, сорбция этанола на изучаемом образце хитозана при 50°C в условиях статического опыта практически обратима. Хроматографическая изотерма сорбции в области малых давлений обращена к оси концентраций, точки перегиба не имеет и располагается ниже статической.

Из данных статических опытов рассчитана гипотетическая кривая распределения h–τ, l_s (рис. 5). Для того чтобы в данном случае хроматографическая изотерма совпала со статической, кривая распре-

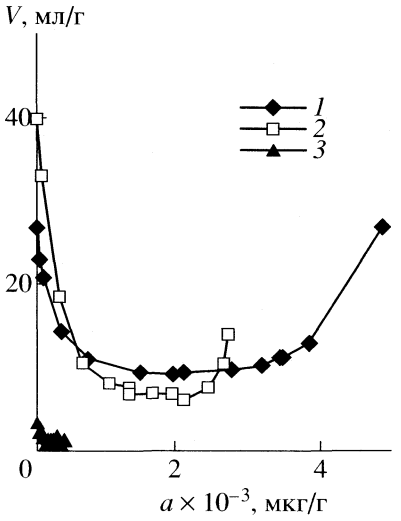


Рис. 3. Зависимости $V(a)$, *1*–*3* – см. рис. 2.

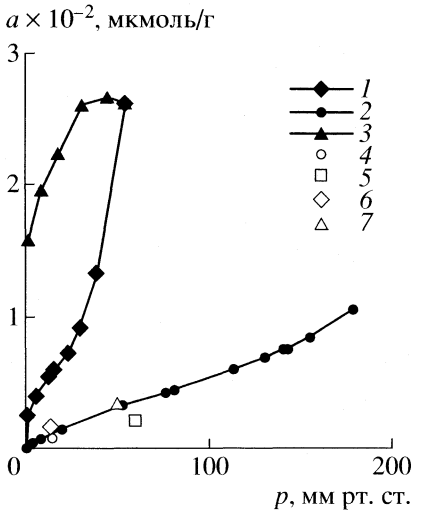


Рис. 4. Изотермы сорбции (*1*, *2*) и десорбции (*3*) этанола на образце XI-550 при 50°C, измеренные в статическом опыте (*1*, *3*) и рассчитанные из хроматографических данных (*2*); сорбция из кинетических зависимостей на X-550 при p = 14 (*4*) и 54 мм рт. ст. (*5*), на XI-550 при p = 13 (*6*) и 49 мм рт. ст. (*7*).

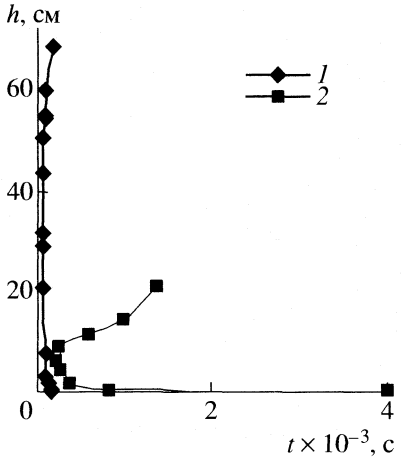


Рис. 5. Кривые распределения l_m (*1*) и l_s (*2*) для образца XI-550.

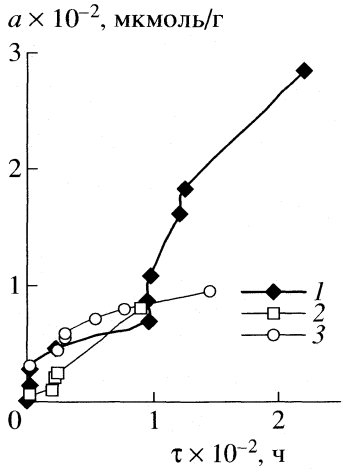


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции этанола на образцах XI-550 (*1*), X-550 (*2*) при 50°C и на образце X-550 (*3*) при 20°C, τ – время от напуска.

деления должна была иметь вид l_s, при этом время удерживания бесконечно малого объема пробы составило бы >1 ч. Очевидно, что набор элюативных кривых, который мог дать такую кривую распределения, в хроматографическом опыте не мог быть получен.

Была сделана попытка разложения статической и хроматографической изотерм в координатах уравнения Лаатикайнена–Линдстрема [19, 20], описывающего сорбцию низкомолекулярных веществ на набухающих полимерах. Квазихимическая модель сорбционного равновесия Лаатикайнена–Линдстрема для описания нашей системы была выбрана потому, что она рассматривает сорбцию паров набухающими полимерами как систему последовательных квазихимических реакций, и в ней заложена идея неоднородности сорбционного поля. Преимущество этой модели в том, что она позволяет рассчитать концентрацию сорбата, связанного с активными центрами полимера, и сорбата в многослойном кластере в любой точке изотермы.

Статическую и хроматографическую изотермы это уравнение описывает только в начальной области, в небольшом интервале значений относительного давления пара этанола, до $p/p_s = 0.07$ и 0.1 соответственно, здесь p_s – давление насыщенного пара этанола при температуре опыта. Для этих интервалов рассчитана величина a_m. Физико-химическое содержание этой величины по Лаатикайнену–Линдстрему – суммарное количество в данном случае этанола, который образует первичный сорбционный комплекс с единичным сорбционным центром сорбента. Для статического и хроматографического опытов значение a_m составило 55 и 51 мкмоль/г соответственно.

После измерения десорбции в вакуумной установке были произведены повторные напуски пара этанола при начальном давлении 13 и 49 мм рт. ст. По результатам этих напусков были построены кинетические зависимости сорбции (рис. 6). Как видно из рис. 6, в процессе сорбции этанола на хитозане в статических условиях можно выделить два этапа. Вначале в течение 1–2 ч идет быстрое накопление этанола в полимере в месте первичной сорбции на наиболее активных центрах хитозана. Согласно нашим представлениям, на первом этапе (этапе быстрой сорбции) реализуются механизмы локализованной обратимой равновесной сорбции, основная составляющая которой – адсорбция, хотя на отдельных фрагментах полимера у поверхности раздела возможен и процесс обратимой и равновесной абсорбции. Затем начинается растворение локально накопленного сорбата в матрице полимера, вернее, процесс смешения с полимером. Он происходит гораздо медленнее, и равновесие, которому должен соответствовать горизонтальный участок на кинетической кривой, в статических условиях не достигается даже в течение нескольких суток. Максимальные значения a, зафиксированные в повторных напусках, располагаются гораздо выше статической изотермы, измеренной в первом опыте.

Таким образом, статическая изотерма, измеренная при разном времени определения a для одного и того же значения p, не воспроизводится. Такая интерпретация данных соответствует модели двойной сорбции (МДС) низкомолекулярных веществ на полимерах [21, 22], которая рассматривает сорбцию низкомолекулярных веществ на полимерах как процесс, состоящий из насыщаемой ленгмюровской сорбции и ненасыщаемой сорбции – смешения по Генри.

Кинетическая кривая, определенная для хитозана без подложки как при 20, так и при 50°C, имеет такой же характер: первые два часа – быст-

рая сорбция, далее – медленное непрерывное увеличение количества сорбированного этанола без выхода на равновесие. Накопление этанола на хитозане на подложке идет быстрее, чем на индивидуальном полимере, так как масса полимера в образце во втором случае значительно больше. Резкий подъем на кинетических кривых соответствует повторным напускам.

Если за величину концентрации этанола в хитозане a, соответствующую данному значению давления пара спирта в газовой фазе p, брать значения a из кинетических кривых для быстрой сорбции как для хитозана на подложке, так и для индивидуального полимера, то полученные таким образом точки очень близки к хроматографической изотерме (рис. 4).

Приведенные данные показывают, что результаты статического опыта не могут быть критерием достоверности при измерении изотерм низкомолекулярных веществ на полимерах хроматографическим методом по следующим причинам. Во-первых, статический метод и хроматография рассматривают совершенно разные системы. Так, в первом случае конечное количество низкомолекулярного вещества находится в контакте сразу со всей массой полимера, а в хроматографической колонке сорбат взаимодействует локально только с некоторой частью высокомолекулярного вещества. Во-вторых, кинетические измерения показали, что в статических условиях лимитирующей стадией процесса взаимодействия спирта с полимером является смешение этанола, накопленного в местах первичной сорбции, со всей массой полимера. Этот процесс кинетически заторможен, и равновесие практически не достигается. В условиях хроматографического опыта в статистический набор всех видов взаимодействия зонда с полимером основной вклад приходится на быструю сорбцию, которая обратима и равновесна. Последнее обстоятельство подтверждает достаточно хорошая воспроизводимость результатов расчета изотерм сорбции хроматографическим методом для систем спирты–полиэлектролитные комплексы хитозана и полиакриловой кислоты [23] в широком интервале значений расхода газа-носителя. Этот вывод находится в соответствии с результатами независимых измерений других авторов [24].

Методом низкотемпературной адсорбции азота на вакуумной установке была оценена удельная поверхность хитозана, образец Х-550. При величине посадочной площадки азота, равной 16.2 Å^2 [25], она составила 0.018 м^2/г, что соизмеримо с площадью самой пленки. Этот метод обычно используют для того, чтобы охарактеризовать сорбционную емкость промышленных образцов, иногда вместо азота применяют аргон [15]. Однако в [26] показано, что данный метод непригоден для определения удельной поверхности сорбентов с диаметром пор менее 40 Å. В большинстве случаев значения удельной поверхности образцов хитозана получаются соизмеримыми с точностью метода.

Если за величину посадочной площадки молекулы этанола принять 24.6 Å^2 [25] и использовать значения a_m, рассчитанные в работе по Лаатикайнену–Линдстрему, то удельные поверхности, рассчитанные из статического и хроматографического опытов, составляют 8.2 и 7.6 м^2/г соответственно. Очевидно, что сорбция азота не характеризует сорбционных свойств хитозана по отношению к низкомолекулярным зондам другой природы, и для каждого зонда имеет место свое сорбционное поле. Следовательно, и в этом отношении результаты хроматографических измерений оказываются более корректными и достоверными.

Таким образом, предлагаемая авторами методика определения изотерм сорбции низкомолекулярных веществ на полимерных материалах позволяет получать достаточно надежные сведения о сорбционных свойствах полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson J.N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 297.
2. *de Voult D.* // Ibid. 1943. V. 65. P. 532.
3. *Huber J.F.K., Gerrits R.G.* // J. Chromatography. 1971. V. 58. P. 137.
4. *Glueckauf E.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1302.
5. *Glueckauf E.* // Nature. 1945. V. 156. P. 748.
6. *Кузнецов Б.В., Мухаммед А.К.Я.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.1997. Т. 38. № 5. С. 319.
7. *Кузнецов Б.В., Морева А.А., Рахманова Т.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1664.
8. *Котельникова Т.А., Агеев Е.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 44. Б. № 8. С. 1433.
9. *Котельникова Т.А., Агеев Е.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 245.
10. *Шай Г.* // Теоретические основы хроматографии газов / Под ред. С.З. Рогинского. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 237.
11. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. С. 34.
12. *Littlewood A.B., Willmott F.W.* // Gas Chromatography. 1967. V. 5. P. 5435.
13. *Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I. et al.* // Reactive & Functional Polymers. 2000. V. 45. P. 145.
14. *Котельникова Т.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Вып. 5. С. 653.
15. *Вихорева Г.А., Горбачева И.Н., Гольбрайх Л.С.* // Хим. волокна. 1994. № 5. С. 35.
16. *Марьин А.П., Феофилова Е.П., Генин Я.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24. Б. № 9. С. 658.
17. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973.

18. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978.
19. *Laatikainen M., Lindström M.* // Acta Politechn. Scand. Chem. Technnol. and Met. Ser. 1987. № 178. P. 105.
20. *Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 10. № 11. С. 2053.
21. *Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J.* // J. Polymer Sci. 1958. V. 27. № 115. P. 177.
22. *Серегин В.В., Бондарь В.И., Маттес Б.Р. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38. Б. № 3. С. 535.
23. *Котельникова Т.А., Смирнов М.А., Агеев Е.П.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 928.
24. *Гвоздович Т.А., Киселев А.В., Яшин Я.И.* // Нефтехимия. 1968. Т. 8. С. 476.
25. *McClellan A.L., Harnberger H.F.* // J. Colloid. Interface Sci. 1967. V. 23. P. 577.
26. *Вартапетьян Р.Ш., Губкина М.Л., Волощук А.Н.* // Матер. 11 Всеросс. конф. "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии на межфазных границах". Воронеж, 10–15 октября, 2004 г. Воронеж: "ФАГРАН", 2004. Т. 2. С. 541.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 458–461

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 664.72

О МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ В ЗЕРНАХ РАЗЛИЧНЫХ ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР

© 2007 г. В. В. Угрозов, А. Н. Филиппов, Ю. И. Сидоренко

Московский государственный университет пищевых производств
E-mail: vugr@rambler.ru

Предложена модель гигроскопичности гидрофильных биополимеров. С помощью квазихимического подхода получено уравнение сорбции паров воды в них. На основе анализа экспериментальных данных показано, что данное уравнение адекватно описывает гигроскопичность основных биополимеров зерна злаковых культур – крахмала и белка в широком диапазоне влажности. Обнаружено, что данное уравнение также хорошо описывает гигроскопичность зерен многих злаковых культур. Методом нелинейной регрессии получены значения основных параметров изотерм абсорбции для зерен некоторых культур.

Гигроскопичность зерна является важнейшей характеристикой, определяющей эффективность таких важных технологических процессов, как переработка и хранение зерна [1–3]. Поэтому исследование этого процесса представляет большой научный и практический интерес.

Как известно, зерно злаковых культур представляет собой сложносоставное тело – совокупность разнородных по структуре и свойствам анатомических частей: оболочек, зародыша и эндосперма, состоящего в основном из смеси биополимеров – крахмала и белка. Однако, несмотря на сложную структуру зерна, экспериментальные исследования процесса гигроскопичности зерна показали [1], что его биологические особенности не играют заметной роли в сорбционном взаимодействии зерна с водой, т.е. зерно можно рассматривать как обычный сорбент, пренебрегая его принадлежностью к живым организмам. Независимость сорбционных свойств от биологических факторов позволяет обратиться к математическому описанию изотермы влажности.

Изотерма сорбции паров воды на биополимерах имеет сигмовидную форму и, согласно классификации Брунауэра, принадлежит к типу II [4]. Во многих исследованиях гигроскопичность зерна пытались описывать известными изотермами локальной адсорбции (например, [5–7]), что удавалось делать лишь на отдельных участках сорбционной кривой и только для зерен некоторых культур. Так, например, хорошо известная изотерма сорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) удовлетворительно описывает эксперименты по сорбции паров воды для некоторых злаковых культур только на ограниченном участке до $p/p_s < 0.4$ [1, 5] (где p, p_s – парциальное давление паров воды, давление насыщенных паров воды). Поэтому нередко исследователи используют эмпирические изотермы, полученные на основе анализа экспериментальных данных по гигроскопичности зерна [8, 9]. Очевидна ограниченность подобного подхода и необходимость разработки строго научного описания данного процесса в применении к зернам различных культур.

Целью данной работы являлось построение модели сорбции паров воды в гидрофильных биполимерах и получение аналитического выражения для изотермы сорбции в данных биополимерах.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИГРОСКОПИЧНОСТИ

Многочисленные исследования процесса гигроскопичности зерна разных культур, а также его физико-химические свойства и строение указывают на то, что традиционное рассмотрение гигроскопичности зерна как процесса поверхностной адсорбции на стенках пор весьма проблематично. Во-первых, потому что биополимеры представляют собой типичные неинертные набухающие сорбенты, обладающие целым рядом особенностей, усложняющих процесс сорбции. Так для биополимеров (белка и крахмала) характерно отсутствие прочной кристаллической решетки, поэтому молекулы воды и других веществ могут внедрятся в их аморфную область, взаимодействуя с находящимися в них активными центрами. В белках этими центрами являются такие функциональные группы, как NH–, H_2N–, –COOH, $–CONH_2$, –OH; в углеводах – OH и –O–. Кроме того, биополимеры в процессе поглощения воды могут набухать, поэтому применение понятия адсорбционной поверхности к подобным сорбентам становится весьма проблематичным.

Нами предложена модель гигроскопичности в зерне злаковой культуры. В рамках данной моде-

ли зерно рассматривается как индивидуальный биополимер, а процесс сорбции паров воды зерном протекает как растворение (абсорбция) молекул воды в матрице биополимера. В процессе абсорбции паров воды в гидрофильных биополимерах могут возникать три типа абсорбированных молекул воды: 1) растворенные в матрице; 2) первично абсорбированные на активных центрах данного биополимера; 3) вторично абсорбированные (кластерные) молекулы.

Предположим, что молекулы, растворенные в полимере (в основном в его аморфной области) находятся в равновесии с парами воды, тогда w_1 – количество молекул воды, растворенных в матрице, описывается изотермой вида

$$w_1 = \Gamma x, \qquad (1)$$

где $x = p/p_s$, Γ – коэффициент Генри.

Процесс абсорбции на активных центрах биополимера будем рассматривать как систему следующих квазихимических реакций, происходящих в его матрице

$$A + H \overset{K_1}{\rightleftharpoons} AH, \qquad (2)$$

$$AH + H \overset{K_2}{\rightleftharpoons} AHH, \qquad (3)$$

$$AHH + H \overset{K_2}{\rightleftharpoons} AHHH \ldots, \qquad (4)$$

где А означает активную группу (активный центр) биополимера, K_1 – равновесная константа адсорбции на активном центре, Н – молекула воды в матрице биополимера.

Формула (2) описывает абсорбцию на абсорбционном центре А первой молекулы. Абсорбция второй молекулы с образованием простейшего кластера АНН описывается формулой (3) с константой равновесия K_2. Кластер АНН может выступить в качестве третичного сорбционного центра и т.д. Соотношение (4) описывает последующие стадии сорбции. Будем предполагать, что константа K_2 остается постоянной на всех последующих стадиях абсорбции, кроме первой, а паровая фаза и абсорбционный раствор ведут себя как идеальные системы. Тогда путем суммирования количества абсорбата в соответствии с законом действующих масс может быть получено уравнение изотермы сорбции на активных центрах

$$w_2 = w_m \frac{\alpha x}{(1 - \beta x)(1 + (\alpha - \beta)x)}, \qquad (5)$$

где w_m – сорбционная емкость биополимера на активных сорбционных центрах, доступных для молекул воды, $\alpha = K_1\Gamma$ и $\beta = K_2\Gamma$ – эффективные параметры изотермы влажности, связанные с константами квазихимического равновесия.

Заметим, что уравнение сорбции (5) может быть представлено в виде суммы двух изотерм

Параметры изотерм абсорбции паров воды для зерен различных культур

Зерно	w_m, %	β	α
Пшеница	7.00	0.795	$\alpha > 50$
Рожь	7.74	0.711	$\alpha > 50$
Тритикале	7.73	0.708	$\alpha > 50$
Рис	7.27	0.644	70.6
Просо	7.11	0.669	113.4
Овес	8.02	0.708	11.3
Ячмень	8.40	0.684	23.8
Гречиха	8.17	0.73	56.1

$w_2 = w_c + w_k$, где w_c – изотерма сорбции на активных центрах и w_k – изотерма сорбции на вторичных центрах

$$w_c = w_m \frac{\alpha x}{(1 + (\alpha - \beta)x)}, \qquad (6)$$

$$w_k = w_m \frac{\alpha\beta x^2}{(1 - \beta x)(1 + (\alpha - \beta)x)}. \qquad (7)$$

Таким образом, количество адсорбированной воды в биополимере определяется из уравнения

$$w = w_1 + w_c + w_k. \qquad (8)$$

Интересно отметить, что при $\beta = 0$ уравнение (8) переходит в известное уравнение двойной сорбции [9, 10]. В дальнейшем будем предполагать, что количество растворенной в матрице воды значительно меньше количества адсорбированной на активных центрах в биополимере (т.е. $w_2 \gg w_1$). Тогда изотерма сорбции паров будет описываться только уравнением (5).

ПРОВЕРКА ПРЕДЛОЖЕННОЙ МОДЕЛИ

Для подтверждения предложенного подхода нами были проанализированы экспериментальные данные по сорбции паров воды зерном ряда зерновых культур, приведенных в монографии [1]. При анализе указанных экспериментальных данных использовали метод нелинейной регрессии в компьютерном пакете MathCAD–11, позволивший вычислить эффективные параметры изотермы абсорбции (таблица) и обнаружить хорошее согласие теоретических экспериментальных кривых гигроскопичности зерен различных злаковых культур (рис. 1, 2). Наибольшее относительное отклонение δ теоретической кривой от экспериментальных данных для всех экспериментов составляло <5%.

Как видно из табл. 1, эффективные константы w_m и β изотермы сорбции для всех зерен близки. Возможно, это обусловлено тем, что хотя эндосперм представляет собой смесь биополимеров,

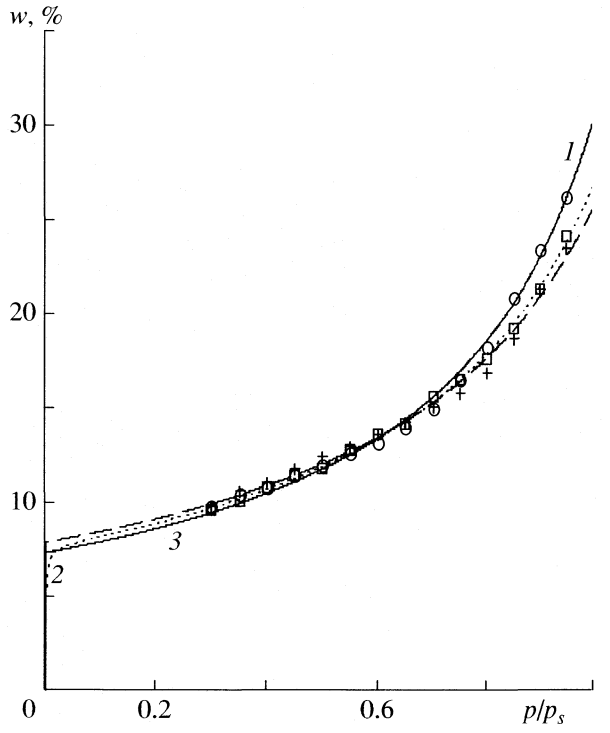


Рис. 1. Изотермы влажности для зерен: *1* – пшеница, *2* – рожь, *3* – тритикале. Точки – экспериментальные данные [1]

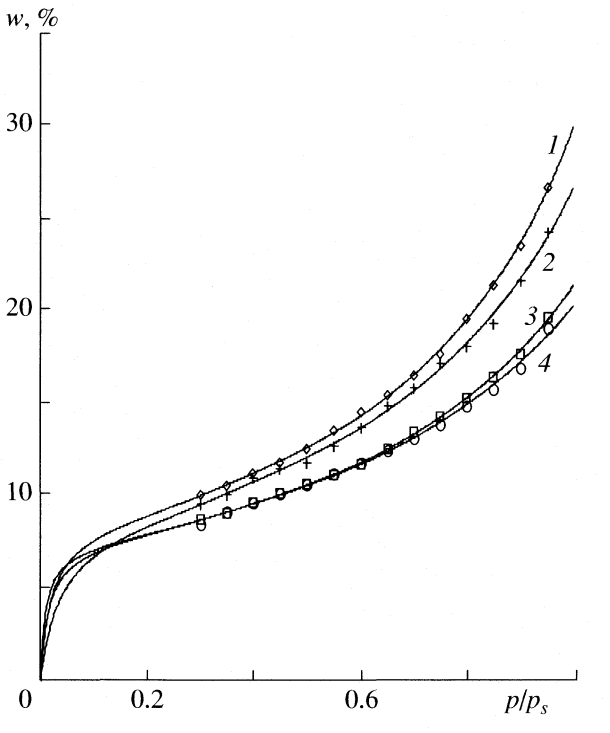


Рис. 2. Изотермы влажности для зерен: *1* – гречиха; *2* – ячмень, *3* – просо, *4* – рис. Точки – экспериментальные данные [1]

его основным компонентом является крахмал, доля которого для всех зерен составляет >60%. Поэтому естественно предположить существенное влияние крахмала на изотерму влажности зерна и ее параметры и, как следствие, их близкие значения для разных зерен.

Как видно из рис. 1, 2, некоторые изотермы влажности не только сходны, но и близки. Однако для эффективного параметра взаимодействия – α наблюдаются заметные различия его значений для зерен разных культур (табл. 1). Величина параметра α в основном определяется степенью взаимодействия активных центров и молекул воды, а также жесткостью матрицы биополимера, в которую еще не проникли молекулы воды и не "разрыхлили" ее первоначальную структуру. Поэтому данный параметр, по-видимому, более чувствителен к структуре и составу биополимера и наблюдаемые различия в значениях α могут быть обусловлены как различием в структуре, так и в количественном составе основных биополимеров, составляющих эндосперм зерен разных культур.

Кроме того, при анализе экспериментальных изотерм абсорбции зернами пшеницы, ржи, тритикале было обнаружено, что значение параметра α в широком диапазоне (10–500) для этих культур практически не влияло на изотерму сорбции в данном диапазоне влажности (т.е. точность ее описания и параметры a_m, β оставались практически неизменны). Последующее исследование и анализ других данных показал, что обнаруженное явление для указанных культур сохраняется, и однозначное определение данного параметра α требует дополнительных экспериментальных данных по сорбции при малой влажности. Однако их получение представляет заметную экспериментальную проблему. В то же время обнаруженное явление позволило установить, что в области средних и высоких значений влажности для описания гигроскопичности может быть использовано более простое двухпараметрическое уравнение изотермы вида

$$w = w_m/(1 - \beta x). \qquad (9)$$

Проведенный нами анализ изотермы (9) показал, что она тем точнее описывает экспериментальные данные, чем больше параметр α. Так, в случае зерен пшеницы, ржи, тритикале изотерма (9) хорошо описывает экспериментальные данные во всем приведенном диапазоне (см., например, рис. 3). Аналогичное свойство изотермы наблюдается на других зернах, у которых значение $\alpha > 20$, лишь для овса область описания изотермой (9) экспериментальных данных смещается в область более высокой влажности.

Таким образом, из проведенного исследования следует, что предложенный подход и полученные

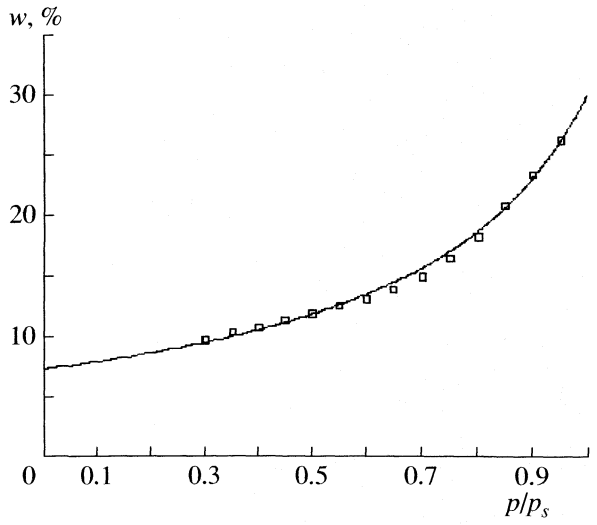


Рис. 3. Изотермы влажности для зерен пшеницы. Точки – экспериментальные данные [1], непрерывная кривая рассчитана по изотерме (9).

изотермы влажности (5), (9) адекватно описывают экспериментальные данные по гигроскопичности зерен злаковых культур в широком диапазоне влажности. Представляется интересным дальнейшее изучение возможности применения данных изотерм для описания процесса влажности в зернах других культур, а также их круп.

Особый научный и практический интерес представляют исследования процесса гигроскопичности индивидуальных биополимеров – крахмала и белка, основных составляющих зерна большинства культур. Это позволит подтвердить и уточнить предложенную в данной работе модель процесса гигроскопичности зерновых культур.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-90575БНТС_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunauer S, Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc.1938. V. 60. № 2. P. 309.
2. *Егоров Г.А.* Управление технологическими свойствами зерна. Воронеж: ВГУ, 2000. С. 348.
3. *Kumar K.R., Balasubrahmanyan N.* // J. Stored Prod. Res. 1986. V. 22. № 4. P. 205.
4. *Brunauer S., Deming L.S., Deming W.L., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1723.
5. *Basunia M.A., Abe T.* // J. Food Eng. 2005. V. 66. P. 129.
6. *Henderson S.M.* // Agriculture Eng. 1952. V. 33. P. 9.
7. *Durakova A.G., Menkov N.D.* // Nahrung. Food. 2004. V. 48. № 2. P. 137.
8. *Анисимова Л.В.* // Пищ. технология. 1997. № 6. С. 49.
9. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. С. 513.
10. *Paul D.R., Koros J.W.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1976. V. 14. P. 675.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 462–465

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 541.18

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ α-Al_2O_3. МЕТОДЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ И СМАЧИВАНИЯ

© 2007 г. А. Э. Кучек, Е. В. Грибанова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

E-mail: kuchkobrazz@yandex.ru, E.Gribanova@pobox.spbu.ru

Предложен метод расчета констант диссоциации поверхностных кислотно-основных групп и их содержания путем построения дифференциальных и интегральных кривых потенциометрического титрования с привлечением величины адсорбции титранта на поверхности твердого тела. Отмечено, что проведенная оценка кислотно-основных характеристик поверхности α-Al_2O_3 в целом согласуется с результатами измерения зависимости углов смачивания от pH раствора.

В процессе синтеза и исследований сорбентов, как правило, возникает вопрос о кислотно-основных характеристиках поверхности. Под термином кислотно-основные характеристики обычно подразумевается общая поверхностная концентрация кислотно-основных групп и константы их диссоциации [1].

Расчет кислотно-основных характеристик твердого тела часто выполняют по данным потенциометрического титрования образца кислотой или щелочью, определяя таким образом точку нулевого заряда (ТНЗ) поверхности и рассчитывая ΔpK_a, т.е. разницу констант диссоциации активных центров по кислотному и основному механизмам. На сегодняшний день основным недостатком подобных методов расчета является, по мнению [1], то, что в них совершенно не учитывается энергетическая неоднородность поверхности всех реальных сорбентов, т.е. предполагается, что константы диссоциации поверхностных групп не зависят от места закрепления их на поверхности. Такое предположение справедливо лишь для идеального сорбента с энергетически однородной поверхностью. Очевидно, что поверхность всех реальных твердых тел в большей или меньшей степени энергетически неоднородна. Даже для сорбентов с одним типом поверхностных групп происходит расщепление константы диссоциации в неоднородном поле сорбента с образованием некоторого ряда констант. Это может быть связано с различной координацией поверхностных атомов металла с кислородом (для оксидов), с дефектами кристаллической решетки, а также со степенью гидратации поверхностных групп. В этом случае ТНЗ становится уже интегральной величиной, а расчеты ΔpK_a следует проводить для каждого типа центров. Основной задачей настоящего исследования было использование метода потенциометрического титрования для оценки констант диссоциации отдельных поверхностных центров реальных оксидов.

В качестве объекта для потенциометрического титрования использовался порошок α-Al_2O_3 (корунда) (AKP 50, Lot HD-5601 Sumitomo Chem., Япония, содержание α-Al_2O_3 99.999%) с удельной поверхностью S = 12.5 м^2/г.

Потенциометрическое титрование порошков оксидов проводилось с использованием pH-метра-милливольтметра-673, магнитной мешалки, стеклянного электрода марки ЭСА-43-07 (в качестве электрода сравнения использовался стандартный хлорсеребряный электрод). Отклик электрода составлял несколько секунд. Для титрования использовались пластиковые стаканчики емкостью 30 мл. Для удаления из раствора и суспензии растворенного CO_2 и предотвращения его растворения в процессе титрования за час до начала и во все время эксперимента поверхность пробы обдувалась воздухом, очищенным от CO_2. Степень удаления CO_2 из системы до начала опыта контролировалась по pH фонового раствора. Настройка pH-метра по набору стандартных буферов проводилась непосредственно перед началом титрования.

Все рабочие растворы готовились на бидистилляте. В качестве фона использовался 10^{-3} н. KCl, в качестве титрантов – 0.1 н. HCl и 0.1 н. KOH.

Титранты добавлялись в систему микродозаторами BIOHIT емкостью 0.5–10 и 10–100 мкл. Время установления показаний pH составляло 3 мин. Холостое титрование (титрование фона) проводилось перед каждым титрованием суспензии в тот же день.

Известно [2], что из данных потенциометрического титрования, а конкретно – из значения pH в точке полунейтрализации (pH_{hn}), можно определить приближенные значения констант диссоциации исследуемых веществ. Например, при титро-

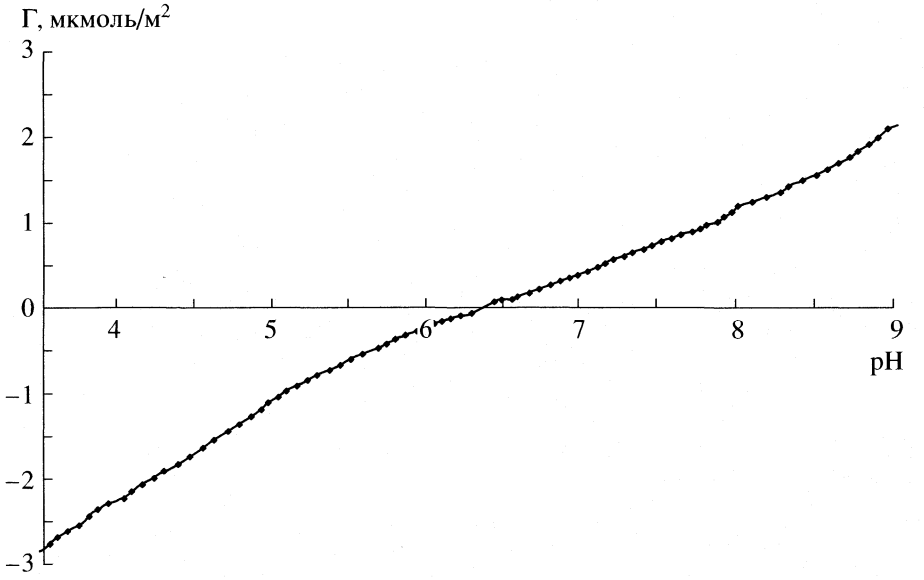


Рис. 1. Интегральная ($\Gamma_{OH^-} = f(pH)$) кривая титрования для α-Al_2O_3.

вании слабой кислоты HA в этой точке можно предположить, что

$$[HA] \cong [A^-],$$

и поэтому

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+],$$

$$pK_a = pH_{hn}.$$

Константы диссоциации, определенные таким способом, будут отличаться от истинных на величину логарифма отношения коэффициентов активности:

$$(pK_a)_{exp} = pH_{hn} = pK_a + \lg(f_{A^-}/f_{HA}).$$

Все вышеприведенные выражения справедливы для растворов. Чтобы применить их для вычисления констант диссоциации групп, находящихся на поверхности твердого тела, необходимо вместо объема V использовать величину адсорбции Γ_{OH^-} либо Γ_{H^+}, которая вычисляется для каждого значения pH кривой титрования суспензии:

$$\Gamma_{OH^-} = \frac{(V_{susp} - V_{phon})c_{OH^-}}{m_s S_s},$$

где V_{susp} и V_{phon} – объемы кислоты или щелочи, израсходованные на титрование суспензии и фона соответственно до одного и того же pH, m_s – масса навески порошка, а S_s – его удельная поверхность. Применение величины адсорбции позволяет исключить взаимодействие дисперсионной среды с ионами H^+ или OH^-. Используя полученные данные по Γ_{OH^-}, строились сначала интегральные (рис. 1), а затем и дифференциальные (рис. 2) кривые титрования поверхности твердого тела. По положению каждого отчетливого пика на зависимостях $\Delta pH/\Delta\Gamma = f(\Gamma_{OH^-})$ определялись значения адсорбции соответствующих конечных точек титрования Γ_{FTP_i}, а также точек полунейтрализации Γ_{hn_i}:

$$\Gamma_{hn_i} = (\Gamma_{FTP_i} + \Gamma_{FTP_{i+1}})/2.$$

Соответствующее точке полунейтрализации значение pH_{hn}, т.е. pK_a данного типа кислотно-основного центра, находилось по интегральной кривой титрования. Таким образом устанавливались

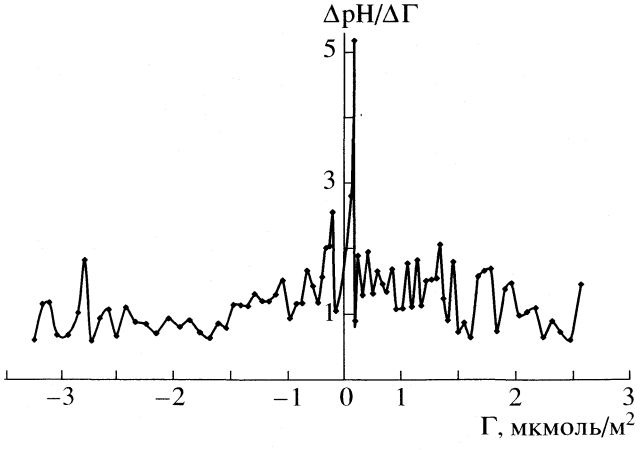


Рис. 2. Дифференциальная ($\Delta pH/\Delta\Gamma = f(\Gamma_{OH^-})$) кривая титрования для α-Al_2O_3.

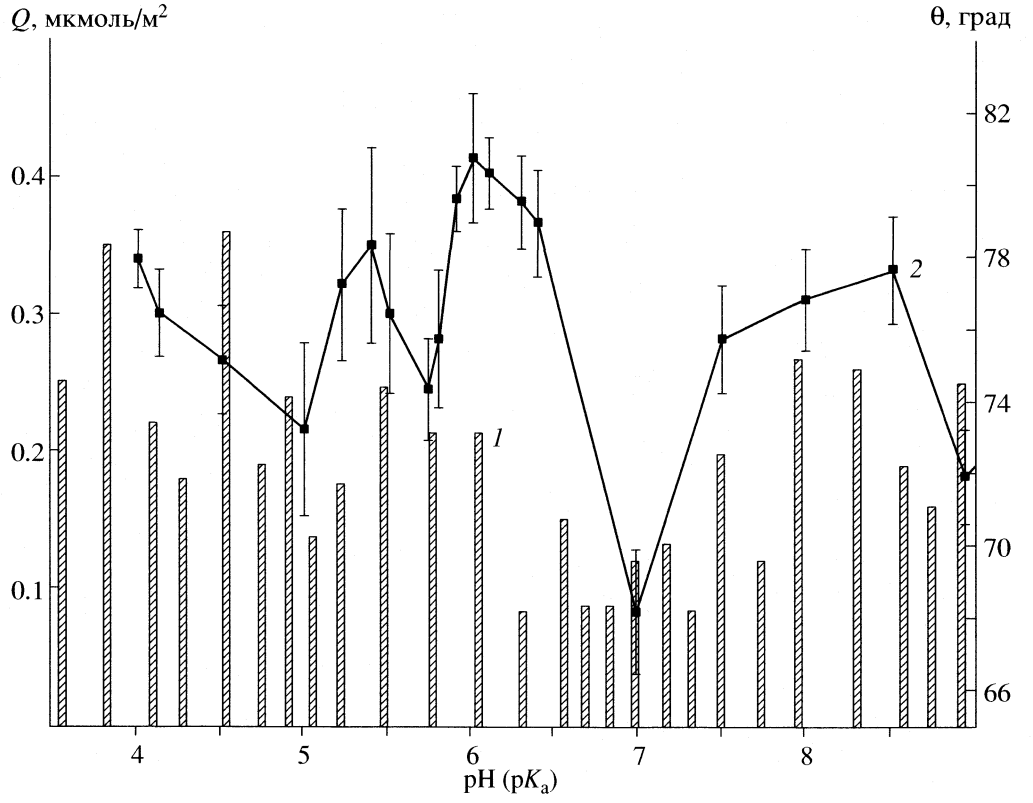


Рис. 3. Зависимости содержания центра Q_i от его pK_a (*1*) и угла смачивания θ от pH на поверхности α-Al_2O_3 (*2*).

pK_a всех обнаруженных данным методом поверхностных групп. По дифференциальной кривой также оценивалось содержание соответствующего вида центров на поверхности Q_i:

$$Q_i = \Gamma_{FTP_{i+1}} - \Gamma_{FTP_i}.$$

По результатам расчетов строился итоговый график зависимости Q_i от pK_a (рис. 3, диаграмма *1*). Видно, что по содержанию на поверхности функциональные центры с различными pK_a можно объединить в четыре основные группы с интервалами pK_a: 3.5–4.3, 4.3–5.1, 5.1–6.7 и 6.7–8.7. На рис. 3 приведен график зависимости угла смачивания θ от pH раствора для α-Al_2O_3, полученной ранее [3] (рис. 3, кривая *2*). Многолетние исследования зависимости углов смачивания от pH раствора показали, что для всех исследованных оксидов (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и др.) эта зависимость имеет спектроподобный характер, причем положение максимумов угла смачивания соответствует pH минимума диссоциации конкретных OH-групп [4]. Все максимумы на представленной зависимости (рис. 3, кривая *2*) имеют сложную форму, что подразумевает существование нескольких типов поверхностных центров, константы диссоциации которых сконцентрированы внутри интервала pH каждого конкретного максимума, которые в целом согласуются с указанными выше интервалами pK_a.

В работах [5, 6] методами ИК-спектроскопии проведено исследование кислотности OH-групп различных модификаций Al_2O_3 (γ-, δ-, θ- и α-Al_2O_3). Обнаружено, что для поверхности изученных модификаций Al_2O_3 проявляются следующие полосы поглощения: 3760–3780 $см^{-1}$, которая может быть отнесена к OH-группам, связанным с катионом алюминия в тетраэдрической координации ($OH–Al^{IV}$) (1); 3795–3800 – OH-группам, связанным с катионом алюминия в октаэдрической координации ($OH–Al^{VI}$) (2); 3730–3735 – мостиковым группам, связанным с двумя катионами Al^{IV} и Al^{VI} (3); 3740–3745 – мостиковым OH-группам, связанным с двумя катионами Al^{VI} (4); 3700–3710 – мостиковым OH-группам, связанным с тремя катионами Al^{VI} (5); 3650–3550 мостиковым OH-группам, связанным с двумя катионами Al^{VI} и одним катионом Al^{IV} (6). По данным [6] для вышеперечисленных OH-групп имеется тенденция к уменьшению кислотности в ряду от (6) к (1). Для высокотемпературных модификаций θ- и α- наиболее характерными являются группы (3), (5) и (6).

Для того чтобы соотнести полученные нами результаты с конкретными типами OH-групп поверхности, необходимы дополнительные исследования. Можно, однако, предположить, что вы-

деленные интервалы pK_a относятся именно к указанным трем типам мостиковых групп.

Все вышесказанное позволяет сделать вывод, что предложенная модификация обработки данных потенциометрического титрования, так же как и метод измерения зависимости углов смачивания от pH, могут использоваться наряду с методом ИК-спектроскопии для характеристики кислотно-основных свойств поверхности твердого тела.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ (код проекта № НШ-789.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голиков А.П.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 664.
2. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: 1979. Том 1. С. 453.
3. *Грибанова Е.В., Анциферова Э.А., Бушенкова И.А.* // Вестн. С.-Петерб. ун-та Сер. 4: Физика, химия. 2004. Вып. 4. № 28. С. 113.
4. *Gribanova E.V., Zhukov A.N., Antonyuk I.E. et al.* // Diamond and related materials. 2000. V. 9. № 1. P. 1.
5. *Лыгин В.И., Музыка И.С.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2009.
6. *Лунина Е.В., Лыгин В.И., Музыка И.С., Фионов А.В.* // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 561.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 466–472

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.544.6

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОННОГО ОБМЕНА АЛИФАТИЧЕСКИХ ГИДРАЗИНОВ И АМИНОВ НА СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКАХ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ

© 2007 г. И. А. Родин, А. Д. Смоленков, А. В. Шпак, О. А. Шпигун

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: Shpigun@analyt.chem.msu.ru; Rodin_igor@bk.ru

По результатам изучения ионохроматографического удерживания рассчитаны константы ионного обмена для 16 алифатических аминов и гидразинов на сульфокатионообменниках Диасорб-130-Сульфо и Nucleosil 5 SA. Проведено сравнение селективности удерживания изученных соединений. После хроматографического разделения применено масс-спектрометрическое детектирование. Обсуждены закономерности масс-спектров алифатических аминов и гидразинов. Выбраны оптимальные условия детектирования.

Гидразины и амины – одни из основных загрязнителей, содержание которых перспективно определять методом ионной хроматографии. Данный метод не требует дериватизации аналитов, сокращается трудоемкость и время анализа. Более того, при использовании ионной хроматографии возможно одновременное определение органических веществ разных классов, затрудненное при использовании дериватизации в связи с отсутствием универсальных дериватизующих реагентов.

Для детектирования компонентов разных классов особое преимущество имеет масс-спектрометрический метод. Помимо высокой чувствительности он является универсальным, т.е. применим к любым объектам, и в то же время в режиме сканирования по выделенным ионам регистрируемые соединения можно ограничить только определенным кругом соединений.

Ранее вариант масс-спектрометрического детектирования не был описан в литературе для детектирования гидразинов и короткоцепочечных алифатических аминов. Важным условием использования масс-спектрометрического детектирования при определении структурных изомеров является селективное разделение их на хроматографической колонке. Селективность разделения в ионообменной хроматографии определяется природой используемого катионообменника. Рекомендациями IUPAC [1] предусмотрено, что характеристикой ионообменников по способности разделять определенные компоненты служат константы ионного обмена. Изучение физико-химических свойств сорбентов позволяет обосновать возможность их применения для разделения конкретных смесей компонентов и прогнозировать пути дальнейшего совершенствования схем анализа.

Изучению поведения органических оснований на катионообменниках, по нашему мнению, не уделяется достаточного внимания. Ранее были изучены константы ионного обмена для аминов на поверхностно-привитых сульфоацилированных катионообменниках на основе стирол-дивинилбензола [2]. Цель данной работы – изучение констант ионного обмена для сульфокатионообменников на основе силикагеля, а также закономерностей масс-спектрометрического детектирования для дальнейшего создания методики ионохроматографического определения гидразинов и аминов с масс-спектрометрическим детектированием.

Метод ионной хроматографии позволяет проводить определение концентрационных и термодинамических констант ионного обмена [3]. Основной параметр, характеризующий селективность ионообменной колонки, – величина константы ионного обмена (коэффициента селективности) для данного соединения. При рассмотрении процесса ионного обмена как гетерогенного химического равновесия

$$\overline{A}^+ + B^+ \Leftrightarrow \overline{B}^+ + A^+$$

константа ионного обмена может быть записана в виде:

$$K_{A/B} = [\overline{B}][A]/[B][\overline{A}], \qquad (1)$$

где $[\overline{B}]$ и $[\overline{A}]$ – равновесные концентрации в фазе ионита ионов A и B соответственно; [B] и [A] – равновесные концентрации ионов в жидкой фазе.

В условиях ионохроматографического анализа ион А представляет собой ион элюента, а В – компонент пробы.

Уравнение (1) можно записать в следующем виде (количество ионов В по сравнению с ионами А мало):

$$K_{A/B} = D_B[A]/[\bar{A}], \quad (2)$$

где D_B – коэффициент распределения для иона В. Емкость колонки (q) определяется суммой равновесных концентраций компонентов в неподвижной фазе:

$$q = [\bar{A}] + [\bar{B}],$$

а равновесная концентрация [А] в подвижной фазе отличается от концентрации элюента на величину концентрации ионов, вытесненных из фазы ионообменника ионами В.

$$[A] = c_A + [\bar{A}].$$

С учетом того, что в условиях равновесной хроматографии степень заполнения колонки компонентами пробы мала, имеем $[B] \ll [\bar{A}]$ и $c_A \gg [\bar{A}]$, и, следовательно, можно принять $[\bar{A}] = q$ и $[A] = c_A$. Тогда уравнение (2) можно записать в следующем виде (количество ионов B^+ по сравнению с анионами A^+ мало):

$$K_{A/B} = D_B c_A/q. \quad (3)$$

Коэффициент распределения связан со временем удерживания формулой:

$$D = k'V_0/V_s. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получим

$$K_{A/B} = k'V_0c_A/V_sq, \quad (5)$$

где k' – коэффициент емкости, q – обменная емкость ионообменника (ммоль/мл), V_s и V_0 – соответственно объемы неподвижной и подвижной фаз, находящиеся в колонке, c_A – концентрация элюента.

С целью дальнейшего упрощения (5) и для перехода к параметрам, получаемым непосредственно из эксперимента, учтем следующее. Произведение объема сорбента в колонке на емкость ионообменника V_sq представляет собой количество функциональных групп в фазе сорбента (Q), а произведение V_0k' численно равно исправленному объему выхода компонента V_r'; $k' = V_r'/V_0$. С другой стороны, $V_r' = Ft_r'$, где t_r' – исправленное время удерживания, F – объемная скорость элюента. Следовательно, можно записать

$$K_{A/B} = t_R' Fc_A/q.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

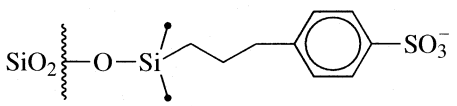
Аппаратура. Исследования проводили при использовании ВЭЖХ–МС-системы (Shimadzu, Япония), состоящей из ВЭЖХ-насоса LC-10 ADvp, контроллера SCL-10 Avp, дегазатора подвижной фазы DGU-14A, крана-дозатора с объемом петли 20 мкл (Rheodyne, США), а также квадрупольного масс-спектрометрического детектора LCMS-2010A (Shimadzu, Japan), оснащенного двумя источниками ионизации: при распылении в электрическом поле (электроспрей, ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI).

Реагенты и материалы. Для изучения закономерностей ионного обмена азотсодержащих соединений на катионообменных сорбентах использовали колонки Диасорб-130-Сульфо (150 × 2.0 мм), диаметр зерна сорбента 10 мкм (БиоХимМак СТ, Россия) и Nucleosil 5 SA (150 × 2.1 мм), диаметр зерна сорбента 5 мкм (Macherey Nagel, Германия).

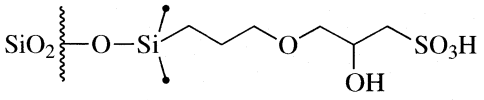
В работе использовали следующие реактивы производства Aldrich (США): гидразин сульфат, метилгидразин, 1,1-диметилгидразин, 1,2-диметилгидразин дигидрохлорид, этилгидразина оксалат, 1,2-диэтилгидразина дигидрохлорид, бутилгидразина оксалат, *трет*-бутилгидразина гидрохлорид, диметиламина гидрохлорид, диэтиламин, пропиламин, бутиламин, гидроксиламин, диэтилгидроксиламин, семикарбазид с содержанием основного компонента не менее 98% (или лучшей степени чистоты, при наличии у производителя), а также водные растворы метиламина (40%-ный), этиламина (70%-ный) и триметиламина (70%-ный). 1,1-Диэтилгидразин синтезировали восстановлением нитрозодиэтиламина по известной методике [4].

Исходные растворы изучаемых азотсодержащих соединений с концентрацией 0.1 М готовили растворением навесок индивидуальных веществ в 0.1 М серной кислоте. Рабочие растворы с концентрацией 5 мМ готовили путем разбавления исходных растворов подвижной фазой в день анализа.

Для приготовления подвижных фаз и подкисления растворов использовали ацетонитрил "ос.ч. для хроматографии" (Panreac, Испания), кислоту серную "ос.ч." (ХимМед, Россия), ацетат аммония "ос.ч." (Roth, Германия), кислоту уксусную "ос.ч." (РеаХим, Россия). В качестве подвижной фазы применяли аммонийно-ацетатный буфер с концентрацией 100 мМ. Скорость потока подвижной фазы составляла 0.2 мл/мин. При получении масс-спектров в варианте химической ионизации при атмосферном давлении в подвижную фазу в качестве ионизирующего реагента вносили добавку 3 об. % ацетонитрила.



(Nucleosil 5 SA)



(Диасорб-130-Сульфо)

Рис. 1. Строение функциональных групп исследованных катионообменников.

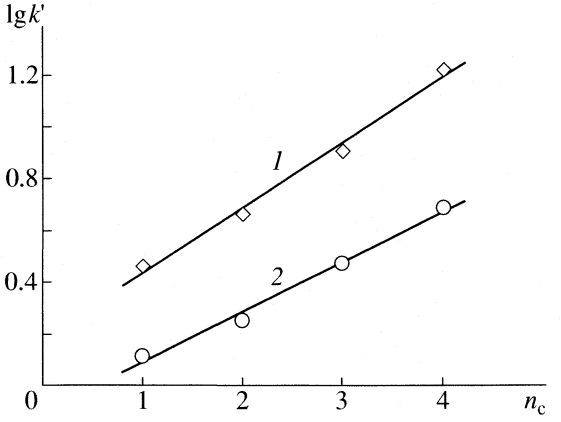


Рис. 2. Зависимости удерживания для гомологического ряда моноалкил-аминов для колонок с сорбентами Nucleosil SA (*1*) и Диасорб-130-Сульфо (*2*).

Масс-спектры изучаемых соединений получали методом прямого ввода индивидуальных растворов в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Для получения масс-спектров с источником ESI использовали следующие параметры масс-спектрометра: напряжение в источнике ионизации 4 кВ, температура системы транспортировки и фокусировки ионов 250°C, скорость подачи азота через иглу небулайзера 1.5 л/мин, скорость отдувки газом-осушителем (азотом) 10 л/мин, интервал регистрируемых значений m/z 25–150.

Для получения масс-спектров с источником APCI после оптимизации выбрали следующие параметры масс-анализатора: температура источника ионизации 450°C, напряжение горения коронного разряда 4.5 кВ, температура системы транспортировки и фокусировки ионов 250°C, скорость подачи азота через иглу небулайзера 2 л/мин, скорость отдувки газом-осушителем (азотом) 4 л/мин, интервал регистрируемых значений m/z 25–150.

Определение ионообменной емкости. Осуществляли перевод ионообменника в аммонийную форму пропусканием через колонку подвижной фазы. Для удаления несвязанного функциональными группами аммония колонку промывали деионированной водой. Далее проводили десорбцию ионов аммония 0.1 М раствором соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 100 мл. Полноту протекания всех стадий контролировали с помощью кондуктометрического детектора. Количество ионов аммония в мерной колбе, равное количеству ионообменных групп в фазе ионообменника (Q, моль на колонку), определяли ионохроматографически.

Таблица 1. Основные экспериментальные параметры изученных колонок

Колонка	t_0, мл	V_0, мл	Q, ммоль	q, ммоль/мл
Nucleosil 5 SA	1.2	0.24	0.28	0.059
Диасорб-130-Сульфо	1.45	0.29	0.18	0.024

Обозначения: t_0 – время выхода неудерживаемого компонента, V_0 – объем подвижной фазы в колонке, Q – количество ионообменных групп, q – емкость ионообменника.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучали сорбенты на основе силикагеля с ковалентно-привитыми сульфогруппами (рис. 1). Выбор сорбентов на основе силикагелевых матриц обусловлен их большей эффективностью по сравнению с полимерными аналогами. Основные параметры хроматографических колонок, измеренные экспериментально, необходимые для расчета констант, приведены в табл. 1. Результаты измерения исправленных времен удерживания для аминов и гидразинов, а также рассчитанные значения констант ионного обмена приведены в табл. 2.

Как следует из полученных данных, оба катионообменника проявляют большую селективность к ионам изученных компонентов по сравнению с ионом аммония, за исключением гидроксиламина на сорбенте Nucleosil. На катионообменнике Диасорб значения констант больше или они сопоставимы с полученными для сорбента Nucleosil. В то же время сорбент Диасорб характеризуется меньшим интервалом изменения констант ионного обмена в отличие от ионообменника Nucleosil, что характеризует сорбент Nucleosil как более селек-

Таблица 2. Исправленные времена удерживания и рассчитанные константы ионного обмена аминов и гидразинов

Исследуемые соединения (B)	Nucleosil 5 SA		Диасорб-130-Сульфо	
	t'_r, мин	$K_{NH_4/B}$	t'_r, мин	$K_{NH_4/B}$
Метиламин	4.9	1.66	2.85	2.38
Этиламин	7	2.37	3.75	3.13
Пропиламин	11.4	3.86	5.75	4.79
Бутиламин	21.1	7.15	8.85	7.38
Диметиламин	9.3	3.15	4.45	3.71
Триметиламин	22.8	7.73	9.35	7.79
Диэтиламин	24.3	8.24	9.95	8.29
Гидразин	3.5	1.19	2.25	1.88
Метилгидразин	4.5	1.53	2.65	2.21
Этилгидразин	6.5	2.20	3.35	2.79
трет-Бутилгидразин	14.4	4.88	6.35	5.29
Бутилгидразин	18.9	6.41	7.85	6.54
1,2-Диметилгидразин	6.7	2.27	3.35	2.79
1,1-Диметилгидразин	8.5	2.88	4.15	3.46
1,2-Диэтилгидразин	14.8	5.02	7.45	5.21
1,1-Диэтилгидразин	22	7.46	6.25	6.21
Гидроксиламин	2.9	0.98	1.95	1.63
Диэтилгидроксиламин	16.8	5.69	7.05	5.88
Семикарбазид	1.6	–	1.05	–

тивный. Сочетание большей селективности и лучшей эффективности вследствие меньшего размера зерна обеспечивает более полное разделение компонентов на колонке, заполненной Nucleosil.

Исследование закономерностей ионного обмена для аминов на изучаемых сорбентах не противоречит литературным данным: селективность сорбента возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле амина. Более того, выполняется линейная зависимость $\lg k' = a + n_C b$ (рис. 2) для гомологического ряда метил-, этил-, пропил-, бутиламинов для обеих колонок, что подтверждает отсутствие вклада возможных неионообменных взаимодействий при возрастании числа атомов углерода в молекуле амина.

Селективность удерживания гидразинов совпадает с известными закономерностями удерживания органических ионов, возрастая с увеличением числа атомов углерода в цепи алкильных за-

Таблица 3. Константы ионного обмена гидразин/амин на колонках Nucleosil 5 SA (I) и Диасорб-130-Сульфо (II)

Гомологическая пара	I	II
Метилгидразин/метиламин	1.09	1.08
Этилгидразин/этиламин	1.08	1.12
Бутилгидразин/бутиламин	1.12	1.10
1,1-Диметилгидразин/диметиламин	1.09	1.07
1,1-Диэтилгидразин/диэтиламин	1.10	1.09
1,2-Диметилгидразин/диметиламин	1.39	1.33
1,2-Диэтилгидразин/диэтиламин	1.64	1.59
1,2-Диметилгидразин/метиламин	0.73	0.86
1,2-Диэтилгидразин/этиламин	0.47	0.60

Таблица 4. Относительные интенсивности пиков (*I*) в масс-спектрах, полученных с источником ионизации в электроспрее (ESI)

№	Соединение	MH^+	$[MH \cdot H_2O]^+$	
		m/z	*m/z*	*I*, %
1	$MeNH_2$	32	50	5
2	$EtNH_2$	46	64	4
3	$PrNH_2$	60	78	4
4	$BuNH_2$	74	92	7
5	Me_2NH	46	64	3
6	Me_3N	60	–	–
7	Et_2NH	74	92	3
8	NH_2OH	34	–	–
9	Et_2NOH	90	108	7
10	$NH_2CONHNH$	76	95	5
11	N_2H_4	33	51	9
12	MeN_2H_3	47	65	9
13	EtN_2H_3	61	79	10
14	$Me_2N_2H_2$	61	79	10
15	$(MeNH)_2$	61	79	19
16	$Et_2N_2H_2$	89	107	12
17	$(EtNH)_2$	89	107	17
18	BuN_2H_3	89	107	12
19	*t*-BuN_2H_2	89	107	12

Примечание. Интенсивности пиков ионов MH^+ приняты за 100%. В масс-спектре триметиламина присутствует пик с *m/z* = = 44 (Me_2N^+) с интенсивностью 9%. В масс-спектре *трет*-бутилгидразина присутствуют пики с *m/z* = 33 ($N_2H_5^+$) с интенсивностью 11 % и *m/z* = 57 ($C_4H_9^+$) с интенсивностью 6%.

местителей и числа заместителей в молекуле. Также установлено, что двузамещенные симметричные гидразины удерживаются слабее, чем несимметричные. При сравнении удерживания на изученных сорбентах этил- и бутилгидразинов относительно дизамещенных метил- и этилгидразинов соответственно видно, что этилгидразин удерживается слабее, чем 1,1- и 1,2-диметилгидразины. Для бутилгидразина, растворимость которого в воде уже ограничена, начинает значительно влиять нарушение структуры воды, что приводит к более сильному его удерживанию по сравнению с диэтилгидразинами.

Сравнение удерживания гидразинов (Г) и соответствующих им аналогов аминов (А) показало, что гидразины удерживаются слабее. В то же время снижение времени удерживания для дизамещенных метил- и этилгидразинов не столь велико, чтобы опередить гомологичный амин с меньшим количеством заместителей – метиламин и этиламин соответственно. Этилгидразин также удерживается слабее этиламина, но сильнее метиламина. Аналогичная картина наблюдается и для бутилгидразина, который удерживается между пропил- и бутиламинами.

Значения констант ионного обмена $K_{Г/A}$, рассчитанные по формуле:

$$K_{Г/A} = K_{NH_4/A}/K_{NH_4/Г},$$

больше 1 (табл. 3). Отметим, что для всех пар монозамещенный гидразин–моноалкиламин и дизамещенный несимметричный гидразин–диалкиламин на обеих колонках значения констант ионного обмена практически совпадают, в отличие от поведения дизамещенных симметричных гидразинов. По-видимому, неравноценность атомов азота в молекуле несимметричных гидразинов приводит к взаимодействию с функциональной группой по более основному замещенному атому азота, а NH_2-группа может рассматриваться как дополнительный заместитель, обеспечивающий некоторое снижение электронной плотности у вторичного атома азота по сравнению с молекулой амина.

Константы ионного обмена 1,2-диметилгидразин–диметиламин близки на двух колонках, в отличие от констант обмена 1,2-диметилгидразин–метиламин. Ситуация аналогична и для обмена 1,2-диэтилгидразин–диэтиламин и 1,2-диэтилгидразин–этиламин соответственно. Наличие двух алкильных групп в молекулах симметричных гидразинов, даже если одна из них не находится непосредственно у протонированного азота, обусловливает бóльшую схожесть в удерживании с двухзамещенным амином, а не с однозамещенным.

Таким образом, можно полагать, что селективность взаимодействия в большей степени определяется наличием алкильных заместителей в молекулах аминов и гидразинов, в то время как присутствие полярных групп оказывает существенно меньшее влияние.

Ионизация при атмосферном давлении (API) относится к мягким методам ионизации. Для сопряжения жидкостного хроматографа и масс-спектрометра чаще всего применяются химическая

ионизация при атмосферном давлении (APCI) и электрораспылительная ионизация (ESI).

В отличие от ставшего уже традиционным варианта ионизации электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ (стандартного варианта ионизации для газовой хроматомасс-спектрометрии), где наблюдается значительная фрагментации ионизируемого соединения и почти всегда отсутствует образование аддуктов ионов, ионизация при атмосферном давлении практически всегда приводит к образованию протонированых молекулярных ионов, аддуктов молекулярных ионов с компонентами подвижной фазы и не приводит к образованию фрагментных ионов.

В масс-спектрах, полученных при ионизации ESI, для всех соединений регистрировались интенсивные пики протонированных молекулярных ионов (табл. 4). Абсолютная интенсивность пика молекулярного иона резко увеличивается с ростом общего числа атомов углерода в молекуле (рис. 3а). Также было установлено, что характеристичными для всех изученных соединений (кроме гидроксиламина) оказались аддукты протонированного молекулярного иона с водой. Наиболее интенсивны пики аддуктов с водой в масс-спектрах соединений гидразинового ряда, причем интенсивность аддуктных ионов для гидразинов растет с увеличением молекулярной массы гидразина. Для изомерных 1,1- и 1,2-замещенных гидразинов интенсивность аддуктного пика выше для 1,2-замещенных изомеров. В ряду аминов относительные интенсивности аддуктных пиков не превышают 10%, мало зависят от молекулярной массы и уменьшаются при переходе от первичных аминов к вторичным. В масс-спектре триметиламина пик аддукта с водой отсутствует.

Фрагментные ионы были зарегистрированы только в масс-спектрах *трет*-бутилгидразина и триметиламина. В молекуле *трет*-бутилгидразина происходит отрыв стабильного *трет*-бутильного радикала, что доказывается регистрацией в масс-спектре *трет*-бутилгидразина молекулярного иона гидразина и *трет*-бутильного иона. Фрагментация молекулярного иона триметиламина приводит к образованию иона $(CH_3)_2N^+$. В масс-спектрах обоих соединений относительные интенсивности фрагментных ионов не превышают 12 %.

Масс-спектры, полученные с использованием химической ионизации при атмосферном давлении, как и масс-спектры ESI, характеризуются интенсивными пиками протонированных молекулярных ионов. Абсолютная интенсивность пика протонированого молекулярного иона, как и в спектрах полученных с источником ионизации ESI, резко увеличивается с ростом числа атомов углерода в молекуле соединения (табл. 5). В отличие от ионизации в электроспрее, в случае изомерных соединений абсолютная интенсивность пика протонированого молекулярного иона выше для менее разветвленных изомеров (ряд гидразинов) или менее замещенных аминов (рис. 3б).

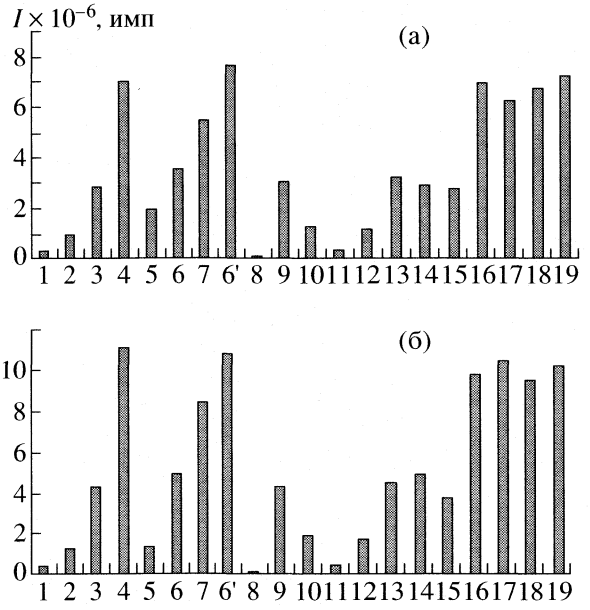


Рис. 3. Интенсивности пиков молекулярных ионов в масс-спектрах азотсодержащих соединений (*6'* – Et_3N, *1–19* – см. табл. 4), полученных с использованием электрораспылительной ионизации (а) и химической ионизации (б) при атмосферном давлении.

Поскольку ионизация в случае использования APCI достигается за счет протонированных органических компонентов подвижной фазы, для получения хороших выходов по ионизации необходимо введение в состав подвижной фазы нескольких процентов органического растворителя, например ацетонитрила. В масс-спектрах большинства соединений обнаружены интенсивные пики, соответствующие аддуктам ацетонитрила с молекулярными ионами. Пики, отвечающие образованию аддуктов с водой, в масс-спектрах обладают крайне низкой интенсивностью. Относительные интенсивности пиков, соответствующих аддуктам ацетонитрила и протонированных молекулярных ионов, заметно выше, чем относительные интенсивности аддуктов протонированых молекулярных ионов с водой при ионизации в электроспрее. В ряду первичных аминов относительная интенсивноть пиков аддуктных ионов резко падает при увеличении числа атомов углерода в молекуле. Для вторичных аминов и триметиламина интенсивность аддуктных пиков низка. В ряду гидразинов, для гидразина и метилгидразина интенсивности пиков аддуктных ионов в масс-спектре превосходят интенсивности протонированных молекулярных ионов, при увеличении числа атомов углерода в молекуле относительные интенсивности пиков ад-

Таблица 5. Относительные интенсивности пиков (*I*) в масс-спектрах, полученных с источником химической ионизации при атмосферном давлении (APCI)

Соединение	MH^+	$[MH \cdot ACN]^+$	
	m/z	*m/z*	*I*, %
1	32	73	92
2	46	87	16
3	60	101	11
4	74	115	7
5	46	87	10
6	60	101	2
7	74	92	3
8	34	–	–
9	90	–	–
10	76	117	6
11	33	74	670
12	47	88	135
13	61	102	27
14	61	102	19
15	61	102	4
16	89	130	7
17	89	–	–
18	89	130	20
19	89	130	16

Примечание. Номера соединений см. в табл. 4, ACN – ацетонитрил. Интенсивности пиков ионов MH^+ приняты за 100 %. В случае гидразина и метилгидразина интенсивности пиков ионов $[MH \cdot ACN]^+$ выше интенсивностей пиков MH^+. В масс-спектре триметиламина присутствует пик с $m/z = 44$ (Me_2N^+) с интенсивностью 9 %. В масс-спектре диэтилгидроксиламина присутствует пик с $m/z = 72$ (Et_2N^+) с интенсивностью 40%.

дуктных ионов уменьшаются, для 1,1-замещенных гидразинов относительные интенсивности аддуктных ионов гораздо выше, чем для 1,2-замещенных изомеров.

Фрагментации молекулярных ионов для большинства исследованных соединений в условиях эксперимента не происходит, однако в масс-спектрах триметиламина и диэтилгидроксиламина присутствуют пики осколочных ионов. Интересным является факт разрыва связи N–O в диэтилгидроксиламине в условиях химической ионизации при атмосферном давлении, поскольку в условиях ионизации в электроспрее данное соединение не подвергается заметной фрагментации.

Таким образом, электрораспылительная ионизация и химическая ионизация при атмосферном давлении позволяют получать масс-спектры, содержащие интенсивные пики молекулярных ионов для всех изученных нами соединений. Закономерности ионизации в обоих случаях крайне близки – доминирующим процессом, происходящим с молекулярным ионом, является формирование аддуктов с компонентами подвижной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith R.M., Marton A.* // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. P. 1475.
2. *Чернова М.В., Шашнина Г.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 1. С. 27.
3. *Haldna U.* // J. Chromatogr. 1992. V. 604. P. 282.
4. *Хатт Х.* Синтезы органических препаратов. Сб. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 199.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 473–476

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.54

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОСТАТОЧНЫХ СИЛАНОЛЬНЫХ ГРУПП НА СУММАРНОЕ УДЕРЖИВАНИЕ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет

E-mail: deyneka@belgtts.ru

Показано, что при сопоставлении стационарных фаз в условиях обращенно-фазовой хроматографии анализ удерживания гомологов, построенных на некоторой основе, при одном составе подвижных фаз эквивалентен анализу удерживания неполярного соединения в нескольких составах подвижных фаз. Тангенс угла наклона соответствующих прямолинейных зависимостей может быть использован в качестве соотношения гидрофобностей исследуемых колонок (стационарных фаз). Для анализа полярных взаимодействий между сорбатом и стационарной фазой лучше исследовать удерживание полярного вещества в нескольких (можно и в двух) составах подвижных фаз. Степень смещения прямолинейных зависимостей (в сравнении с линиями для неполярных веществ) может быть использована в качестве меры различия влияния остаточных силанольных групп на суммарное удерживание.

Необходимость стандартизации сорбентов для обращенно-фазовой хроматографии обусловлена наиболее частым использованием именно этого варианта ВЭЖХ в практике хроматографического анализа в химии, биологии, фармацевтике, медицине и т.д. Одна из важнейших причин заметного различия в свойствах обращенных фаз – влияние на удерживание остаточных силанольных групп. К настоящему времени предложены различные методы сопоставления влияния остаточных силанольных групп на суммарное удерживание в обращенно-фазовой хроматографии (см. обзоры [1, 2]), но большая часть результатов, полученных этими методами, имеет качественный характер. В последние годы предложено несколько различных методов, предназначенных для решения "глобальной" задачи определения характеристик и стационарных фаз и сорбатов, например, с использованием идей "линейной взаимосвязи энергий сольватации", LSER, метода главных компонент и др. (см. обзор [3]), но каждый из этих методов требует отдельного рассмотрения.

В настоящей работе предложено экспериментальное обоснование простого и наглядного метода сопоставления обращенно-фазовых сорбентов, включающего оценку влияния остаточных силанольных групп на суммарное удерживание в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хроматографическую систему, составленную из насоса Altex 100A, УФ-детектора LDC (США) Spectromonitor D, крана-дозатора Rheodyne 7125 с петлей 20 мкл. Для записи и обработки хроматограмм использовали ПС "Мультихром 1.5". Хроматографические колонки: размер 150 × 4 мм, заполненные сорбентами Диасфер-110-С18 (№ 1 – с эндкеппингом) и Диасфер-110-С18NT (№ 2 – без эндкеппинга), 5 мкм ("БиоХимМак", Москва).

Для приготовления подвижных фаз использовали ацетонитрил, "ос. ч." УФ-205 (ООО "ХромРесурс"), остальные использованные реактивы марки "ч." и "х. ч.". Скорость подачи подвижной фазы 1 мл/мин. Все эксперименты выполняли при комнатной температуре. "Мертвое время" определяли по удерживанию урацила. Параметры удерживания рассчитывали как среднее арифметическое значение результатов двух параллельных наблюдений; расхождение между параллельными значениями логарифмов факторов удерживания всех веществ не превышало 0.002.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фактор удерживания $k(i)$ сорбата i в общем случае определяется термодинамической константой распределения вещества $K_{th}(i)$ между неподвижной (sp) и подвижной (mp) фазами и мольным соотношением колонки (соотношением числа молей веществ стационарной и мобильной фаз [4]):

$$\lg k(i, \mathrm{A}) = \lg K_{th}(i, \mathrm{A}) + \lg \frac{N(sp, \mathrm{A})}{N(mp, \mathrm{A})}. \qquad (1)$$

По известному методу сопоставления свойств стационарных фаз [5] исследуют корреляцию между логарифмами факторов удерживания не-

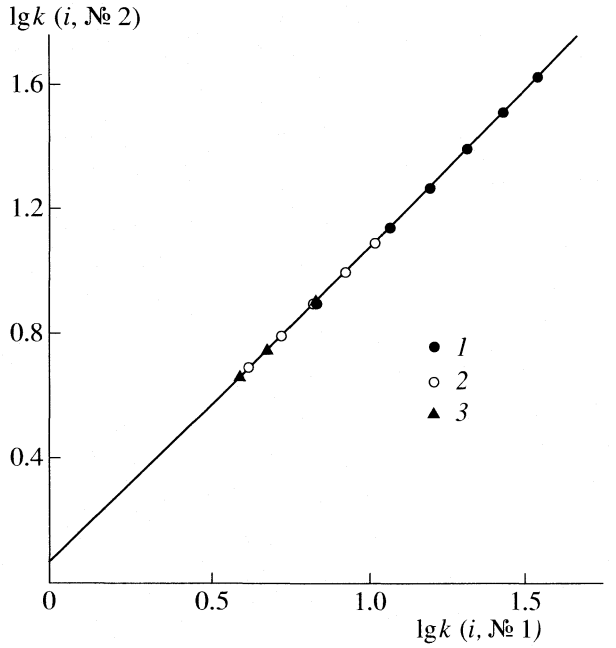


Рис. 1. Сопоставление удерживания сорбатов на колонках Диасфер № 1 и № 2; *1* – NO_2-производные, *2* – NH_2-производные, *3* – этилбензол.

которого набора сорбатов, полученных с использованием одного и того же состава подвижной фазы [5–7]. Основная идея метода состоит в том, что если уравнение (1) справедливо для удерживания веществ на некоторой стационарной фазе (А), то для другой стационарной фазы (В) можно предположить масштабирование (с коэффициентом α) термодинамических констант:

$$\lg k(i, \mathrm{B}) = \lg K_{th}(i, \mathrm{B}) + \lg\frac{N(sp, \mathrm{B})}{N(mp, \mathrm{B})} = \\ = \alpha\lg K_{th}(i, \mathrm{A}) + \lg\frac{N(sp, \mathrm{B})}{N(mp, \mathrm{B})}. \quad (2)$$

В таком случае тангенс угла наклона на графике lg$k$ (i, В) – lg$k$ (i, А) должен соответствовать α. Но небольшая надежность экспериментальных значений тангенса угла наклона, полученная в работе [5], может быть связана с позднее признанной зависимостью параметров удерживания веществ от нескольких различных свойств сорбатов [7]. Следовательно, бессмысленно рассчитывать на существование единственного коэффициента масштабирования (типа α) для всех типов сорбатов. В работе [6] предпринята попытка использования своеобразной итерационной процедуры для вычленения из всего базиса экспериментальных данных некоторых по отклонению от линии, общей для выбранного набора сорбатов. Этот выбор можно было бы оправдать, если бы существовал обоснованный метод выбора сорбатов для определения указанной линии.

Для удерживания гексиловых ($C6NO_2$) и гептиловых ($C7NO_2$) эфиров *n*-нитробензойной кислоты в пяти различных составах подвижных фаз (системы ацетонитрил–вода от 60 до 70 об. % CH_3CN) на двух исследуемых хроматографических колонках были получены линейные зависимости с тангенсами углов наклона, определяемыми с не более чем 2%-ной погрешностью ($P = 0.95$):

$$\lg k(\mathrm{C6NO_2}, \mathrm{B}) = (1.015 \pm 0.018) \times \\ \times \lg k(\mathrm{C6NO_2}, \mathrm{A}) + (0.065 \pm 0.028), \quad (3)$$

$$\lg k(\mathrm{C7NO_2}, \mathrm{B}) = (1.017 \pm 0.020) \times \\ \times \lg k(\mathrm{C7NO_2}, \mathrm{A}) + (0.062 \pm 0.027). \quad (4)$$

Кроме того, обе найденные функциональные зависимости оказались даже более чем статистически неразличимыми. Строго говоря, статистически неотличимы от линий (3) и (4) аналогичные линии для гексилового и гептилового эфиров *n*-аминобензойной кислоты:

$$\lg k(\mathrm{C6NH_2}, \mathrm{B}) = (1.000 \pm 0.043) \times \\ \times \lg k(\mathrm{C6NH_2}, \mathrm{A}) + (0.065 \pm 0.028), \quad (5)$$

$$\lg k(\mathrm{C7NH_2}, \mathrm{B}) = (1.010 \pm 0.033) \times \\ \times \lg k(\mathrm{C7NH_2}, \mathrm{A}) + (0.058 \pm 0.028). \quad (6)$$

Более того, точки, полученные для этилбензола, также оказываются на усредненной линии (рис. 1).

Если для двух сопоставляемых стационарных фаз для некоторого сорбата вклады в суммарное удерживание, обусловленные влиянием остаточных силанольных групп (или иными факторами), окажутся различными, то соответствующие точки на исследуемом графике будут в общем случае смещены относительно линии, связанной с чисто гидрофобным удерживанием.

Совпадение уравнений зависимости удерживания нитро- и аминопроизводных на обеих исследованных в настоящей работе стационарных фазах свидетельствует о примерном равенстве вкладов всех типов взаимодействий сорбатов с обеими стационарными фазами, т.е. обе исследованные фазы близки к химической эквивалентности, по крайней мере, по отношению к веществам, использованным при сопоставлении свойств стационарных фаз. Единственное существенное отличие состоит в мольных отношениях, которые в полном соответствии с логикой больше для колонки с эндкеппингом.

Линейность исследованных соотношений позволяет упростить сопоставление исследуемых фаз, изучая удерживание сорбатов в двух различных составах подвижных фаз на каждой из колонок. Например, для двух стационарных фаз HP Zorbax C18 [7], различавшихся плотностью привитых органических радикалов (2.08 и 1.79 мкмоль/м^2

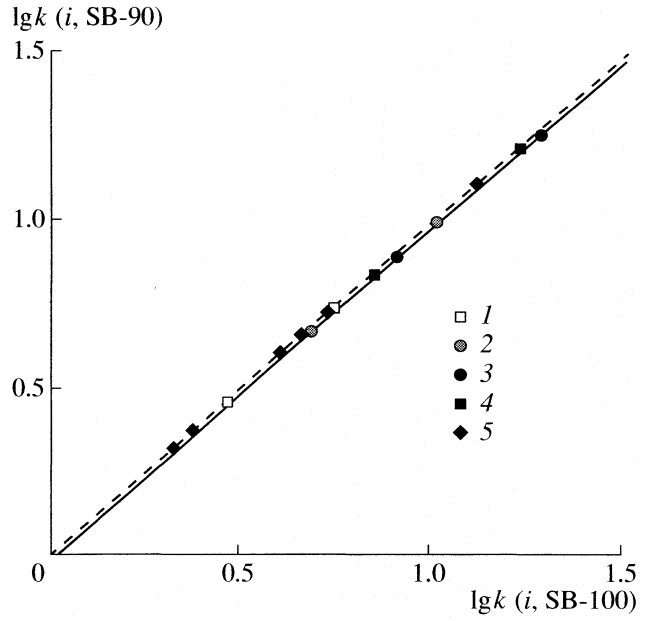


Рис. 2. Сопоставление удерживания сорбатов на фазах SB-100 и SB-90 [7]. Подвижная фаза 50 об. % CH_3CN – водный буфер, pH 2.80; *1* – бензол, *2* – толуол, *3* – *n*-ксилол, *4* – нафталин, *5* – полярные соединения.

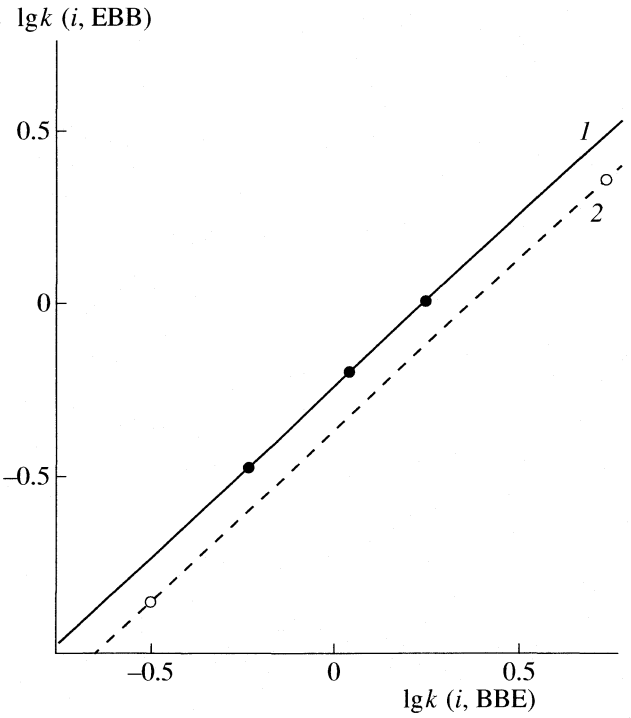


Рис. 3. Сопоставление удерживания сорбатов на двух стационарных фазах [8]; *1* – алкилбензолы, *2* – бензол и антрацен.

для фаз SB-100 и SB-90), тангенс угла наклона прямой по удерживанию толуола и *n*-ксилола равен 0.985 (рис. 2), что характеризует соотношение гидрофобностей исследованных колонок. Для объединенного базиса факторов удерживания веществ, содержащих полярные группы (нитробензола, метилбензоата и бензофенона), получена прямая линия с практически тем же тангенсом угла наклона 0.987 (т.е. с той же гидрофобностью), смещенная вверх на ~0.015 логарифмических единиц. Следовательно, соотношение гидрофобности стационарных фаз остается тем же и для веществ, для которых вклад в суммарное удерживание полярных взаимодействий ощутим и постоянен в использованном диапазоне составов подвижных фаз.

В ряде случаев возможен анализ и при наличии данных, полученных для одного состава подвижной фазы, если среди сорбатов имеются гомологи. Например, в работе [8] с применением различных технологий синтеза были получены обращенно-фазовые сорбенты BBE и EBB с плотностью прививки алкильных групп 3.16 и 2.26 мкмоль/м^2 соответственно. Авторы [8] на основе бóльших значений факторов удерживания ряда ароматических соединений при удерживании на BBE-фазе пришли к выводу о ее большей гидрофобности по сравнению с фазой EBB. Однако в предлагаемых в настоящей работе координатах для ряда гомологов толуол–этилбензол–изопропилбензол получена прямолинейная зависимость с единичным тангенсом угла наклона (рис. 3), т.е. обе фазы *химически эквивалентны* по отношению к толуолу, этилбензолу и изопропилбензолу (единственное различие – неодинаковое мольное соотношение исследованных колонок, т.е. стационарных фаз). Тогда можно усомниться в правильности оценки *гидрофобности* (как *интенсивного* свойства) по суммарному удерживанию сорбатов.

Впрочем, по бензолу и антрацену фазы оказываются химически неэквивалентными. То, что бензол (и антрацен) выпадает из ряда рассмотренных производных, неудивительно: на рис. 2 точки для бензола (и нафталина) лежат между обеими линиями. Необычен и, возможно, стоит дальнейшего изучения тот факт, что на линии с единичным тангенсом угла наклона, проходящей через точку для бензола, оказывается и точка для антрацена (рис. 3): удерживание этого вещества используется для отличия мономерных фаз от полимерных. Такого большого различия свойств не обнаруживается ни в одном из случаев сопоставления 10 различных стационарных фаз по удерживанию алкилбензолов (от толуола до бутилбензола), бензола и нафталина [6] – точки для двух последних соединений во всех случаях в непосредственной близости от прямой линии, построенной по точкам для алкилбензолов, т.е. среди фаз, исследованных в работах [6, 7], нет полимерных.

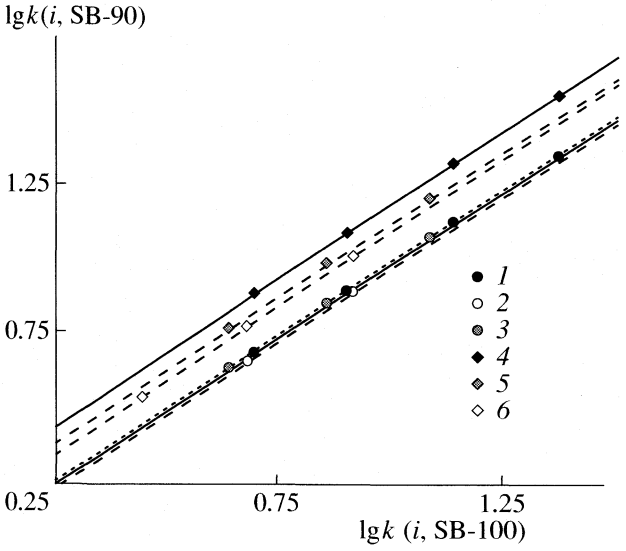


Рис. 4. Сопоставление удерживания сорбатов на фазах SB-100 и SB-90 [6]. Подвижная фаза 50 об. % CH_3CN – водный буфер, pH 2.80; *1–4* – АВ – алкилбензолы (от толуола до бутилбензола), *2*, *5* – АА – *n*-алкиланилины (пентил- – гептилпроизводные), *3*, *6* – АВА – *n*-алкилбензойные кислоты (бутил- – гексилпроизводные).

Наиболее чувствительны к остаточным силанольным группам соединения, содержащие аминогруппы, используемые во всех известных соответствующих тестах. В таком случае можно воспользоваться параметрами удерживания алкилбензолов и *n*-алкиланилинов в одном составе подвижных фаз из работы [6]. Из данных рис. 4 следует, что гидрофобность стационарной фазы SB-90 составляет 0.976 (тангенс угла наклона по гомологам бензола) от гидрофобности фазы SB-100, 0.979 – по гомологам *n*-алкиланилинов и 0.975 – по *n*-алкилбензойным кислотам. Все полученные данные прекрасно согласованы между собой и менее чем на 1% отличаются от сравнительной характеристики этих же фаз, полученной выше другим методом. Но вновь неожиданность – если гомологи *n*-алкилбензойных кислот удерживаются сильнее на фазе SB-90, то для гомологов *n*-алкиланилинов получено уменьшение (!) силанольной активности. Отметим, что, например, по сравнению с фазой Intersil (GL Intersil-ODS-3) обе фазы SB-90 и SB-100 проявляют существенно более высокую активность силанольных групп.

Таким образом, исследование свойств стационарных фаз может быть проведено сопоставлением логарифмов факторов удерживания сорбатов в нескольких составах подвижных фаз, которое эквивалентно анализу удерживания гомологов в одном составе подвижной фазы.

Автор выражает благодарность В.В. Лунину за полезные советы при постановке работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Claessens H.A., van Straten M.A., Cramers C.A. et al.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 826. P. 135.
2. *Rogers S.D., Dorsey J.G.* // Ibid. 2000. V. 892. P. 57.
3. *Lopez L.A., Rutan S.C.* // Ibid. 2002. V. 965. P. 301.
4. *Дейнека В.И.* // Журн. физ. химии. В печати.
5. *Melander W., Stoveken J., Horvath C.* // J. Chromatogr. 1980. V. 199. P. 35.
6. *Wilson N.S., Nelson M.D., Dolan J.W. et al.* // Ibid. 2002. V. 961. P. 171.
7. *Wilson N.S., Nelson M.D., Dolan J.W. et al.* // Ibid. 2002. V. 961. P. 195.
8. *Pesek J.J., Matyska M.T., Yu R.J.* // Ibid. 2002. V. 947. P. 195.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 477–481

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 616.153.922–074

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИПИДОВ В ЖЕЛЧНЫХ КАМНЯХ

© 2007 г. Н. Ю. Третьяков*, А. С. Коростелев*, В. В. Батурин*, А. Л. Коркин**

*ГОУ ВПО "Тюменский государственный университет"

E-mail: ntretyakov@utmn.ru

**ГОУ ВПО "Ханты-Мансийский государственный медицинский институт"

Разработана простая одностадийная методика определения свободного холестерина и насыщенных жирных кислот в желчных камнях, требующая минимальных затрат биологического материала. Использованы методы газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Извлечение липидов из желчных камней проведено при помощи жидкостной и микроволновой экстракции.

Желчнокаменная болезнь – патологический процесс образования камней в желчном пузыре, основу которых составляет холестерин. Определение содержания холестерина не дает диагностической информации о конкретном заболевании, а характеризует общую патологию обмена липидов. Известно много методов определения нейтральных липидов в биологических жидкостях. В последнее время в анализе липидов в целях изучения их состава и свойств разрабатываются новые методы их разделения, идентификации и количественного определения. Обзор методик определения холестерина представлен в работе [1].

Интенсивное развитие биохимии в течение последних двух десятилетий поставило перед аналитиками задачу разработки новых высокоселективных и особо точных методов анализа.

Исследуемый биологический объект – желчные камни (ЖК) – смесь трудноразделимых веществ различной химической природы, основной компонент которой – холестерин с примесями высших жирных кислот, желчных кислот, фосфолипидов, билирубина, белка и т.д. Кроме того, вся проба находится в конденсированном состоянии. В литературе представлен широкий арсенал инструментальных методов определения холестерина в сыворотке и плазме крови – фотометрические [1], флуориметрические [2], электрохимические [1], ферментативные [3], хроматографические [1, 4, 5]. Однако все они требуют проведения дополнительной пробоподготовки.

Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) отличается высокими метрологическими характеристиками. Однако, хотя данный метод рекомендован для клинического определения холестерина в биологических жидкостях (плазма, желчь), пока он не получил широкого распространения [1, 5]. Использование ГЖХ сдерживает как отсутствие приборов в медицинских учреждениях, так и трудоемкость пробоподготовки, предусматривающей экстракционное разделение и дериватизацию липидов [6]. Для превращения ГЖХ в удобный клинический микрометод определения холестерина требуется в первую очередь упростить процедуру подготовки пробы.

Длительное время клинико-диагностическая лабораторная служба обладала большим выбором фотометрических методов определения холестерина в биологических жидкостях человека. В настоящее время наблюдается тенденция совершенствования хроматографических методов (ГЖХ и ВЭЖХ), обладающих высокой чувствительностью, селективностью и точностью определения липидов в биологическом материале. ГЖХ – очень точный количественный метод определения холестерина и стеринов вообще, поскольку он обладает высокой разрешающей способностью при разделении близких по свойствам стеринов и имеет чувствительность, достаточную для их определения при решении большинства аналитических задач, даже при использовании стандартных детекторов [1, 4]. Методом ГЖХ можно раздельно определять как свободный холестерин и его эфиры, так и общий холестерин после щелочного гидролиза эфиров. Как правило, применяют пламенно-ионизационный детектор. Идентификацию соединений проводят с использованием различных веществ в качестве внутреннего стандарта.

В последнее время в анализе липидов в целях изучения их состава и свойств разрабатываются новые методы их разделения, идентификации и количественного определения. Разработка надежной методики определения холестерина и высших жирных кислот в желчных камнях человека – цель настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Желчные камни (12 образцов), извлеченные у пациентов в декабре 2005 г., имели округлую или неправильную форму. Цвет камней изменялся от серебристо-серого до черно-коричневого. В качестве растворителя для экстракции липидов из ЖК использовали хлороформ, стабилизированный этанолом (1%) марки "для хроматоргафии". Для определения суммарного содержания нейтральных липидов в ЖК (по растворимости в хлороформе) растворяли навески камней (от 10 до 120 мг) и по убыли массы определяли количество липидов, перешедших в раствор. В микроаппарате Сокслета проводили растворение липидов раздробленных камней, помещенных в стаканчик из фильтровальной бумаги (пробы № 2–13) горячим (кипящим) хлороформом в течение 45 мин. Окраска растворов менялась от бледно-желтой до желтозеленой.

Хромато-масс-спектрометрические исследования экстрактов камней проводили на хроматографе Agilent 6850 с масс-селективным детектором 5972N в режиме электронной ионизации (70 эВ). Анализ проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS длиной 25 м, внутренним диаметром 0.25 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 25 мкм. Скорость газа-носителя (гелия) – 1 мл/мин. Температура испарителя – 290°C, температура переходной камеры – 230°C, температура квадруполя – 150°C. Температура термостата колонки изменялась по программе: 70 (задержка 1 мин) до 275°C со скоростью 25 K/мин. Общее время анализа составляло 35–40 мин. Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Количественное определение концентрации холестерина и жирных кислот проводили на газовом хроматографе "Кристалл 2000М", с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В качестве внутреннего стандарта использовали метиловые эфиры арахидоновой кислоты (для определения жирных кислот) (СТ-1) и бегеновой кислоты (для определения холестерина) (СТ-2) (реактивы Analytic Standards фирмы PolyScience Corporation). Разделение компонентов проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS. Температура испарителя – 290°C, температура детектора – 300°C. Программируемый режим термостата колонки – 70 (задержка 1 мин) – 265°C (линейная скорость подъема температуры – 25 K/мин). Линейная скорость газа-носителя (азот) – 25 см/с. Применяли вариант ввода пробы с делением потоков. Коэффициент деления составлял 1 : 15.

Для определения относительных градуировочных коэффициентов была приготовлена серия растворов жирных кислот: миристиновой (МК), пальмитиновой (ПК), стеариновой кислот (СК), холестерина и стандартов СТ-1 и СТ-2.

Навески жирных кислот МК (1.75 мг), ПК (1.15 мг), СК (1.20 мг) и 1.60 мг метилового эфира арахидоновой кислоты (СТ-1) растворяли в 1 мл хлороформа. Полученный раствор анализировали и рассчитывали относительные градуировочные коэффициенты (n = 4). Для кислот получили коэффициенты: $K_{МК}$ = 0.907, $K_{ПК}$ = 1.377, $K_{СК}$ = = 2.175 ($K_{СТ\text{-}1}$ = 1).

Для определения концентрации холестерина были приготовлены четыре градуировочных раствора с концентрацией: 0.40, 0.95, 1.40 и 2.10 мг/мл, содержащие одинаковую концентрацию СТ-2 (1.011 мг/мл). Проводя хроматографический анализ раствора, определили относительный градуировочный коэффициент для холестерина ($K_{ХС}$ = = 1.245) как среднее арифметическое четырех измерений. Для стандарта СТ-2 значение $K_{СТ\text{-}2}$ = 1.

Для выделения холестерина из желчных камней использовали метод колоночной хроматографии. Для этого брали навеску камней ~300 мг, растворяли в хлороформе и переносили раствор в колонку, заполненную силикагелем (колонка длиной 25 см, диаметром 1 см, масса сорбента – 10 г, элюент – смесь диэтилового эфира и петролейного эфира в соотношении 20 : 80 (по объему)). Общий объем элюента составил 150 мл. Отбирали фракции по 5 мл. Из объединенных фракций, содержащих холестерин, удаляли растворитель и проводили перекристаллизацию из смеси этанол–гексан. В результате очистки были получены образцы холестерина с содержанием основного компонента 99.8% (метод ГЖХ, процентная нормализация), температура плавления 144–146°C (148.5°C [7]). Угол вращения (1%-ный раствор в диэтиловом эфире) +179.9° (длина волны натрия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение доли растворимой части ЖК. После процедуры растворения и высушивания фильтровальных стаканчиков, определения их массы до и после экстракции, был установлен процент нерастворимого остатка. В табл. 1 представлены экспериментальные данные определения растворимой (липидной) части ЖК № 2–13. В этом и во всех последующих экспериментах проводили холостые опыты (без образцов желчных камней). Как видно из табл. 1, растворимость камней в хлороформе меняется от 1 до 99 %. Низкая растворимость липидов в некоторых образцах ЖК может быть связана с образованием кальциевых солей липидов. Образцы камней № 9, 5, 10 были подвергнуты более глубокому исследованию методами ГХ, ГХ/МС, в этих образцах концентрация липидов составила 5; 15 и 98% соответственно (табл. 1).

Определение качественного состава липидов методами ГХ/МС. Качественную идентифика-

цию компонентов растворимой части желчных камней проводили методом хромато-масс-спектрометрии, по сопоставлению экспериментальных и библиотечных масс-спектров. Анализ спектров показал, что основным компонентом на хроматограммах является холестерин (Holesterol) (время удерживания 14.6 мин). По интенсивности сигналов холестерина в экстрактах желчных камней можно сделать предварительные выводы о его высоком содержании в образцах камней № 2, 6, 7, 8, 10, 11, 12; среднем содержании в ЖК № 3, 5, 13 и очень низком содержании в образцах № 4, 9. Из каждой группы для детального анализа отобрали образцы растворов камней № 9, 5 и 10 (с возрастанием концентрации холестерина и процента растворимой части).

На рис. 1 представлен экспериментальный масс-спектр холестерина, который совпал с его спектром из библиотеки спектров. В экстрактах желчных камней № 9, 5 и 10 кроме холестерина обнаружены жирные кислоты – МК, ПК, СК. Экспериментальные масс-спектры кислот совпали со спектрами библиотеки NIST. В образце № 9 относительные площади пиков всех компонентов одного порядка. На хроматограмме по полному ионному току все пики незначительно превышают аналитические шумы хроматографической системы (масс-детектора). В образцах камней № 5 и 10 относительные площади холестерина в десятки и сотни раз превышают площади пиков других соединений.

Таблица 1. Доля растворимой части желчных камней (δ)

№	m	m'	δ, %
№ 1 (бланк)	0	0	–
№ 2	244.5	240.0	98.2
№ 3	112.5	110.0	97.8
№ 4	107	1	1
№ 5	18.5	16.0	86.7
№ 6	10.6	10.4	98.1
№ 7	121.1	120.9	99.8
№ 8	120.1	112.2	93.4
№ 9	48.8	2.2	4.5
№ 10	32.55	32.15	98.8
№ 11	71.45	64.95	90.1
№ 12	154.1	145.0	94.1
№ 13	19.05	11.1	41.7

Обозначения: m и m' – исходная масса камня и масса камня, перешедшего в раствор, мг.

Следующим этапом работы было определение концентраций жирных кислот и холестерина в желчных камнях.

Количественное определение концентрации холестерина методом ГЖХ. Учитывая, что в экстракте ЖК концентрация холестерина обычно на

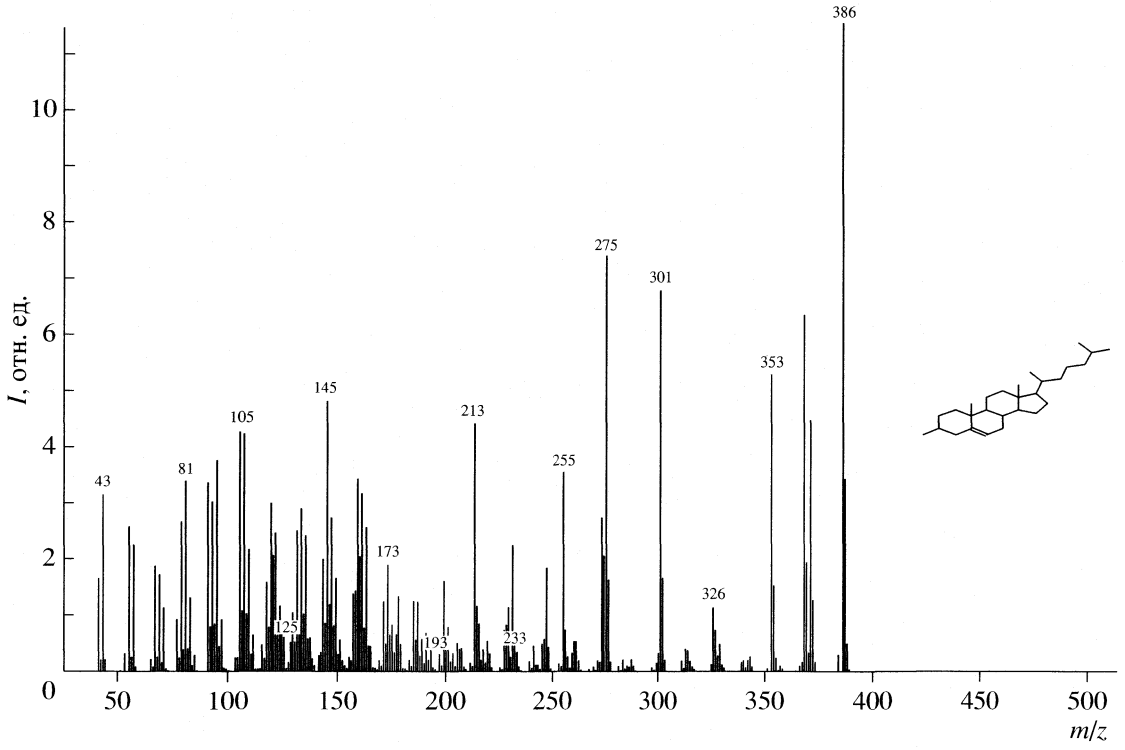


Рис. 1. Экспериментальный масс-спектр холестерина.

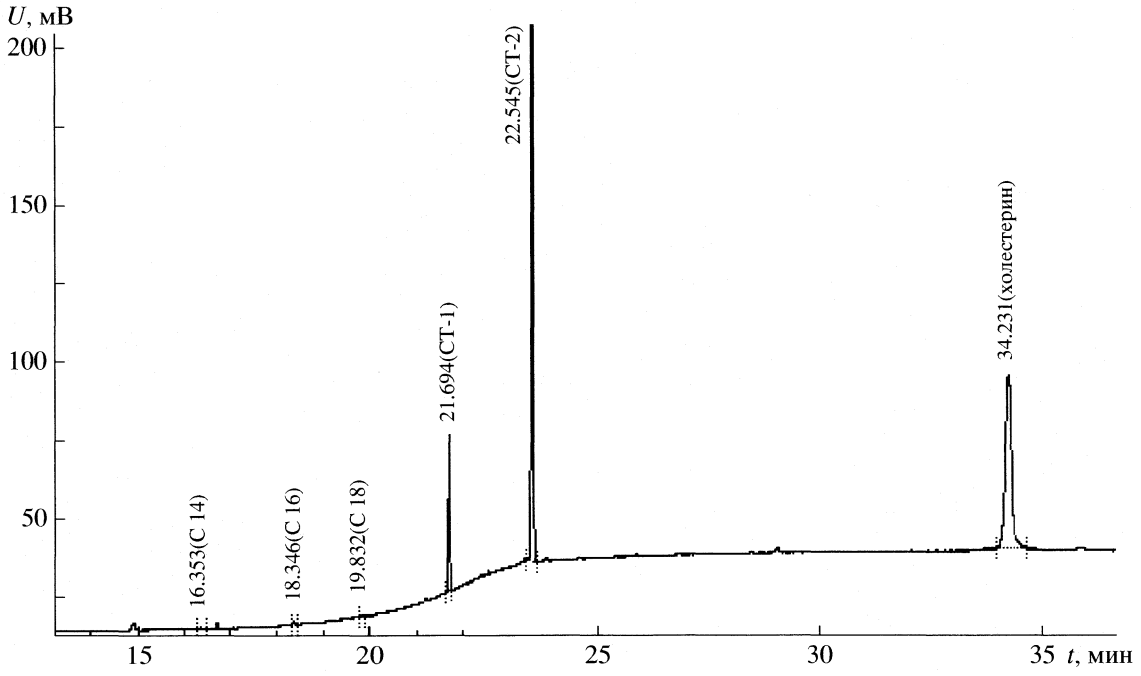


Рис. 2. Хроматограмма экстракта желчного камня № 10, указаны времена удерживания t и в скобках – компонент.

порядок превосходит содержание жирных кислот, подбирали концентрации внутренних стандартов СТ-2 и СТ-1 в отношении 10 : 1. Для определения концентрации жирных кислот и холестерина методом ГЖХ к навескам камней от 0.60 до 2.55 мг добавляли точно по 1 мл рабочего раствора, содержащего стандарты СТ-1 и СТ-2 с концентрацией 0.1 и 1.0 мг/мл. Образцы помещали в ультразвуковую баню на 10 мин. При этом происходило частичное растворение камней и окрашивание экстрактов (цвет изменялся от бледно-желтого до насыщенного желтого). На рис. 2 представлена хроматограмма экстракта ЖК № 10.

Таблица 2. Концентрация холестерина в желчных камнях

№	m	c	c_I	c_{II}
1 (бланк)	0	0	0	0
2	1.15	1.103	95.9	87.3
3	1.25	0.997	79.8	108.2
4	0.90	0.005	0.6	0.0
5	0.95	0.455	47.9	49.1
6	0.95	0.945	99.5	80.4
7	1.20	1.142	95.2	88.0
8	1.10	1.063	96.6	101.1
9	1.15	0.032	2.8	29.9
10	1.10	1.045	95.0	90.9
11	0.60	0.550	91.7	97.4
12	0.70	0.680	97.1	97.0
13	1.20	0.913	76.1	79.4

Обозначения: m – масса камня, мг; c – концентрация холестерина, мг/мл; c_I и c_{II} – концентрация холестерина, определенная методами ГЖХ и фотометрии (Био-тест Лахема ХОЛЕСТЕРИН (CHOL 150)) соответственно, %.

Хроматографический анализ образцов желчных камней позволил определить концентрации жирных кислот и холестерина (в мг/мл). Относительно массы камней, взятых для ГЖХ-анализа, рассчитывали концентрацию жирных кислот и холестерина. В табл. 2 представлены экспериментально полученные величины концентрации холестерина (мас. %) в желчных камнях. В табл. 2 также представлены результаты их определения фотометрическим методом. Значительные расхождения значений концентраций, определенных методами фотометрии и ГЖХ, обусловлены, на наш взгляд, влиянием билирубина на окрашивание растворов. Кроме того, используемый метод фотометрии разработан для определения концентрации холестерина в плазме крови.

В анализируемых образцах желчных камней можно выделить образцы с: низким (<10%) содержанием холестерина (№ 4, 9), со средним (<80%) содержанием (№ 3, 5, 13) и высоким (>90%) содержанием (№ 2, 6, 7, 8, 10, 11, 12).

Концентрация свободных жирных кислот в образцах желчных камней не превышает 2% (табл. 3).

Таблица 3. Концентрация жирных кислот (%) в желчных камнях (m – масса камня)

№	m, мг	МК	ПК	СК	МК + ПК + + СК
1 (бланк)	0	–	–	–	–
2	1.50	0.09	0.23	0.26	0.57
3	1.45	0.13	0.20	0.25	0.58
4	1.05	0.10	0.16	0.24	0.51
5	1.15	0.35	0.57	0.70	1.61
6	1.70	0.42	0.37	0.54	1.33
7	1.35	0.22	0.48	0.59	1.30
8	1.35	0.07	0.16	0.19	0.42
9	1.85	0.08	0.24	0.27	0.59
10	1.20	0.21	0.38	0.46	1.04
11	2.00	0.04	0.14	0.15	0.33
12	1.00	0.08	0.23	0.24	0.54
13	1.60	0.09	0.15	–	0.24

Низкая концентрация жирных кислот обусловлена экстракцией липидов хлороформом без предварительного гидролиза ЖК. Часть кислот может находиться в виде солей. По-видимому, для определения общего содержания жирных кислот методом ГЖХ необходима процедура их перевода в летучие производные.

Таким образом, разработана надежная экспрессная методика определения концентраций жирных кислот и холестерина (без предварительной дериватизации липидов) в желчных камнях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колоскова С.В., Лобачев А.Л., Лобачева И.В.* // Клиническая лабораторная диагностика. 2004. № 1. С. 3–9.
2. *Jameison F., Sanches R.I., Dong L. et al.* // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 1298.
3. *Vaiencia-Gonzales M.J., Diaz-Garcia M.E.* // Ibid. 1994. V. 66. P. 2726.
4. *Богдарин Ю.А.* // Лабораторное дело. 1988. № 8. С. 22.
5. *Резвухин И.А., Березовская Е.В., Шалаурова И.Ю.* // Вопросы медицинской химии. 1994. Т. 40. Вып. 1. С. 56.
6. *Дженнингс В., Pann А.* Подготовка образцов для газохроматографического анализа. Пер. с англ. / М.: Мир, 1986. 166 с.
7. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Элиот, Н. Элиот, К. Джонс. М.: Мир, 1991. 544 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 482–487

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 547.422.22:542.64

ПЕРЕНОС ГЛИКОЛЕЙ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ МА-41 ИЗ ВОДНЫХ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

© 2007 г. М. В. Рожкова, А. Г. Рожкова, Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник

Воронежский государственный университет

E-mail: bev51@mail.ru

В результате изучения молекулярной диффузии гликолей через ионообменную мембрану МА-41 в SO_4^{2-}-форме обнаружено, что с увеличением молярной массы гликолей и концентрации сульфата натрия в разделяемом растворе величины потоков гликолей уменьшаются. На примере этиленгликоля показан нелинейный характер увеличения потока с ростом концентрации этиленгликоля. Наблюдаемое существенное различие величин потоков для неэлектролита и электролита позволило предложить метод их разделения диализом через иононообменную мембрану в форме, исключающей диффузию электролита. Выполнено компьютерное моделирование структуры и ИК-спектров систем этиленгликоль–9 молекул воды и этиленгликоль–9 молекул воды–M^+, где $M^+ = Na^+, K^+$. Показано, что присутствие ионов щелочных металлов (Na^+, K^+) уменьшает энергию активации самодиффузии этиленгликоля по сравнению с ее значением в водно-гликолевом растворе.

Понимание механизма переноса молекул и ионов дает возможность управлять такими процессами, как диализ, электродиализ, электроосмотическое обезвоживание. Изучение молекулярной диффузии неэлектролитов и слабых электролитов через ионообменные мембраны позволяет, в частности, прогнозировать эффективность диализного или электродиализного разделения электролитов и неэлектролитов.

Гликоли относятся к классу предельных двухатомных спиртов, находящих широкое применение (для осушки газов, в производстве антифризов). Для выделения их из сточных вод перспективными могут быть мембранные методы. Как и одноатомные спирты, гликоли в водных растворах могут проявлять свойства слабых электролитов. По данным [1], величина pK_a этиленгликоля (ЭГ) равна 15.1. Однако в отсутствие тока и в средней области pH, например, при диффузионном переносе гликолей через ионообменные мембраны, их кислотные свойства проявиться не могут [2]. Поэтому при изучении диффузии гликоли могут служить моделью неэлектролита, а на примере растворов, содержащих гликоли и минеральные соли, можно изучать совместную диффузию через ионообменные мембраны электролитов и неэлектролитов.

Задача данной работы – изучение молекулярной диффузии гликолей через анионообменную мембрану МА-41 с целью развития представлений о механизме массопереноса неэлектролитов через ионообменные мембраны и для разработки методов разделения электролитов и неэлектролитов на основе диализа с использованием ионообменных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование диализа гликолей через ионообменные мембраны проводили в термостатируемой (250°C) двухсекционной ячейке, одну из секций которой заполняли дистиллированной водой, другую – раствором гликоля соответствующей концентрации. Обе секции разделяла гетерогенная ионообменная мембрана МА-41 в SO_4^{2-}-форме. Она изготовлена способом смешения порошка полиэтилена с порошком высокоосновного анионита АВ-17 (размер частиц ионита 5–60 мкм, содержание в мембране анионита 65%) [3]. Мембрана армирована капроновой тканью, толщина ее в воде в набухшем состоянии составляла 0.05 см. Анионит АВ-17 получен хлорметилированием стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием его триметиламином; ионогенные группы анионита – $N^+(CH_3)_3$.

Растворы в секциях ячейки перемешивали. Контроль за ходом диализа осуществляли путем отбора проб объемом 1 мл из секции, первоначально заполненной водой, через определенные промежутки времени (5, 10, 15, 20 и 30 мин) и определяли в них гликоли путем окисления их дихроматом калия в присутствии концентрированной серной кислоты [4]. Уравнение реакции окисления для ЭГ имеет вид:

$$3HOCH_2CH_2OH + 5K_2Cr_2O_7 + 20H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5K_2SO_4 + 5Cr_2(SO_4)_3 + 29H_2O + 6CO_2.$$

Избыток дихромата оттитровывали иодометрически. В качестве минерального компонента водно-солевых растворов ЭГ использовали сульфат натрия, о переносе которого судили по увеличению концентрации ионов натрия в приемной секции диализатора. Концентрацию ионов натрия в растворе определяли методом фотометрии пламени.

В ходе эксперимента по выяснению влияния молярной массы гликолей на их диффузионный перенос через мембрану МА-41 из 0.1 моль/л растворов гликолей в течение первых 10–15 мин наблюдали линейный рост концентрации гликолей в приемной секции диализатора, что позволило описать их диффузию на начальных участках постоянной величиной плотности потока, рассчитываемой по формуле:

$$J = cV/st,$$

где J – плотность потока, моль/(см^2 с); c – концентрация ЭГ в приемной секции диализатора, моль/л; s – рабочая площадь мембраны, см^2; t – время отбора пробы раствора, с; V – объем секции, л.

Более показательной величиной для оценки диффузионной проницаемости ионообменных мембран к неэлектролитам по сравнению с величинами плотности потоков является интегральный коэффициент проницаемости (P, см^2/с) [5] через мембрану:

$$P = Jl/c_{\text{исх}}, \qquad (1)$$

где l – толщина мембраны, см; $c_{\text{исх}}$ – исходная концентрация гликолей, моль/см^3.

Формула (1) позволяет оценить проницаемость мембран для гликолей в начале процесса ($t \longrightarrow 0$), поскольку величина $c_{\text{исх}}/l$ представляет собой градиент концентрации гликолей в растворе в начальный момент времени. Кроме того, формула учитывает влияние толщины мембраны на перенос неэлектролита.

Зависимости J и P от молярной массы гликолей представлены на рис. 1. Видно, что из трех гомологов – этиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля – анионообменная мембрана наиболее проницаема для ЭГ, а по мере увеличения молярной массы гликолей наблюдается линейное снижение их скорости диффузии через мембрану МА-41.

Влияние молярной массы на диффузию неэлектролитов через ионообменные мембраны было установлено ранее на примере диффузии дикарбоновых кислот [6], одноатомных спиртов [7] и молекул сахаридов [8], т.е. диффузия гликолей в этом смысле не является исключением. Самая большая молярная масса у третьего члена гомологического ряда двухатомных спиртов – триэтиленгликоля (150.17 г/моль). Очевидно, диффузия таких больших молекул через обычные гетерогенные мембраны осложнена стерическими затруднениями.

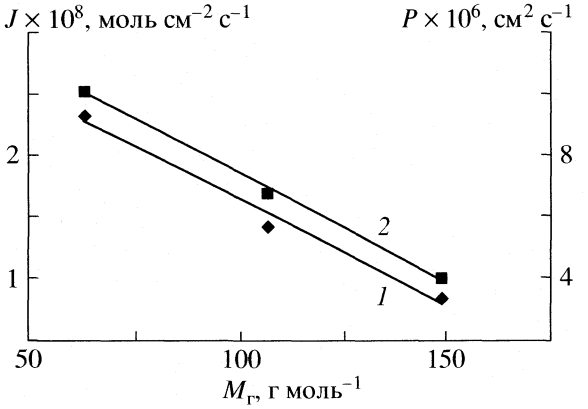


Рис. 1. Зависимости диффузионной плотности потока J (*1*) и интегрального коэффициента проницаемости P (*2*) мембраны МА-41 от молярной массы гликолей (c = 0.1 М).

На примере этиленгликоля изучено влияние концентрации гликолей на их перенос через ионообменные мембраны. В интервале от 0.01 до 0.1 М наблюдается значительный рост плотности потока J, а затем влияние концентрации на величину J ослабевает. В целом при изменении концентрации этиленгликоля в 100 раз (от 0.01 до 1 М) поток увеличивается всего в два с лишним раза. Одновременно интегральный коэффициент проницаемости снижается по мере роста концентрации этиленгликоля.

Незначительный рост плотности потока ЭГ через мембрану МА-41 в области концентрированных растворов объясняется увеличением их вязкости, а также снижением набухаемости ионитного компонента мембраны с ростом концентрации ЭГ в растворах. Поскольку первый закон Фика в таком широком интервале концентраций ЭГ соблюдается только частично (в области разбавленных растворов), для удобства изображения на рис. 2 концентрация ЭГ дана в логарифмических координатах.

При изучении диффузии сахаров через ионообменные мембраны [9] обнаружено существенное влияние добавки минеральной соли на перенос неэлектролита – глюкозы. Результаты экспериментов, представленные в данной работе, подтвердили этот факт. При введении минеральной добавки (соли сульфата натрия) в раствор ЭГ изменяется характер всех зависимостей: вместо линейного роста концентрации ЭГ в приемной секции наблюдается резкое увеличение его содержания в начальный период времени, величина плотности потока гликоля изменяется во времени. При этом небольшие добавки сульфата натрия существенно интенсифицируют перенос ЭГ через ионообменные мембраны. Роль электроли-

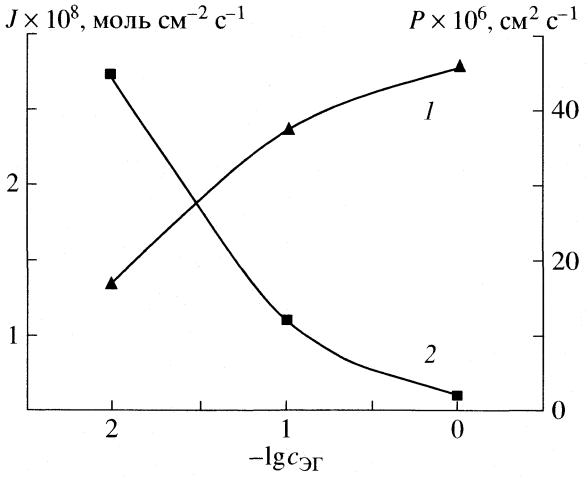


Рис. 2. Влияние концентрации на величины диффузионной плотности потока J (*1*) и интегрального коэффициента проницаемости P (*2*) ЭГ через мембрану МА-41.

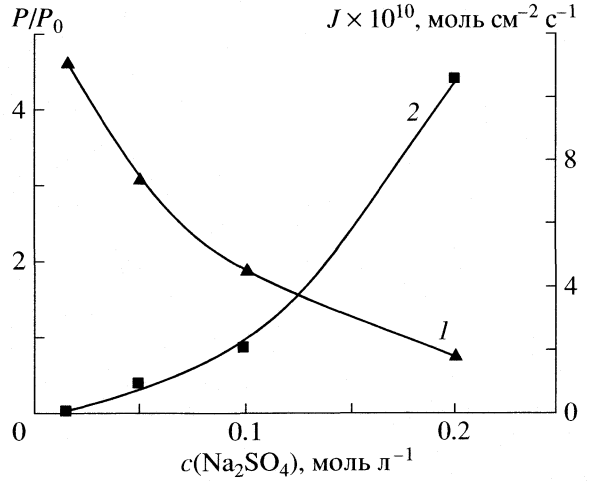


Рис. 3. Зависимости относительного коэффициента проницаемости ЭГ (*1*) и диффузионного потока ионов натрия (*2*) от концентрации сульфата натрия в растворе ЭГ ($c_{ЭГ}$ = 0.1 М).

та заключается в данном случае в том, что он способствует разрыхлению сетки водородных связей между молекулами воды ионитного компонента мембраны, облегчая доступ в нее молекул ЭГ, а также в снижении энергии активации процесса переноса ЭГ через мембрану. В более концентрированных ($c > 0.1$ М) по сульфату натрия растворах ЭГ, напротив, наблюдается снижение переноса ЭГ через мембрану, происходящее вследствие роста доннановской сорбции электролита и уменьшения набухаемости мембран.

Для начальных участков кинетических кривых рассчитали относительные коэффициенты проницаемости ЭГ из растворов с добавками сульфата натрия по отношению к переносу ЭГ из раствора без добавок (рис. 3). Видно, что в основном величина $P/P_0 > 1$, т.е. ЭГ быстрее переносится из раствора, содержащего минеральные ионы (при их концентрации менее 0.2 моль/л), по сравнению с раствором ЭГ. Для объяснения этого явления выполнено компьютерное моделирование структуры репрезентативного фрагмента водно-гликолевого и водно-солевого раствора ЭГ. Указанное явление в большинстве случаев не учитывается, когда речь идет о диффузионном переносе неэлектролита, подвергаемого обессоливанию электродиализом. Зачастую о переносе неэлектролита судят на основании изучения диффузии из его растворов, не содержащих минеральные примеси. При этом, естественно, роль диффузионного транспорта в оценке потерь неэлектролита при электродиализе его растворов существенно занижается.

На рис. 3 показана также зависимость диффузионного потока иона натрия через мембрану МК-41 из водно-солевого раствора этиленгликоля. С ростом концентрации соли перенос коиона через анионитовую мембрану возрастает по экспоненте за счет доннановской сорбции электролита, хотя в любом случае остается существенно меньше, чем поток ЭГ. Для сравнения: поток ЭГ имеет величину (1–6) $\times 10^{-8}$ моль/(см^2 с), а поток коиона Na^+ в 100–500 раз меньше. В случае 1 М раствора этиленгликоля, содержащего 0.01 М добавки сульфата натрия, анионообменная мембрана МА4-1 в ообще ведет себя как идеально селективная: она пропускает молекулы неэлектролита, но полностью препятствует транспорту электролита, так как в этом случае перенос ионов натрия через мембрану отсутствует.

Изучение переноса ЭГ через ионообменные мембраны из растворов, содержащих электролит, показывает, что при разделении компонентов на органические и минеральные с помощью электродиализа потери целевого продукта – гликолей – за счет диффузии их через мембраны будут значительны. Поэтому электродиализ как метод разделения гликолей и минеральных компонентов в данном случае мало пригоден.

Для осуществления разделения нами предложено использовать метод диализа, поскольку в растворах ЭГ с концентрацией сульфата натрия от 0.01 до 0.10 М через ионообменные мембраны переносится преимущественно ЭГ, в то время как электролит почти не переносится. Для оценки эффективности предложенного метода рассчитали величины коэффициентов разделения α по формуле:

$$\alpha = (c_{ЭГ}/c_{Na^+})/(c^0_{ЭГ}/c^0_{Na^+}),$$

где $c_{ЭГ}$ и c_{Na^+} – концентрации ЭГ и ионов натрия в приемной секции диализатора через 30 мин после начала диализа; $c^0_{ЭГ}$ и $c^0_{Na^+}$ – исходные концентра-

ции ЭГ и ионов натрия в разделяемом растворе. Рассчитанные коэффициенты разделения α приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что при разделении растворов ЭГ, содержащих 0.01 М сульфата натрия, коэффициент разделения α = ∞, т.е. разделение полное. В других случаях величины α также достаточно высокие, чтобы можно было считать хорошим разделение ЭГ и соли – сульфата натрия.

Таким образом, диализ с ионообменными мембранами позволяет получить практически чистый ценный компонент – этиленгликоль – из маломинерализованных растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения увеличения скорости переноса ЭГ через мембраны при введении в водный раствор ЭГ солей щелочных металлов выполнено компьютерное моделирование структуры репрезентативного фрагмента водного и водно-солевого растворов ЭГ.

В качестве элементарного звена водно-гликолевого раствора выбрана система ЭГ–9 молекул воды. На первом этапе проведена оптимизация молекулы ЭГ в *гош*-форме, так как в инертной среде ЭГ находится практически полностью в *гош*-форме [10]. Добавление молекул воды к оптимизированной структуре ЭГ проводилось постепенно по одной молекуле, начиная с их присоединения к ОН-группам ЭГ. Сначала формировалась первая гидратная сфера ЭГ, заполнение которой заканчивалось, когда добавленная молекула воды (в результате оптимизации) выходила из нее, что соответствовало началу формирования второй сферы. Молекулы воды в последующей начальной структуре присоединялись к молекулам воды структуры, полученной на предыдущем шаге. CH_2-группы ЭГ являются гидрофобными и не образуют водородных связей с молекулами воды. Добавление молекул воды прекращали, когда оно переставало влиять на рассчитываемые частоты валентных колебаний ОН-группы ЭГ, которые определяют энергию водородной связи ЭГ с молекулами воды.

Для изучения гидратной структуры ЭГ в водно-солевом растворе учтено, что при малой концентрации соли катион и анион находятся далеко друг от друга, и на первом этапе рассмотрены системы ЭГ–9 молекул воды–M^+ (M = Na, K). При этом в начальной структуре катион добавлялся к молекуле воды второй гидратной сферы оптимизированной структуры ЭГ–9 молекул воды, поскольку целью работы было изучение водно-солевых растворов ЭГ с малой концентрацией соли, и нахождение катиона непосредственно около молекулы ЭГ маловероятно. Оптимизация структур проведена с помощью программы GAUSSIAN03.

Таблица 1. Коэффициенты разделения ЭГ и ионов натрия (диализ через мембрану МА-41)

$c^0_{ЭГ}$, моль/л	c^0_{Na}, моль/л	α
0.0921	0.02	∞
0.0849	0.10	292
0.0907	0.20	265
0.0890	0.40	38

Таблица 2. Длины (Å) водородных связей O···O в оптимизированной структуре элитенгликоль–9 молекул воды, характеризующие гидратацию и внутримолекулярную водородную связь в этиленгликоле

Связь	Длина	Связь	Длина
O11···O8	2.771	O6···O3	2.642
O11···O5	3.009	O3···O2	2.675
O10···O2	2.623	O2···O1	2.696
O10···O4	2.726	O1···O7	2.707
O8···O9	2.755	O7···O4	2.718
O5···O6	2.755	O10···O11	2.661

Расстояния между атомами в оптимизированной структуре этиленгликоль–9 молекул воды, характеризующие гидратацию этиленгликоля, приведены в табл. 2. Данные табл. 2 и рис. 4 показывают, что каждая ОН-группа ЭГ гидратирована и образует водородные связи с двумя молекулами воды. Кроме того, молекулы воды образуют водородные связи между собой. Расположение молекул воды относительно друг друга и ОН-групп ЭГ такое, что связи O–H···O близки к линейным. Длины водородных связей между ОН-группой ЭГ и молекулами воды равны в среднем 2.782 Å, что несколько больше длин водородных связей, образующихся между молекулами воды (2.707 Å). Это свидетельствует о том, что этиленгликоль,

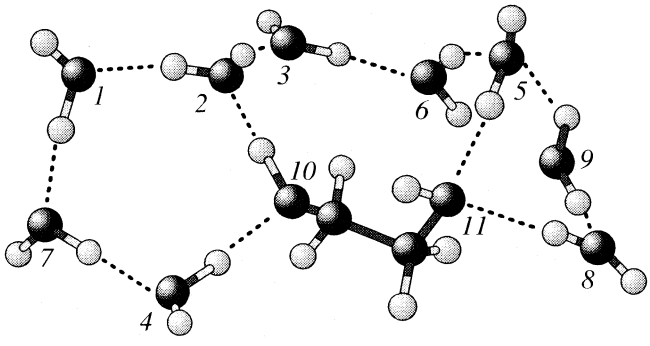


Рис. 4. Оптимизированная структура системы этиленгликоль–9 молекул воды. Цифрами обозначены атомы кислорода.

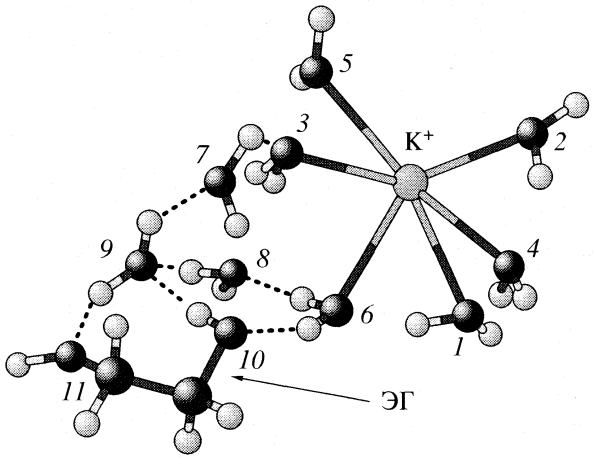


Рис. 5. Оптимизированная структура системы этиленгликоль – 9 молекул воды – K^+. Цифрами обозначены атомы кислорода.

являясь крупной молекулой, разрушает структуру воды, подобно ионам с отрицательным типом гидратации.

При добавлении в систему катионов Na^+ (K^+) структура существенно меняется (рис. 5). Катионы натрия (калия) образуют из имеющихся молекул воды первую гидратную оболочку (6 молекул). Вследствие этого водородная связь между ОН-группой ЭГ и ближайшими молекулами воды несколько ослабляется, так как молекула ЭГ является крупной, а катион оказывает ориентирующее действие на молекулы воды. Происходит искажение связи O–H···O (O–H относится к ЭГ), среднее значение угла O–H···O для структуры с Na^+ составляет 150–165°, а для структуры с K^+ 145–160°. Это указывает на то, что катион калия сильнее разрушает структуру воды, чем катион натрия, в соответствии с отрицательным типом гидратации K^+ и положительным типом гидратации Na^+. Расстояния между атомами и ионами в оптимизированных структурах, характеризующие гидратацию ЭГ и катионов, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Расстояния (Å) между атомами и ионами в оптимизированной структуре этиленгликоль–9 молекул воды–M^+ ($M^+ = Na^+, K^+$), характеризующие гидратацию ЭГ и катионов

Структура	Na^+	K^+	Н-связь	Na^+	K^+
M^+–O1	2.287	2.908	O11···O9	2.740	2.648
M^+–O2	2.406	2.562	O10···O6	2.793	2.715
M^+–O3	2.362	2.748	O10···O9	2.650	2.663
M^+–O4	2.518	2.819	O10···O7	2.778	2.777
M^+–O5	3.292	2.839			
M^+–O6	2.328	2.865			

Во всех рассчитанных структурах ЭГ находится в *гош*-форме, что соответствует данным [10].

Для элементарного транспортного акта ЭГ необходимо разорвать водородную связь между ЭГ и водой; энергия разрыва самой слабой из этих водородных связей может быть принята за энергию активации самодиффузии ЭГ в водном (водно-солевом растворе). Проведен сравнительный анализ энергий водородных связей между ЭГ и молекулами воды в рассчитанных структурах. Расчет энергий водородных связей проводился по формуле:

$$\varepsilon_H, \text{ ккал/моль} = 62.5\Delta\nu/\nu_0^{OH}, \qquad (2)$$

где $\Delta\nu$ – смещение частоты валентного колебания ОН-группы, связанной водородной связью, относительно частоты ОН-колебания (ν_0^{OH}) свободной молекулы воды. Для применения формулы (2) с использованием программы GAUSSIAN 03 были рассчитаны ИК-спектры всех исследуемых структур. Энергии самых слабых водородных связей между ЭГ и молекулами воды (энергии активации самодиффузии ЭГ) получились равными 4.25 ккал/моль для структуры системы ЭГ–9 молекул воды и 3.76 (3.43) ккал/моль для структуры системы ЭГ–9 молекул воды–Na^+(K^+).

Следует заметить, что ошибки расчетов свойств молекул неэмпирическими методами могут быть значительны, но во многих случаях приблизительно постоянны, и при изменении структуры можно получать неплохие результаты для относительных характеристик, поэтому соотношения между энергиями водородных связей различных ионных форм представляются правильными. Кроме того, для определения частот ИК-спектров применялись масштабирующие множители, рекомендованные разработчиками программы GAUSSIAN, которые позволяют получить теоретические частоты, сравнимые с экспериментальными. Это позволяет надеяться, что рассчитанные значения энергий водородных связей также достоверны.

Как показал расчет, при введении в структуру катионов щелочных металлов энергия водородной связи, образующейся между ЭГ и молекулами воды, снижается, причем для калиевой формы снижение больше, чем для натриевой формы. Это полуколичественно объясняет увеличение подвижности ЭГ в водно-солевых растворах по сравнению с чистой водой, причем для K^+-формы подвижность больше, чем для Na^+-формы. Транспорт ЭГ в ионообменных системах также можно представить как последовательность образования и разрыва водородных связей между ЭГ и молекулами воды. Наличие ионов в ионообменнике ослабляет эту связь и увеличивает скорость переноса ЭГ через ионообменник.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. Л.: Химия, 1964. 179 с.
2. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
3. *Нефедов Г.З., Климов З.В., Сапожников Г.С.* Каталог "Ионитовые мембраны". М.: НИИТЭХИМ, 1977. С. 5.
4. *Жданова Н.В., Халиф А.Л.* Осушка природных газов. М.: Химия, 1984. С. 194.
5. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Кононенко Н.А.*// Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 173.
6. *Решетникова А.К., Рожкова М.В., Котов В.В. и др.* // Там же. 1996. Т. 32. № 2. С. 200.
7. *Васильева В.И., Шапошник В.А., Овчаренко Е.О. и др.* // Тр. VI рег. конф."Проблемы химии и химической технологии". Воронеж, 1998. Т. 2. С. 44.
8. *Рожкова М.В., Шапошник В.А.* // Там же. Т. 3. С. 144.
9. *Рожкова М.В., Арутюнова А.С.* // Наука Кубани. 2000. № 5. (Ч. 2). С. 73.
10. *Архипенко Н.В, Кийко С.М.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 374.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 488–492

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.544

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

© 2007 г. А. П. Ефименко*, И. И. Науменко*, В. К. Соболева**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения, Новосибирск

**ООО "Мультихром", Новосибирск

E-mail: root@multichrom.nsk.ru

Разработана теоретическая модель поликапиллярной колонки, позволяющая качественно и количественно описать зависимость ее эффективности от способа и условий нанесения неподвижной фазы, направления потока и перепада давления газа-носителя на колонке и характера анализируемых веществ.

Газовая хроматография (ГХ) – один из наиболее эффективных и быстро развиваемых аналитических методов. Необходимость проведения все большего количества анализов вызывает потребность в развитии скоростной хроматографии. Скоростные разделения на насадочных колонках с мелкозернистыми насадками требуют больших перепадов давления, а коротким и тонким полым капиллярным колонкам присущи проблемы с вводом и детектированием малых объемов пробы, поэтому быстрые анализы с их применением не получили заметного распространения.

Снять ограничение на допустимый объем пробы при сохранении высокой проницаемости капиллярных колонок позволяют поликапиллярные хроматографические колонки (ПКК), представляющие собой пучок параллельных идентичных по исполнению капилляров, покрытых слоем неподвижной фазы [1]. Однако первые ГХ-исследования на ПКК показали, что их эффективность составляет лишь незначительную часть эффективности отдельного капилляра колонки. Это связано с разбросом площадей сечений капилляров и, как следствие, с несинхронностью выхода пиков из отдельных капилляров ввиду различия времен удерживания одних и тех же веществ. В результате на выходе ПКК узкие пики, выходящие из отдельных капилляров, образуют широкий суммарный пик.

Преодолеть ограничение эффективности ПКК дисперсией сечений капилляров позволило создание поликапиллярной колонки, названной авторами "коррелированной" [2]. Основная идея такой колонки заключается в том, что при нанесении неподвижной фазы (НФ) на внутреннюю поверхность капилляров многоканальной трубки в капилляры с большим сечением вносится большее количество НФ. Это позволяет компенсировать более высокую скорость газа-носителя в данном капилляре бóльшим удерживанием сорбата в НФ, что приводит к уменьшению разброса времен выхода пиков и соответственно к повышению эффективности колонки.

ПКК является коммерческим продуктом уже более 10 лет. Основные результаты исследований ПКК отражены в работе [3], однако, многие особенности этих колонок, не свойственные другим типам, остаются малоизученными. В данной работе представлены теоретические и экспериментальные результаты изучения некоторых характеристик ПКК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПКК производства ООО "Мультихром", длина колонок от 0.22 до 1 м, количество капилляров 1141–1261, диаметр капилляров ~40 мкм. ГХ-измерения выполняли на модернизированном хроматографе Цвет-500М, снабженном серийным пламенно-ионизационным детектором, устройством быстрого дозирования пробы [4] и электрометрическим усилителем с постоянной времени 2 мс. Для визуализации и обработки хроматограмм на персональном компьютере использовали программу "Хромкод" (ООО "Сибертех", г. Новосибирск).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дисперсию хроматографического пика ПКК можно представить в виде суммы независимых дисперсий:

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_{mc}^2 + \sigma_{ex}^2, \qquad (1)$$

где σ_1^2, σ_{mc}^2 и σ_{ex}^2 – дисперсии, обусловленные размыванием в единичном капилляре, несинхронностью выхода пиков из пучка капилляров и внеколоночным размыванием соответственно. Если дисперсии в уравнении (1) выражены в единицах времени, то при делении выражения (1) на квадрат времени выхода пика t^2 получим

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_{mc}} + \frac{1}{N_{ex}}, \quad (2)$$

где N, N_1, N_{mc} и N_{ex} – эффективность соответственно ПКК, отдельного капилляра, пучка капилляров и эффективность, вызванная внеколоночным размыванием. Предметом рассмотрения данной работы будет N_{mc}.

Для ПКК с капиллярами однородного сечения и однородным слоем НФ, нанесенным "коррелированным" образом [2], получено следующее выражение эффективности пучка капилляров N_{mc} для хроматографического пика с фактором удерживания k [5]:

$$N_{mc} = \frac{1}{\Delta_S^2}\frac{(1+k)^2}{[k(n-2)-1]^2}, \quad (3)$$

где n – степень загрузки НФ

$$n = \frac{s}{V_{st}}\frac{\partial V_{st}}{\partial s}, \quad (4)$$

где V_{st} – объем неподвижной фазы в капилляре с площадью поперечного сечения s, а $\Delta_S^2 = \sigma_S^2/s^2$, где σ_S^2 – дисперсия площадей поперечных сечений капилляров.

На рис. 1 приведены расчетные зависимости отношения эффективностей N_{mc}/N_0 от k, где N_0 – эффективность ПКК при $k = 0$ (эффективность по "неудерживаемому" веществу). Согласно уравнению (3), при $k \longrightarrow \infty$ эффективность N_{mc} стремится к конечному пределу $N_{mc} \longrightarrow \frac{1}{\Delta_S^2}\frac{1}{(n-2)^2}$, при $n < 1$ эффективность N_{mc} с ростом k уменьшается, при $n = 1$ остается постоянной, при $1 < n \le 2$ увеличивается с ростом k, а при $n > 2$ зависимость эффективности N_{mc} от k приобретает резонансный характер.

Таким образом, расчеты показывают возможность значительного увеличения эффективности ПКК при нанесении НФ "коррелированным" образом. Для веществ с фактором удерживания $k > 5$ при выполнении условия $n > 1$ эффективность ПКК может достичь эффективности единичного капилляра пучка. При обычном способе статического нанесения НФ, когда колонку полностью заполняют раствором НФ, а затем растворитель удаляют, получают степень загрузки $n = 1$. При этом эффективность N_{mc} не зависит от фактора удерживания и полностью определяется величиной относительной дисперсии площадей сечений капилляров Δ_S^2. При характерном для практики разбросе площадей сечений капилляров исходных многоканальных трубок, равном 2%, величина N_{mc} составит лишь 2500 теоретических

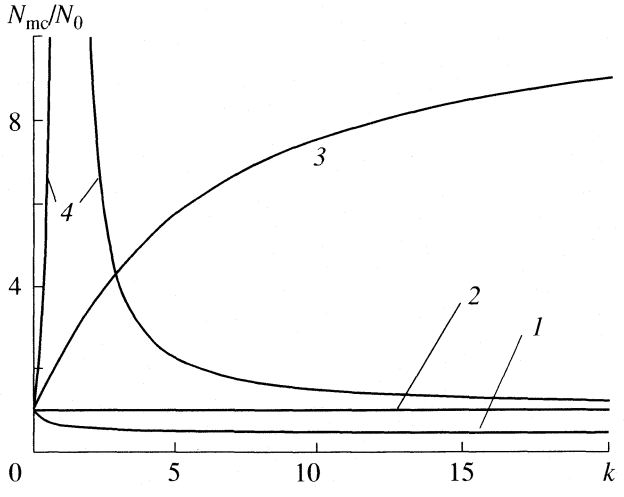


Рис. 1. Отношение эффективностей ПКК (N_{mc}/N_0) от фактора удерживания при "коррелированном" нанесении слоя НФ с различными степенями загрузки n: *1* – 0.5, *2* – 1.0, *3* – 1.7, *4* – 3.0.

тарелок (т.т.), что достаточно для решения ограниченного ряда аналитических задач.

Уравнение (3) получено при рассмотрении модели ПКК, в которой слой НФ распределен однородно по длине капилляров колонки. На практике распределение НФ, как правило, является неоднородным вследствие использования "коррелированных" методов создания слоя НФ, кроме того, линейная скорость газа-носителя меняется по длине колонки. С учетом этих двух факторов разработана следующая математическая модель ПКК.

Если ввести такое понятие, как степень корреляции n^*

$$n^* = \int_0^L k_x n_x \frac{dx}{u_x} \Big/ \int_0^L k_x \frac{dx}{u_x}, \quad (5)$$

где k_x, n_x и u_x – локальные фактор распределения, степень загрузки НФ и линейная скорость газаносителя соответственно, то выражение для N_{mc} сводится к виду, подобному уравнению (3):

$$N_{mc} = \frac{1}{\Delta_S^2}\frac{(1+k)^2}{[k(n^*-2)-1]^2}. \quad (6)$$

Фактор удерживания при этом равен

$$k = \int_0^L k_x \frac{dx}{u_x} \Big/ \int_0^L \frac{dx}{u_x}. \quad (7)$$

Для дальнейших расчетов необходимо было оценить функцию распределения НФ по длине капилляров, которая зависит от конкретного способа ее нанесения. Расчеты были проведены для ПКК, приготовленных двумя известными спосо-

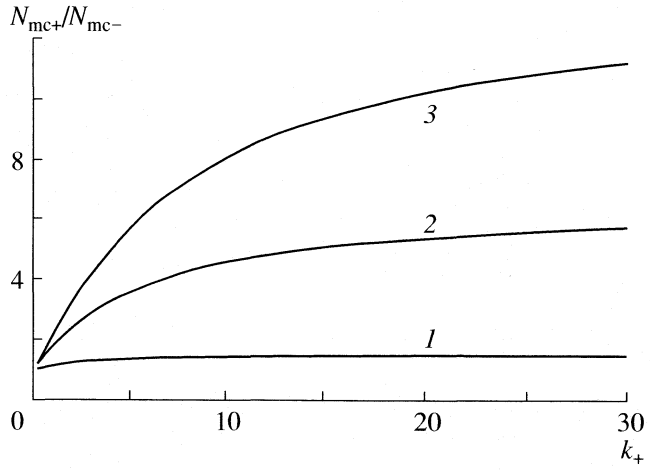


Рис. 2. Расчетная зависимость отношения эффективностей N_{mc+}/N_{mc-} от k для поликапиллярной колонки с НФ, нанесенной методом частичного заполнения; $n = 1.55$, $l' = 0.95$, $1/P = 0.8$ (*1*), 0.4 (*2*) и 0.2 (*3*).

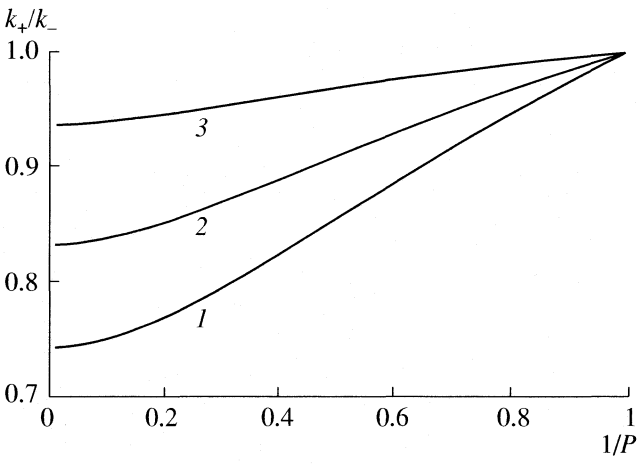


Рис. 3. Зависимости отношения факторов удерживания от $1/P$ для поликапиллярной колонки с НФ, нанесенной методом частичного заполнения, при $l' = 0.75$ (*1*), 0.85 (*2*) и 0.95 (*3*).

бами "коррелированного" нанесения НФ. Рассмотрим вначале ПКК, созданные способом частичного заполнения колонок [6]. Этот метод является модификацией статического метода нанесения НФ на внутреннюю поверхность капиллярных колонок. Суть его заключается в следующем: в многоканальную трубку закачивают раствор НФ в режиме вязкого течения не на полную длину колонки с последующим испарением растворителя. Вследствие различия скоростей в капиллярах с различным сечением в более широком капилляре формируется более длинный участок слоя НФ. Очевидно, такие колонки являются несимметричными, так как один из концов колонки имеет капилляры с непокрытыми НФ участками.

Показано, что степень корреляции при таком несимметричном распределении НФ по длине колонки будет определяться выражением:

$$n^* = (n-1)F_j + 1, \qquad (8)$$

при этом значение функции F_j зависит от направления потока и равно:

$$F_- = \frac{3}{2}l'\frac{(1-(1-P^{-2})l')^{1/2}(1-P^{-2})}{1-(1-(1-P^{-2})l')^{3/2}}, \qquad (9)$$

$$F_+ = \frac{3}{2}l'\frac{(1-(1-P^{-2})(1-l'))^{1/2}(1-P^{-2})}{(1-(1-P^{-2})(1-l'))^{3/2}-P^{-3}}, \qquad (10)$$

где l' – отношение средней длины слоя НФ в капиллярах к длине колонки, P – отношение давлений на входе и выходе колонки, индексы "+" и "–" обозначают направление потока газа-носителя от конца ПКК с непокрытыми НФ участками и противоположное направление соответственно. Расчеты по уравнениям (7)–(10) выявили значительную зависимость степени корреляции n^*, эффективности N_{mc} и фактора удерживания k от перепада давления на колонке и направления потока газа-носителя. Пример расчета отношения эффективностей N_{mc} при различных направлениях потока газа-носителя от k приведен на рис. 2.

Фактор удерживания также зависит от давления газа-носителя на входе в ПКК и определяется направлением его потока:

$$k_+ = k_l\frac{(1-(1-P^{-2})(1-l'))^{3/2}-P^{-3}}{1-P^{-3}}, \qquad (11)$$

$$k_- = k_l\frac{1-(1-(1-P^{-2})l')^{3/2}}{1-P^{-3}}, \qquad (12)$$

где k_l – фактор удерживания для капилляра, покрытого слоем НФ на длину l. Зависимости отношения факторов удерживания k_+/k_- от величины перепада давления на поликапиллярной колонке, полученные из уравнений (11) и (12), приведены на рис. 3. Следует отметить, что такое поведение эффективности и фактора удерживания в зависимости от направления потока газа-носителя не характерно для других типов газохроматографических колонок.

Проведено сравнение экспериментальной и вычисленной из уравнения (2) эффективностей по нормальным углеводородам ($н$-C_8–$н$-C_{14}) от фактора удерживания при различных направлениях потока газа-носителя (рис. 4). ГХ-разделения проведены на ПКК длиной 1 м с НФ OV–1 (0.2 мкм), температуре 130°C и скорости потока газа-носителя (аргон) 45 (*1*) и 13.6 мл/мин (*2*). При расчете эффективности отдельного капилляра использовали уравнения Голея–Гиддингса [7], размыванием в неподвижной фазе пренебрегали, коэффици-

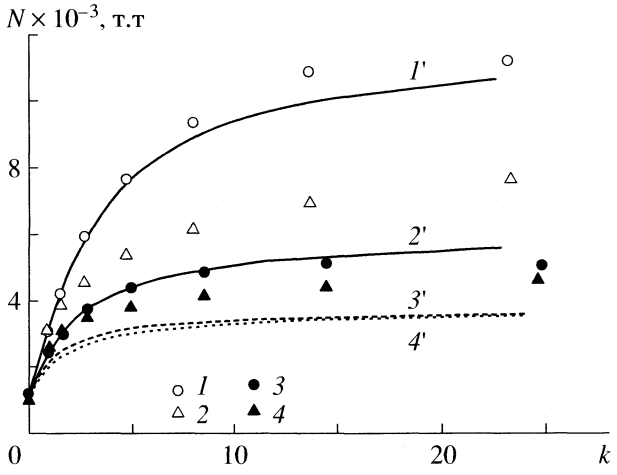


Рис. 4. Влияние направления потока газа-носителя на зависимость эффективности ПКК от фактора удерживания, линии *1'–4'* – расчет, точки – экспериментальные данные для N_+ (*1*, *2*) и N_- (*3*, *4*).

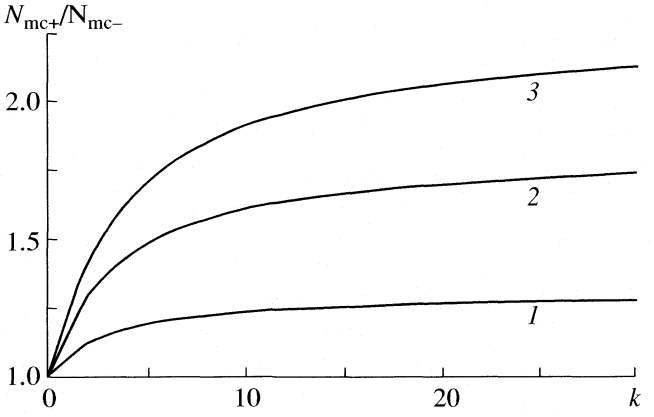


Рис. 5. Отношение эффективностей N_{mc+}/N_{mc-} от фактора удерживания для ПКК с НФ, нанесенной методом подкачки раствора, при $1/P = 0.7$ (*1*), 0.4 (*2*) и 0.2 (*3*).

енты диффузии определяли из уравнений, взятых из [8]. Параметры расчета: $\Delta_S^2 = 6 \times 10^{-4}$, $l' = 0.91$, $n = 1.58$, $p_0 = 1.27$ атм и $p = 2.18$ атм (*2*, *4*), $p_0 = 1.09$ атм и $p = 1.62$ атм (*1*, *3*).

Полученные экспериментальные данные показывают, что предложенная модель ПКК качественно правильно описывает поведение таких характеристик колонки как эффективность и фактор удерживания в зависимости от направления потока газа-носителя. Изменение эффективности с ростом перепада давления на ПКК при подаче газа со стороны колонки с капиллярами без НФ (+) больше, чем при противоположном направлении потока (–). Количественные значения расчетной эффективности отличаются от экспериментальных. Это может быть связано с тем, что предложенная модель не учитывает наличия переходной области толщины слоя НФ между покрытым и непокрытым участками капилляров.

Неравномерное распределение НФ по длине колонки характерно и для ПКК, приготовленных другим известным статическим способом нанесения НФ [9]. Суть его заключается в том, что заполненная раствором НФ многоканальная трубка вдвигается открытым концом в печь, и при этом производится подкачка раствора НЖФ через другой конец. Очевидно, что и в этом случае эффективность ПКК зависит от направления потока газа-носителя через колонку и перепада давления на колонке. Полученные нами в аналитическом виде зависимости степени корреляции n^*, эффективности N_{mc} и фактора удерживания от параметров нанесения и условий хроматографирования весьма громоздки и по этой причине не приведены. Зависимости отношения эффективностей N_{mc} при разных направлениях газа-носителя от k приведены на рис. 5. Индексы "+" и "–" обозначают направление потока газа-носителя, при которых эффективность соответственно растет или уменьшается с увеличением перепада давления. Видно, что изменение эффективности при разных направлениях потока газа-носителя и перепадах давления меньше, чем для ПКК, нанесенной методом частичного заполнения. Фактор удерживания в этом случае не зависит от величины и направления потока газа-носителя на колонке.

В приведенных выше расчетах не учитывалось влияние удерживания сорбата на межфазных границах, между тем в газожидкостной хроматографии всегда существует влияние межфазных границ газ–неподвижная жидкая фаза и неподвижная жидкая фаза–стенка капилляра [9]. Вклад удерживания на межфазных границах может оказаться весьма существенным, особенно когда полярности сорбата и НФ сильно отличаются [10].

Оценим влияние удерживания на межфазных границах для ПКК. Рассмотрим случай тонкого слоя НФ, нанесенного на внутреннюю поверхность капилляров ПКК, состоящего из нескольких различных неподвижных фаз, причем каждая составляющая имеет свою степень загрузки n_j. Допустим, что при этом фактор удерживания определяется суммой соответствующих факторов удерживания, составляющих НФ:

$$k = \sum_j k_j = \sum k_j' \frac{V_{stj}}{V_g}, \qquad (13)$$

где k_j' – коэффициент распределения сорбата между неподвижной и подвижной фазами, V_{stj} и V_g –

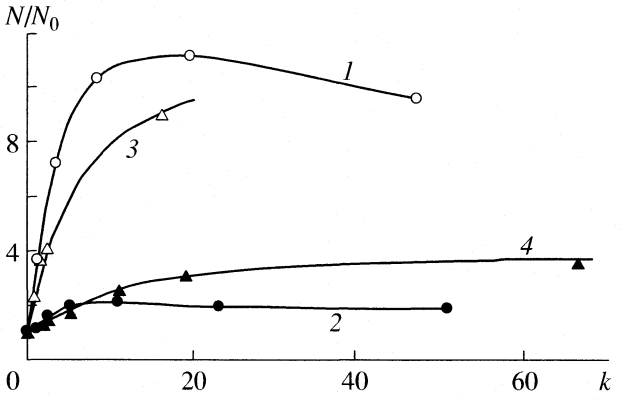


Рис. 6. Зависимости относительной эффективности ПКК от фактора удерживания для нормальных углеводородов (*1*, *2*) и спиртов (*3*, *4*) на ПКК с НФ SE-30 (*1*, *3*) и Carbowax 20M (*2*, *4*).

объем *j*-й НФ и объем подвижной фазы соответственно. Степень корреляции при этом будет равна

$$n^* = \sum_j \frac{k_j}{k} n_j, \qquad (14)$$

а эффективность будет вновь описываться выражением вида (6) с учетом зависимостей (13)–(14). Так как площадь межфазных границ капилляра ПКК пропорциональна $s^{1/2}$, то $n_j = 0.5$, согласно уравнению (4).

Оценку влияния межфазных границ на эффективность ПКК провели путем ГХ-анализа смесей нормальных углеводородов (*н*-C_6–*н*-C_{13}) и спиртов (*н*-C_1–*н*-C_6) на двух ПКК длиной 0.22 м с НФ Carbowax 20M и SE-30 (0.2 мкм) при температурах 65 и 45°C соответственно. Полученные результаты представлены на рис. 6. Видно, что в случае подобных полярностей анализируемых веществ и неподвижной фазы рост эффективности с ростом *k* происходит быстрее, чем в случае разных полярностей, что объясняется понижением степени корреляции n^* из-за влияния удерживания на межфазных границах. Особенно сильно это проявляется для более полярной НФ Carbowax 20M, на которой нормальные углеводороды в отличие от спиртов в значительной степени удерживаются поверхностью самой НФ. На колонках с неполярной НФ SE-30 вклад поверхности в удерживание спиртов не столь значителен, поэтому степень корреляции для них изменяется за счет удерживания поверхностью меньше, чем в предыдущем случае, и зависимость эффективности от *k* для спиртов и нормальных углеводородов отличается в меньшей степени.

Следовательно, эффективность ПКК может отличаться для сорбатов с разными полярностями из-за удерживания на межфазных границах. Этот эффект всегда ухудшает синхронность выхода пиков из капилляров ПКК и будет увеличиваться с уменьшением толщины пленки НЖФ.

Таким образом, созданы теоретические модели ПКК, описывающие зависимость основных хроматографических характеристик от способа нанесения НФ и условий хроматографирования. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными, подтверждающими несимметричность колонок, изготовленных с использованием "коррелированных" методов нанесения НФ. По этой причине при исследовании характеристик ПКК и при проведении рутинных анализов с их использованием для реализации потенциальной эффективности ПКК необходимо учитывать их особенности, а именно: зависимость эффективности и факторов удерживания от направления и величины потока газа-носителя и природы анализируемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А.* // Докл. АН. 1993. Т. 329. № 6. С. 739.
2. *Солдатов В.П., Науменко И.И., Ефименко А.П. и др.* Поликапиллярная хроматографическая колонка: А.с. 1651200 СССР // Б.И. 1991. № 19.
3. *Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В.* // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. № 1. С. 23.
4. *Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И.* Устройство ввода пробы в хроматографическую колонку: А.с. 1485126 СССР // Б.И. 1989. № 21.
5. *Petrov V.V., Efimenko A.P., Naumenko I.I.* // InCom'98. International Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology, Dusseldorf, 1998. P. 341.
6. *Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И., Чертилина Л.Н.* Способ нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки: А.с. 1659838 СССР // Б.И. 1986. № 24.
7. *Giddings J.C., Seager S.L., Stuck L.R., Stewart G.H.* // Anal. Chem. 1960. V. 32. P. 867.
8. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. Л.: Химия, 1971. 704 с.
9. *Zdanov V.P., Sidelnikov V.N., Vlasov A.A.* // J. Chromatogr. A. 2001. V. 928. P. 201.
10. *Березкин Б.Г.* Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 112 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 493–498

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.51.061

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ И СПЕЦИФИЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 17α-МЕТИЛ-5β-АНДРОСТАН-3α,17β-ДИОЛА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/ТРОЙНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2007 г. Э. Д. Вирюс, Г. М. Родченков

ФГУП "Антидопинговый Центр", Москва

E-mail: virus@dopingcontrol.ru

Показана возможность детектирования методом газовой хроматографии/тройной масс-спектрометрии метаболита метилтестостерона, содержащегося в биологической жидкости, на уровне нескольких пг. Результаты анализа пробы сравнены с полученными методом масс-спектрометрии высокого разрешения.

Употребление анаболических стероидов в спорте запрещено Всемирным антидопинговым агентством (ВАДА) [1]. Поэтому всем аккредитованным антидопинговым лабораториям предписано их обязательное определение в биологических жидкостях человека, что является нетривиальной аналитической задачей, так как необходимо определять ультрамалые количества в присутствии большого числа эндогенных стероидов. В настоящее время газовая хроматография/масс-спектрометрия (ГХ/МС) – признанный метод скриннинга биологических жидкостей на содержание анаболических стероидов. После экстракции из биологической матрицы анаболические стероиды дериватизируются с образованием триметилсилильных производных, которых определяют с применением метода ГХ/МС с использованием квадрупольных масс-анализаторов в режиме селективной регистрации ионов. При использовании данного подхода предел обнаружения составляет ~10 нг/мл [2].

Несколько лет назад ВАДА пересмотрело свои требования для метилтестостерона, одного из наиболее часто употребляемых анаболических стероидов [1]. Согласно этим требованиям, лаборатория должна определять 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диол (основной метаболит метилтестостерона и метандиенона) на уровне 2 нг/мл. Для достижения такого низкого предела обнаружения в большинстве ведущих аккредитованных лабораториях мира для скриннинга применяется газовая хроматография/масс-спектрометрия высокого разрешения (ГХ/МСВР) с использованием многоионного детектирования [3]. При этом проводится повторный анализ положительной пробы с очисткой экстракта с использованием высокоэффективной жидкостной [4] или иммуноаффинной хроматографии [3].

При анализе биологических матриц с большим числом интерфирирующих компонентов одним из путей повышения селективности определения нам представляется применение газовой хроматографии/тройной масс-спектрометрии (ГХ/МС/МС/МС). Цель настоящей работы – изучить возможность применения этого метода для специфичного определения ультрамалых количеств 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газовая хроматография/тройная масс-спектрометрия. Использовали хромато-масс-спектрометр типа "ионная ловушка" с электронной ионизацией фирмы "Thermo Finnigan" модели "PolarisQ", оснащенный внешним источником ионов. В качестве газа-мишени для диссоциации, индуцированной соударениями, использовали гелий. Его же использовали в качестве газа-носителя. Определение метаболита метилтестостерона изучали на капиллярной колонке "DB-1MS" длиной 25 м с внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. В масс-спектрометрических исследованиях использовали стандартный раствор 17α-метил-5β-андро-

Условия экспериментов при применении тандемной (I) и тройной (II) масс-спектрометрии

Метод	m	m'	$t_и$	E	$\rho_в$	Δm
I	435	2.0	12	0.65	15	150–440
II	345	1.0	12	0.70	15	150–350

Обозначения: m – масса родительского иона, а.е.м.; m' – изоляционное окно, а.е.м.; $\tau_и$ и $\tau_в$ – время изоляции и возбуждения соответственно, мс; E – энергия соударений, эВ; Δm – диапазон сканирования масс дочерних ионов, а.е.м.

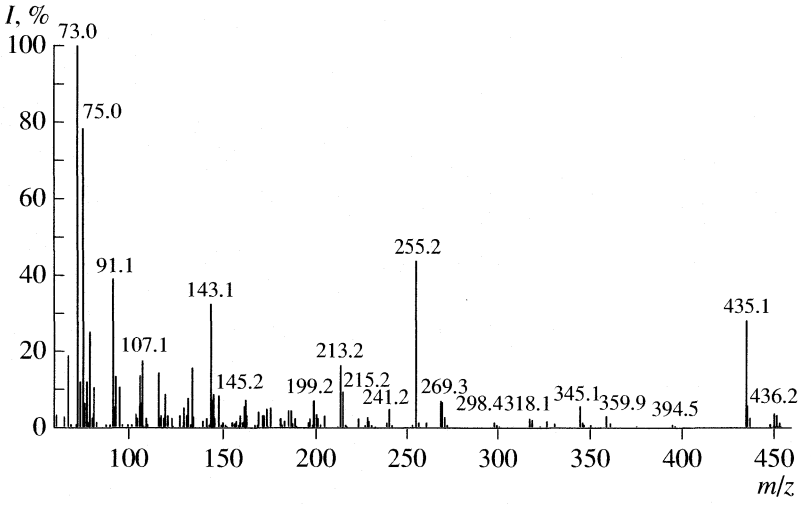


Рис. 1. Масс-спектр 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола, полученный с применением ГХ/МС с электронной ионизацией.

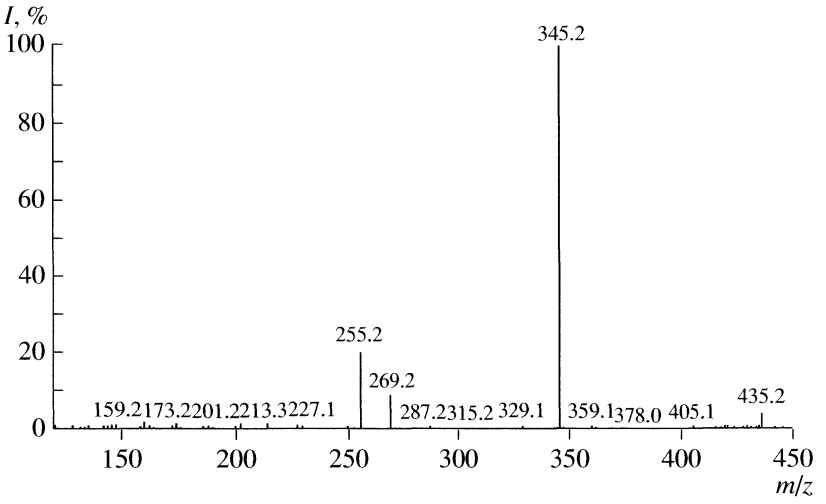


Рис. 2. Масс-спектр дочерних ионов 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола, образованных из родительского иона $[M^+–CH_3]$ в результате диссоциации, индуцированной соударениями с атомами гелия, полученный с применением ГХ/МС/МС с электронной ионизацией.

стан-3α,17β-диола в моче, концентрация которого составляла 2 нг/мл. Использовали мочу добровольца, не принимающего анаболические стероиды. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Скорость потока через колонку составляла 2.2 мл/мин. Вводили без сброса. Температура инжектора, переходной линии и ионного источника составляли 280 и 300 и 250°C соответственно. Условия программирования температуры: начальная температура колонки 120°C (1 мин), скорость нагрева 50 K/мин до 200°C (3 мин), скорость нагрева 10 K/мин до 300°C (7 мин). Энергия электронов составляла 70 эВ. Диапазон сканирования составлял 60–460 а.е.м. при применении газовой хроматографии/масс-спектрометрии, продолжительность сканирования 0.49 с. Условия экспериментов с использованием тандемной и тройной масс-спектрометрии представлены в таблице.

Газовая хроматография/масс-спектрометрия высокого разрешения. Пробу анализировали на масс-спектрометре с двойной фокусировкой фирмы "Thermo Finnigan" модели "DFS", работающем в режиме электронной ионизации, в сочетании с газовым хроматографом той же фирмы модели "Trace GC Ultra". В качестве газа-носителя использовали гелий. Определение 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола осуществляли с использованием колонки "Trace-5MS" длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Скорость потока че-

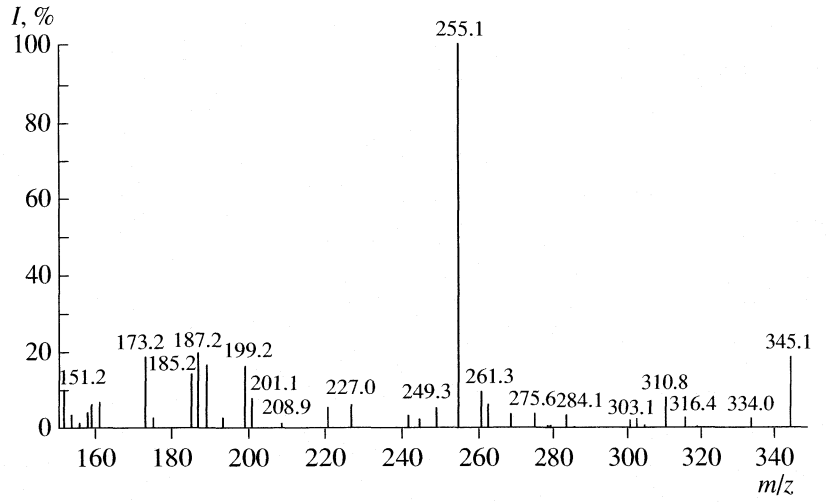


Рис. 3. Масс-спектр "внучатых" ионов 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола, образованных из дочернего иона [M^+–CH_3–$(CH_3)_3SiOH$] в результате диссоциации, индуцированной соударениями с атомами гелия, полученный с применением ГХ/МС/МС/МС с электронной ионизацией.

рез колонку составляла 0.8 мл/мин. Вводили со сбросом 50/1. Температура инжектора, переходной линии и ионного источника составляла 295, 300 и 285°C соответственно. Условия программирования температуры: начальная температура колонки 120°C (1 мин), скорость нагрева 50 K/мин до 200°C (3 мин), скорость нагрева 10 K/мин до 325°C (7 мин). Пробу, содержащую 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диол, анализировали в режиме селективной регистрации ионов M^+ с m/z = = 450.3349 и [M^+–CH_3] с m/z = 435.3115. Энергия электронов составляла 70 эВ. Исследования проводили с использованием электрического сканирования. В ходе анализа непрерывно вводили калибровочное вещество, которое в данном случае было перфтортрибутиламином. Фрагментный ион $[C_8F_{16}N]^+$ с m/z = 413.977539 использовали в качестве реперного. Разрешение составляло 10200. Напряжение на электронном умножителе 1615 В.

Подготовка образцов к анализу. Через колонку, набитую сорбентом XAD-2, пропускали 5 мл исследуемой мочи. После этого колонку промывали 3 мл дистиллированной воды. Определяемое соединение элюировалось с колонки 3 × 1 мл метанола. Затем элюат упаривали досуха с использованием роторного испарителя. К сухому остатку добавляли 1 мл фосфатного буфера (pH 7.0) и 50 мкл β-глюкуронидазы, полученной из Helix Pomatia. Скрининг андрогенных анаболических стероидов и их метаболитов в допинговом контроле предполагает определение конъюгированных (глюкурониды) и свободных неконъюгированных стероидов. Поэтому осуществляли ферментативный гидролиз глюкуронидов (в инкубаторе при 57°C в течение 3 ч). По окончании гидролиза гидролизат охлаждали до комнатной температуры и добавляли к нему 100 мг смеси карбоната калия и дикарбоната натрия (2 : 1), чтобы довести pH раствора до 9–10. После этого стероиды экстрагировали 5 мл диэтилового эфира с добавлением 500 мг сульфата натрия. Органический экстракт центрифугировали в течение 5 мин при 2500 об/мин, эфирную часть упаривали досуха. Для получения летучих силильных производных анаболических стероидов дериватизацию осуществляли добавлением 50 мкл дериватизирующего раствора N-метил-N-триметилсилил-трифторацетамид(МСТФА)/иодистый аммоний/дитиоэритритол в объемном соотношении 1000/2/4 в течение 20 мин при 70°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фрагментирование изолированного родительского иона в тандемной и тройной масс-спектрометрии происходит, как правило, в результате его диссоциации, индуцированной соударениями. В качестве газа-мишени используют гелий, который непосредственно подают в "ионную ловушку". Критерий выбора родительского иона – характеристичность и интенсивность сигнала для данного иона. При этом ион, выбранный в качестве родительского, не должен присутствовать в фоне, и количество интерферирующих и изобарных ионов должно быть минимальным. Следует помнить, что масс-спектр дочерних ионов, образованных из данного родительского, должен быть структурно-информативным. Для этого необходимо, чтобы масса родительского иона незначительно отличалась от массы молекулярного иона. Другой очень важный критерий для выбора родительского иона – его способность интенсивно

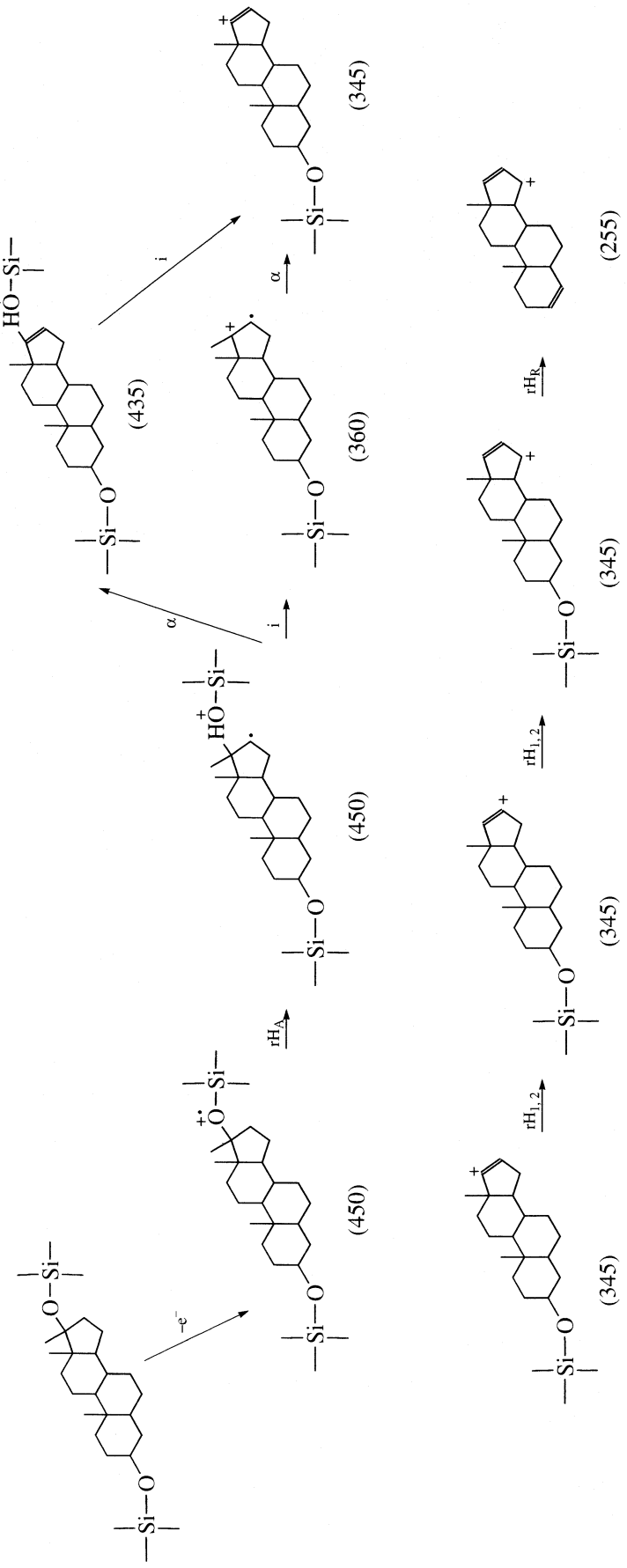


Рис. 4. Предполагаемая схема фрагментации 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола, приводящей к образованию ионов с m/z = 345 и 255; в скобках указаны значения m/z.

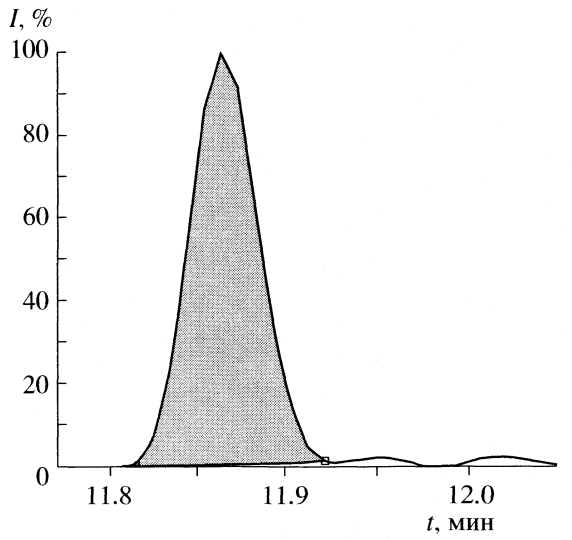


Рис. 5. Масс-хроматограмма экстракта из мочи с добавлением 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола (время удерживания t = 11.86 мин), для иона с m/z = = 255, полученная с применением ГХ/МС/МС/МС с электронной ионизацией.

фрагментировать в результате соударений для получения интенсивных и характеристичных дочерних и "внучатых" ионов.

На рис. 1–3 представлены масс-спектры родительских, дочерних и "внучатых" ионов, принадлежащих 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диолу, полученные при использовании ГХ/МС, ГХ/МС/МС и ГХ/МС/МС/МС с электронной ионизацией. Как видно из масс-спектра, указанным выше критериям отвечают фрагментные ионы $[M^+–CH_3]$ и $[M^+–CH_3–(C_3H_3)_3SiOH]$ с m/z = 435 и 345 соответственно, которые были изолированы в "ионной ловушке" в ходе экспериментов с использованием тандемной и тройной масс-спектрометрии.

Предполагаемая схема фрагментации 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола, с помощью которой сделана попытка объяснить образование дочерних и "внучатых" ионов с m/z = 345 и 255, приведена на рис. 4. Масс-хроматограммы экстрактра из мочи с добавлением 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола (2 нг/мл), полученные с применением ГХ/МС и ГХ/МС/МС/МС, представлены на рис. 5, 6. Видно, что при использовании ГХ/МС/МС/МС достигается специфичное определение 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола, в то время как при использовании ГХ/МС с электронной ионизацией сложно сделать однозначное заключение о присутствии искомого метаболита в исследуемой жидкости.

Таким образом, применение ГХ/МС/МС/МС позволяет повысить селективность определения 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола в биологических жидкостях. Улучшение предела детектирования достигается за счет снижения уровня шума. Предел обнаружения при использовании ГХ/МС/МС/МС для 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола составил 130 пг/мл (S/N = 10/1). Абсолютный предел детектирования составил 6.5 пг.

Селективность ГХ/МС/МС/МС сравнивали с ГХ/МСВР. На рис. 7 представлены масс-хромато-

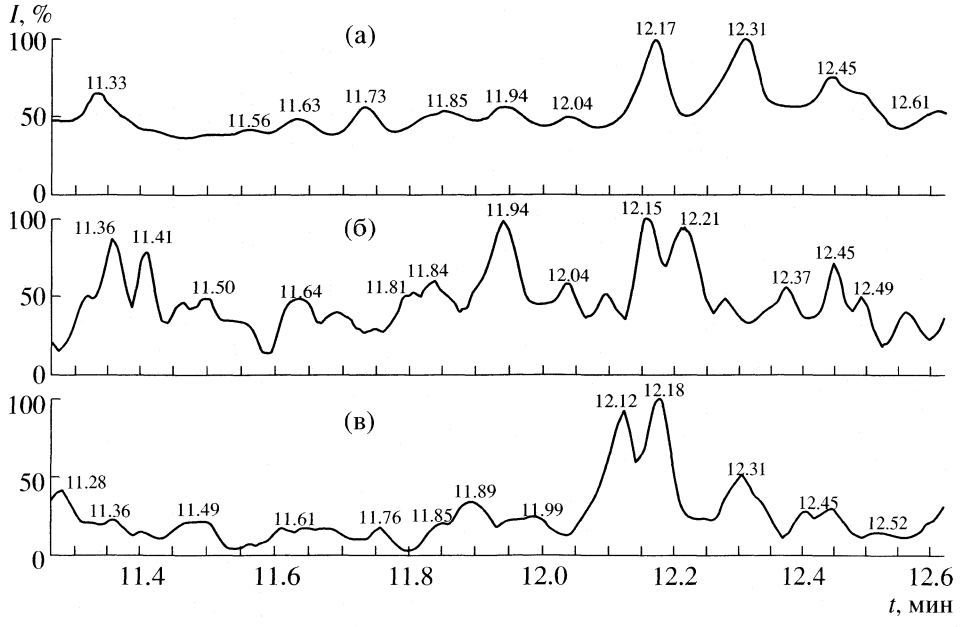


Рис. 6. Масс-хроматограммы экстракта из мочи с добавлением 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола (t = 11.84 мин) для всех регистрируемых ионов (а), для ионов с m/z = 450 (б) и 435 (в), полученные с применением ГХ/МС с электронной ионизацией в режиме полного сканирования.

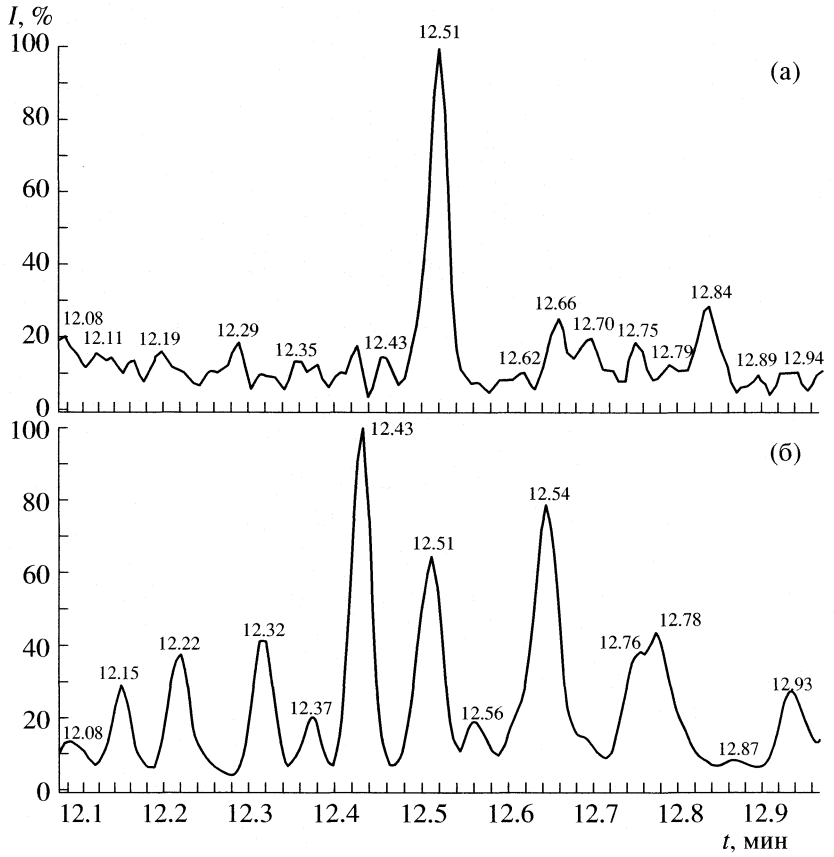


Рис. 7. Масс-хроматограммы экстракта из мочи с добавлением 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола (t = 12.51 мин) для ионов с m/z = 450.3349 (а) и 435.3115 (б), полученные с применением ГХ/МСВР с электронной ионизацией в режиме многоионного детектирования.

граммы экстракта из мочи с добавлением 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола, концентрация которого составляла 2 нг/мл, по характеристичным ионам M^+ с m/z = 450.3349 и $[M^+–CH_3]$ с m/z = = 435.3115, полученные с применением ГХ/МСВР с электронной ионизацией в режиме многоионного детектирования. Видно, что ГХ/МС/МС/МС не уступает в селективности ГХ/МСВР.

Таким образом, благодаря применению ГХ/МС/МС/МС достигается специфичное определение 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диола в таких сложных матрицах, как биологические жидкости. Данный метод может быть использован для подтверждения результатов скрининга проб, содержащих 17α-метил-5β-андростан-3α,17β-диол, полученных методом ГХ/МСВР. С использованием данного подхода при повторном анализе пробы нет необходимости в дополнительной очистке экстракта методом высокоэффективной жидкостной или иммуноаффиной хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The World Anti-Doping Code Lausanne, Switzerland: WADA 2005. 82 p.
2. *Ayotte C., Goudreault D., Charlebois A.* // J. Chromatogr. 1996. V. 687. № 1. P. 3.
3. *Schänzer W., Delahaut P., Geyer H. et al.* // Ibid. 1996. V. 687. № 1. P. 93.
4. *Marcos J., de la Torre X., Gonzalez J.C. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 522. № 1. P. 79.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 499–501

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.544

ВЭЖХ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОПТЕРИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ДЛЯ КЛИНИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

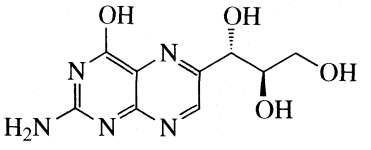
© 2007 г. А. А. Дутов, Д. А. Никитин, З. Ц. Ринчинов, П. П. Терешков, П. Б. Цыдендамбаев, А. А. Федотова

Читинская медицинская академия

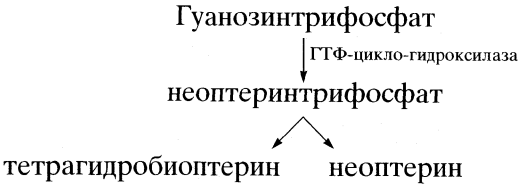
E-mail: denkill@hotbox.ru

Предложен ВЭЖХ-метод определения неоптерина в биологических жидкостях, реализованный на стандартном хроматографическом оборудовании. Разработана твердофазная экстракция неоптерина из сыворотки крови и мочи на картриджах с 30 мг сверхсшитого полистирола. Разделение проведено на хроматографе "Irica" (Japan) с УФ- (350 нм) и флуориметрическим детектированием (ex350-em430 нм), степень экстракции 96–113%, чувствительность при УФ-детекции – 0.1 нг, при флуориметрической детекции – ~0.03 нг (сигнал/шум = 3). Показано, что метод пригоден для рутинного клинического анализа неоптерина в биологических жидкостях.

Неоптерин относится к птеридинам, которые представляют собой производные гуанозинтрифосфата. По химической структуре



неоптерин – D-эритро-1',2',3'-тригидроксипропилптеридин – промежуточный продукт биохимической трансформации гуанозинтрифосфата в тетрагидробиоптерин [1]:



Тетрагидробиоптерин является естественным кофактором для моноаминоксидаз ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина, триптофана) и NO-синтазы, а также участвует в синтезе таких нейромедиаторов, как серотонин и дофамин.

Нарушение биосинтеза тетрагидробиоптерина вызывает серьезное неврологическое заболевание (атипичная фенилкетонурия). Биологическая функция самого неоптерина до конца не выяснена, хотя установлено, что метаболиты неоптерина являются антиоксидантами. Однако исследования in vitro показали, что совместное действие фактора некроза опухолей альфа (ФНО-α) и 7,8-дигидронеоптерина усиливает апоптоз клеток за счет действия активного кислорода. Кроме того, неоптерин играет определенную роль в механизме цитотоксического действия активированных макрофагов [2, 3].

Определение концентрации неоптерина в биологических жидкостях актуально для диагностики, мониторинга, оценки эффективности лечения и прогноза широкого спектра заболеваний.

Популярные методы ВЭЖХ-анализа неоптерина основаны на кислотной депротеинизации биологических образцов [4, 5], которая может приводить к разрушению неоптерина. Кроме того, это сопровождается разбавлением образца и снижением чувствительности, что крайне нежелательно, поскольку неоптерин содержится в сыворотке крови в очень малых количествах (~5.52 ± ± 1.36 нг/мл [6]). Цель данной работы – разработка чувствительного и воспроизводимого метода определения неоптерина в биологических жидкостях.

Базовый раствор стандарта D-неоптерина (100 нг/мл, "Sigma") готовили на 0.01 M NaOH, рабочий – получали разбавлением базового до концентрации 1 нг/мл. Полностью окисленную стабильную форму неоптерина получали по методу [7] путем добавления 0.1 мл реагента Fe-ЭДТА к 1 мл сыворотки или мочи и последующей инкубации в течение 20 мин при комнатной температуре. Твердофазную экстракцию проводили на картриджах с 30 мг сверхсшитого полистирола ("Синтез полимерных сорбентов", Москва). Регенерацию и кондиционирование производили последовательно 1 мл метанола и 1 мл воды, после чего самотеком загружали 1 мл биопробы. Промывали сорбент картриджа 1 мл воды и высушивали под вакуумом в течение 2 мин. Неоптерин элюировали 1 мл смеси ацетонитрил – метанол – вода (1 : 1 : 1 по объему), упаривали досуха в термостате с пассивной конвекцией, сухой остаток растворяли в

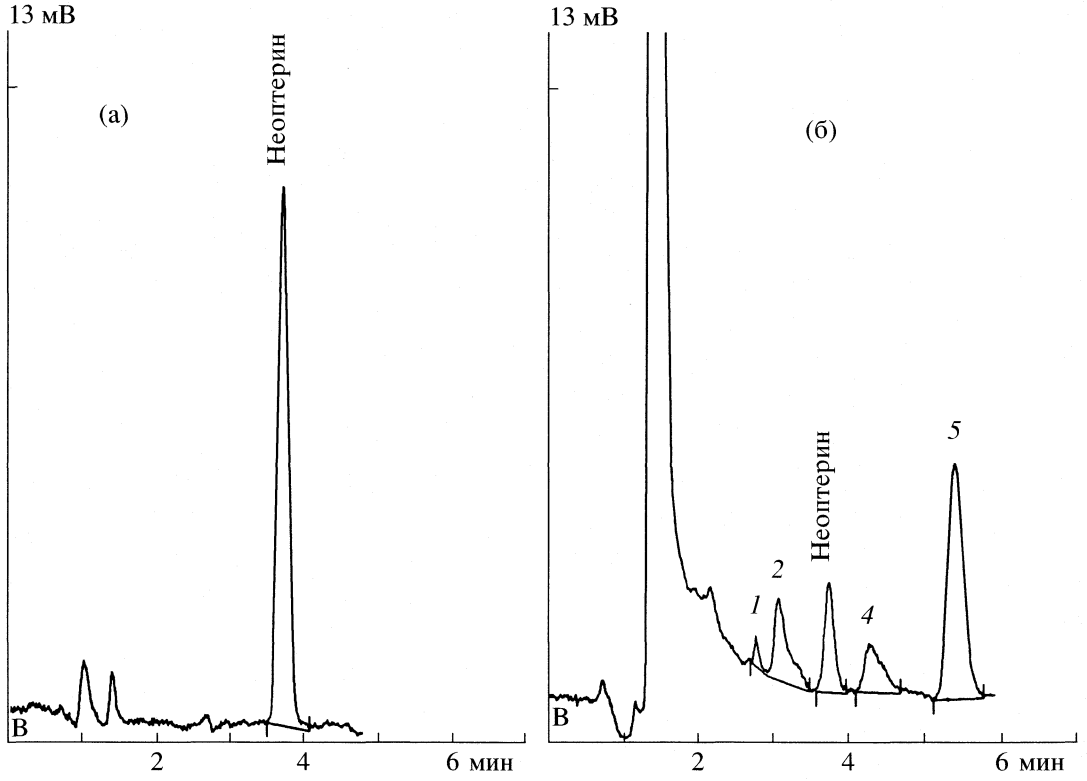


Рис. 1. Хроматограммы: а – стандарта неоптерина (5 нг), б – экстракта пула serum (0.2 мл), УФ-детекция. Амплитуда пика стандарта 10.7 мВ, неоптерина serum – 2.2 мВ. Концентрация неоптерина в serum 5.1 нг/мл.

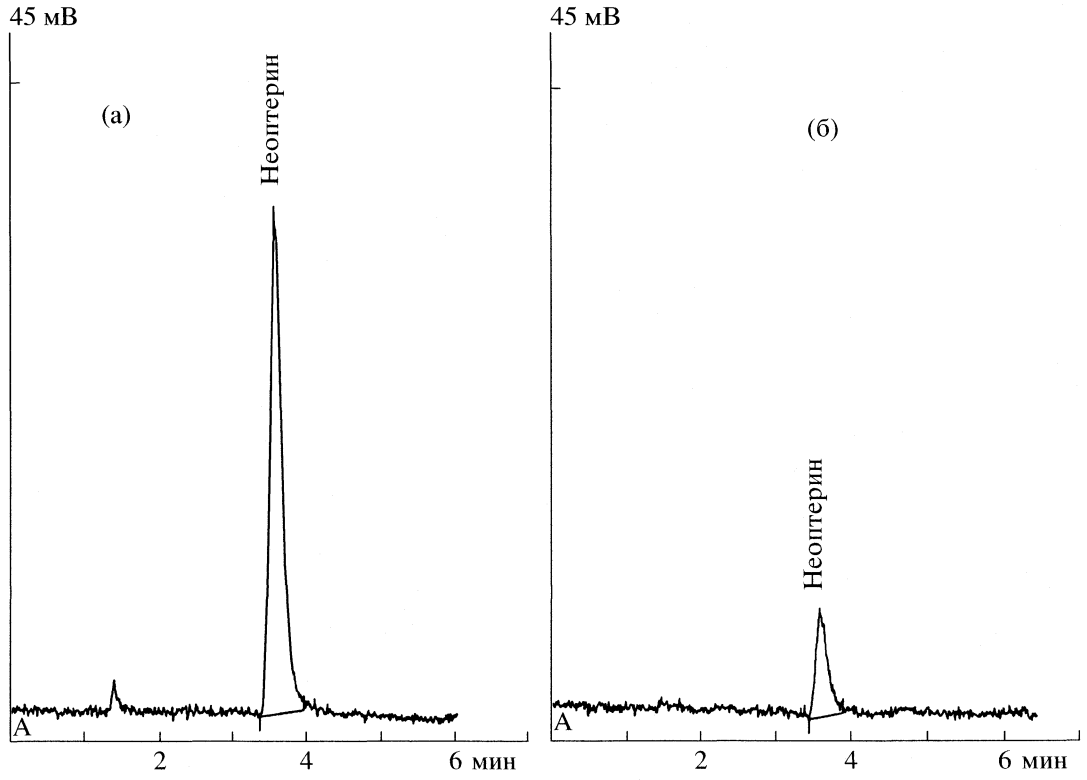


Рис. 2. Хроматограммы: а – стандарта неоптерина (5 нг), б – экстракта пула serum (0.2 мл), флуориметрическая детекция. Амплитуда пика стандарта 35 мВ, неоптерина serum – 7.4 мВ. Концентрация неоптерина в serum 5.3 нг/мл.

100 мкл элюента и 20 мкл вводили в петлю инжектора.

Анализ проводили на хроматографе "Irica" (Japan), флюориметрический детектор "Hitachi MPF-4" с кюветой на 9 мкл. Колонка 100 × 4 мм с Диасфер C_{16} 5 мкм, 5000 ТТ ("БиоХимМак", Москва) + + предколонка с C_{18} 4 × 3 мм ("Phenomenex", USA); УФ-детекция при 350 нм, флюориметрическая ex350-em – при 430 нм (щели по 10 нм); Элюент: ацетонитрил – вода (1 : 99 по объему), скорость потока 600 мкл/мин, давление 40 бар. Время удерживания неоптерина ~3.6 мин. Высокая чистота экстрактов позволила определять неоптерин с помощью УФ-детекции (рис. 1), при этом чувствительность метода составила 0.1 нг (сигнал/шум = 3). Чувствительность при флуориметрической детекции в 3.8 раза выше, чем при УФ-детекции (рис. 2). Степень экстракции 96–113%. Метод пригоден для рутинного клинического анализа неоптерина в биологических жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фукс Д., Самсонов М.Ю., Вейс Г. и др.* // Тер. архив. 1993. № 5. С. 80.
2. *Шевченко О.П., Олефиренко Г.А., Орлова О.В.* // Лаборатория. 2000. № 4. С. 6.
3. *Шевченко О.П., Олефиренко Г.А., Орлова О.В.* // Лаб. медицина. 2001. № 4. С. 55.
4. *Carru C., Zinellu A., Sotgia S. et al.* // Biomed. Chromatogr. 2004. V. 18. P. 360.
5. *Tachibana D., Fukumasu H., Shintaku H. et al.* // Int. J. Mol. Med. 2002. № 9. P. 49.
6. *Slazyk W.E., Splerto F.W.* // Clin. Chem. 1990. V. 36. № 7. P. 1364.
7. *Rippin J.J.* // Ibid. 1992. V. 38. № 9. P. 1722.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 502–506

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.544

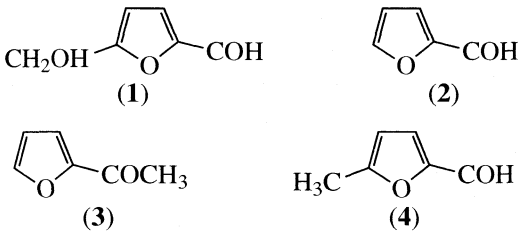
СОЧЕТАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ С ВЭЖХ-ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ФУРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЛАХ

© 2007 г. Н. А. Проскурина*, М. М. Ильин*, В. А. Даванков*, К. С. Сычев, С. Ю. Костиков*****

**Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*
E-mail: davank@ineos.ac.ru
***ЗАО "Найтек Инструментс", Москва*
E-mail: chromplus@list.ru
****ЗАО ОРГРЭС, Москва*
E-mail: kostikov@orgres-f.ru

Разработана хроматографическая методика определения 5-гидроксиметилфурфурола, фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола (продуктов деструкции электроизоляции) в трансформаторном масле с применением твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле для концентрирования аналитов. Основные преимущества данной методики – высокая воспроизводимость, чувствительность и экспрессность; предел определения каждого производного фурана не превышает 30 мкг/л, что позволяет определять целевые аналиты на уровне 1% от их установленной предельной концентрации; коэффициенты извлечения для фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола превышают 95%, для 5-гидроксиметилфурфурола находятся в интервале 75–80%.

Основным количественным методом диагностики состояния изоляции маслонаполненного электрооборудования в настоящий момент является определение в рабочем масле четырех соединений – производных фурана:



1 – 5-гидроксиметилфурфурол, **2** – фурфурол, **3** – 2-ацетилфуран, **4** – 5-метилфурфурол. Эти вещества образуются в процессе каталитической термоокислительной деградации целлюлозы – основного компонента трансформаторной изоляции.

Согласно утвержденному РАО "ЕЭС" документу [1], определение проводится методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. При этом перевод аналитов из рабочего минерального масла в пробу осуществляется жидкостной экстракцией в фазу ацетонитрила. Данная методика обеспечивает приемлемые (>0.9) значения степеней извлечения, однако, полученные по этой методике пробы сильно загрязнены углеводородами масла, что приводит к быстрому выходу обращенно-фазовых хроматографических колонок из строя даже при их регулярных промывках ацетонитрилом. Более того, инжекция пробы в чистом ацетонитриле неизбежно приводит к некоторой потере эффективности разделения, особенно для наиболее полярного 5-гидроксиметилфурфурола.

В некоторых лабораториях применяют несколько модифицированную методику [2], согласно которой, экстракция аналитов из масла проводится не чистым ацетонитрилом, а применяемой подвижной фазой – смесью ацетонитрила с водой в объемном отношении 15 : 85. В результате пробы получаются приемлемой чистоты, и для нормальной эксплуатации хроматографических колонок достаточно периодически, через каждый десяток анализов, промывать их ацетонитрилом. Потери эффективности разделения в этом случае не происходит, так как состав пробы совпадает с составом подвижной фазы. Основной недостаток методики – низкие (~0.5) значения степеней извлечения [2].

Предлагаемая в данной работе альтернатива заключается в подготовке пробы при помощи метода твердофазной экстракции (ТФЭ) [3] с последующим определением аналитов в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ. В качестве адсорбционного материала для ТФЭ предложено применять сверхсшитый полистирол, способный эффективно поглощать ароматические соединения из неполярных сред на основе предельных углеводородов с последующей легкой их десорбцией водно-органическими смесями. Эти свойства обусловлены

тем, что нейтральный сверхсшитый полистирол в неполярных средах селективно взаимодействует с адсорбатами преимущественно за счет образования лабильных комплексов с переносом заряда π–π-типа, а в полярных органических растворителях ведет себя как типичный гидрофобный обращенно-фазовый адсорбент [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазная экстракция. Для ТФЭ применяли картриджи 20 × 8 мм, заполненные сверхсшитым полистиролом Purosep 200 (Purolite, UK) зернением 70–140 мкм. Образцы пропускали при помощи манифолда под действием вакуума со скоростью 2 мл/мин. Для проведения анализа 2 мл масла растворяли в 8 мл гексана марки "ос.ч.", 10 мл раствора пропускали через картридж. Для удаления остатков углеводородной основы пропускали еще 2 мл гексана, затем картридж оставляли под вакуумом для просушки в течение 2 мин. Аналиты смывали различными смесями ацетонитрил–вода вручную при помощи пластмассового шприца.

ВЭЖХ анализ. Для обращенно-фазовой ВЭЖХ фурановых производных применяли систему Agilent 1100 с диодно-матричным детектором и обращенно-фазовой колонкой 50 × 4 мм Wakosil C18RS 3 мкм. Подвижную фазу ацетонитрил–вода 12.5 : 87.5 (об.) подавали со скоростью 0.6 мл/мин. Детектирование проводили на трех длинах волн (270, 285, 300 нм), опорная длина волны (применяется для количественного определения) – 285 нм. Объем пробы 10 мкл. Время анализа 2.5 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение кривых проскока. Для изучения сорбирующей способности сверхсшитого полистирола и получения кривых проскока аналитов через картридж навеску чистого вещества растворяли в гексане. В результате были получены четыре раствора: 5-гидроксиметилфурфурола, фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола в гексане с концентрацией 0.213, 0.3, 0.24 и 0.36 г/л соответственно. Для 2-ацетилфурана подобным образом приготовили также раствор в смеси гексан–минеральное масло 9 : 1 (об.) концентрации 0.27 г/л.

Результаты представлены на рис. 1. Объемы проскока трех (кроме 5-гидроксиметилфурфурола) фурановых производных из гексана (т.е. объемы фильтрата, при которых проскок достигает значения 10% от исходной концентрации) находятся в интервале 14–18 мл. Практически одинаковые адсорбционные свойства фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола в данных условиях объясняются тем, что они имеют схожие структуры π-электронных систем: фурановое ароматическое кольцо, сопряженное с карбонильной группой. 5-Гидроксиметилфурфурол ведет себя достаточно нетипично – он удерживается адсорбентом количественно. Возможное объяснение состоит в том, что адсорбент Purosep 200, по-видимому, содержит остаточные количества металла от используемого в процессе синтеза катализатора Фриделя–Крафтса, скорее всего, хлорида железа(III). 5-Гидроксиметилфурфурол склонен к хелатированию подобных ионов, поскольку хелатный комплекс имеет устойчивую пятицентровую структуру.

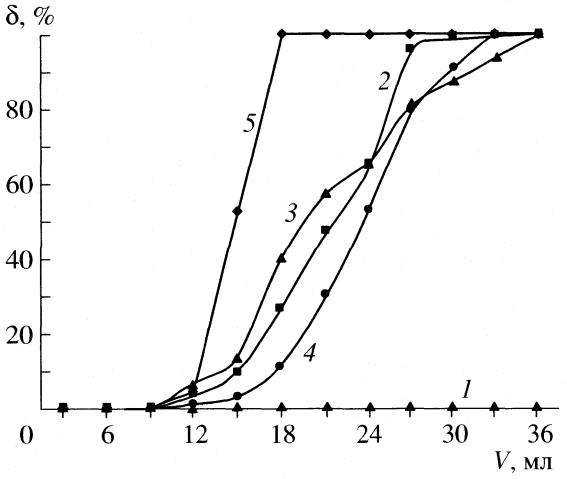


Рис. 1. Кривые проскока в гексане (δ, % от исходной концентрации) фурановых производных: *1* – 5-гидроксиметилфурфурол, *2* – фурфурол, *3* – 2-ацетилфуран, *4* – 5-метилфурфурол, *5* – 2-ацетилфуран (гексан–масло 9 : 1); *V* – объем пропускаемого образца.

Для 2-ацетилфурана в смеси гексан–масло объем проскока составляет ~12 мл. Более того, после прохождения объема проскока (12 мл) кривая проскока резко (за 3 мл) выходит на плато 100%, в отличие от поведения кривой для этого аналита на чистом гексане, которая выходит на плато после объема проскока (14 мл) плавно, за ~20 мл (см. рис. 1). Такой эффект, нередко наблюдаемый для реальных объектов, связан с конкурентной сорбцией других компонентов матрицы, и в практической работе требует введения некоторого "запаса прочности" в методику ТФЭ. Другими словами, максимальный объем пропускаемого образца должен быть, по крайней мере, на 20% меньше, чем объем проскока, полученный на модельной смеси гексан–масло (12 мл), т.е. 10 мл.

Таким образом, при объеме элюирующей смеси 2 мл (см. ниже) и объеме пропускаемого образца, раствора гексан–масло 8 : 2, равного 10 мл, при желаемой степени извлечения 100% концентрация аналитов в элюате должна в точности отражать концентрацию аналитов в экстрагируемом рабочем масле.

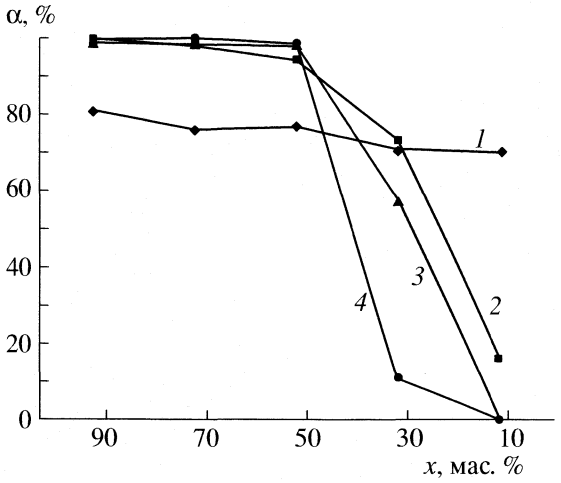


Рис. 2. Зависимости степени извлечения (α) от доли ацетонитрила (*x*) в элюирующей смеси ацетонитрил–вода (элюирование проводится 2 мл смеси); *1* – 5-гидроксиметилфурфурол, *2* – фурфурол, *3* – 2-ацетилфуран, *4* – 5-метилфурфурол.

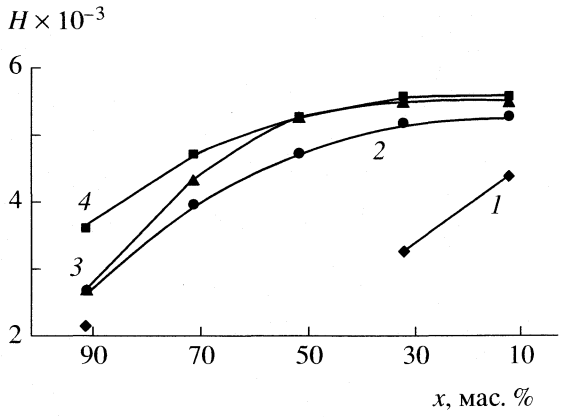


Рис. 3. Зависимости эффективности (число теоретических тарелок) от доли ацетонитрила (*x*) в пробе на основе смеси ацетонитрил-вода (эффективность по пику 5-гидроксиметилфурфурола нельзя точно определить в двух случаях по причине его наложения на системный пик): *1–4* – см. рис. 2.

Оптимизация состава элюирующей смеси в процедуре ТФЭ и состава растворителя пробы. Оптимальным с точки зрения простоты и экспрессности методики вариантом является случай, когда элюат с ТФЭ картриджа и становится пробой, т.е. напрямую анализируется методом ВЭЖХ. Кроме того, эффективность разделения оказывается максимальной, если состав растворителя пробы не слишком сильно отличается от состава используемой в ВЭЖХ подвижной фазы, в данном случае ацетонитрил–вода 12.5 : 87.5.

На практике при элюировании фурановых производных со сверхсшитого полистирола смесями ацетонитрил–вода различного состава уменьшение доли ацетонитрила в элюирующей смеси приводит к уменьшению степеней извлечения (см. рис. 2). Существует и другая тенденция – при уменьшении доли ацетонитрила увеличивается чистота пробы, а также эффективность разделения методом ВЭЖХ (см. рис. 3). Задача состоит в нахождении оптимума, т.е. такой доли ацетонитрила в элюирующей смеси, при которой как степень извлечения, так и чистота получаемых проб и эффективность разделения были бы на достаточно высоком уровне.

Из рис. 2 видно, что критическая доля ацетонитрила в смеси составляет 50%, при ее дальнейшем уменьшении степени извлечения значительно снижаются. В принципе, такой элюат как ацетонитрил–вода 1 : 1 может быть проанализирован напрямую, поскольку в этом случае достигается приемлемая эффективность (см. рис. 3). Однако в этом случае в выбранных условиях анализа на хроматограмме появляется небольшой системный пик, который неполно разделяется с первым пиком 5-гидроксиметилфурфурола. Уже при введении пробы в 30%-ном ацетонитриле этот эффект исчезает, и 5-гидроксиметилфурфурол может свободно определяться даже на пределе детектирования.

Таким образом, оптимальной элюирующей смесью служит смесь ацетонитрил–вода 1 : 1. После элюирования к 2 мл элюата целесообразно добавить 1 мл воды, и уже элюат (смесь ацетонитрил–вода 1 : 2) применять как пробу для ВЭЖХ-анализа. При этом в формулу расчета концентрации необходимо ввести поправочный коэффициент на разбавление элюата, равный 1.5.

Как следует из рис. 2, степень извлечения 5-гидроксиметилфурфурола слабо зависит от состава элюата, что является достаточно нетипичным. Это также можно объяснить хелатированием соединения остаточными количествами катализатора в составе ТФЭ-адсорбента. Впрочем, было найдено (см. ниже), что степень извлечения 0.75–0.80 хорошо воспроизводится для 5-гидроксиметилфурфурола при 10 последовательных анализах на одном картридже, при работе с концентрациями фурановых производных до уровня 100 мкг/л (100 ppb). Таким образом, опасность последовательного загрязнения проб (carry-over) может появиться лишь при анализе образцов с большой концентрацией фурановых производных (>100 мкг/л). Во избежание этой опасности после отбора 2 мл элюата картридж целесообразно промывать еще 5–10 мл смеси ацетонитрил–вода 1 : 1.

Параметры ВЭЖХ-анализа. Установление предела определения. В табл. 1 приведены времена удерживания фурановых производных и их спектральные отношения $\lambda_{300}/\lambda_{285}$. Контроль спектральных отношений пиков резко повышает на-

дежность идентификации соединений на хроматограммах сложных смесей.

На рис. 4 показана хроматограмма минерального масла с добавками фурановых производных на уровне 30 мкг/л (30 ppb). Соотношение сигнал/шум для 2-ацетилфурана минимально и равно 10 на опорной длине волны 285 нм. Следовательно, значение концентрации 30 мкг/л можно считать пределом определения по данной методике даже для этого соединения.

Согласно документу [1], сумма фурановых производных в трансформаторном масле нормируется на уровне не более 10 мг/кг. Таким образом, данная методика позволяет уверенно определять фурановые производные на уровне 1% от предельного значения. Потенциал методики продемонстрирован на рис. 5. На хроматограмме достаточно чистого рабочего масла можно видеть следовые количества 5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола на уровне предела детектирования (<5 мкг/л, <5 ppb, в сумме – на уровне 0.1% от предельного значения).

Степени извлечения. Для этого исследования были взяты два образца рабочего трансформаторного масла с различных подстанций с пренебрежимо малой (<10 мкг/л или <10 ppb в сумме) концентрацией фурановых производных. В образцы добавляли каждое из четырех производных фурана на уровне 100 мкг/л. Для каждого образца проводили по 10 анализов, причем концентрирование проводили на одном картридже. Результаты суммированы в табл. 2. Из табл. 2 следует, что коэффициенты извлечения для фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола превышают 95%, а для 5-гидроксиметилфурфурола находятся в интервале 75–80%.

Окончательный вариант методики. К 2 мл отстоявшегося трансформаторного масла добавляют 8 мл гексана. Полученный раствор (10 мл) пропускают под вакуумом водоструйного насоса со скоростью не более 2 мл/мин через 20 × 8 мм-картридж со сверхсшитым полистиролом Purosep 200. Картридж промывают 2 мл чистого гексана при той же скорости, затем оставляют под вакуумом на просушку в течение 2 мин. Аналиты смывают 2 мл смеси ацетонитрил–вода 1 : 1, в элюат добавляют 1 мл воды. Полученную пробу анализируют методом ВЭЖХ (условия см. выше). Картридж промывают 5 мл смеси ацетонитрил–вода 1 : 1, сушат 2 мин под вакуумом и пропускают ~1 мл гексана.

Таблица 1. Времена удерживания (τ, мин) и спектральные отношения для фурановых производных

Соединение	τ	$\lambda_{300}/\lambda_{285}$, нм
5-Гидроксиметилфурфурол	0.58	0.600
Фурфурол	0.96	0.384
Ацетилфуран	1.44	0.372
5-Метилфурфурол	1.91	0.920

Таблица 2. Средние степени извлечения $\bar{\alpha}$ четырех фурановых производных для двух образцов масла

Соединение	№ 1	№ 2
5-Гидроксиметилфурфурол	76.5 ± 1.3	79.5 ± 0.4
Фурфурол	99.0 ± 0.5	93.9 ± 0.6
2-Ацетилфуран	95.2 ± 1.1	95.5 ± 1.2
5-Метилфурфурол	98.3 ± 0.9	98.4 ± 0.8

Примечание. Приведены среднеквадратичные отклонения (не умноженные на коэффициент Стьюдента). Число определений n = 10 для каждого образца.

Количественное определение осуществляют по методу внешнего стандарта. Для одноточечной калибровки применяют раствор фурановых производных в ацетонитриле. Концентрацию каждого фуранового производного в исследуемом масле рассчитывают по формуле

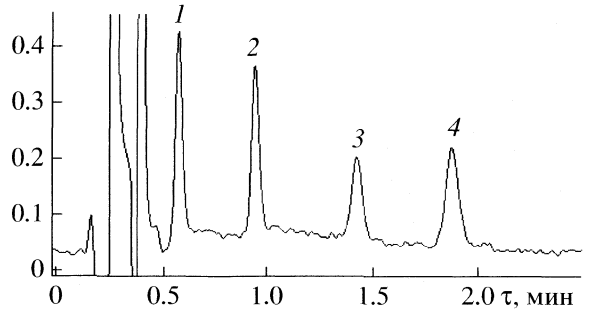


Рис. 4. Хроматограмма чистого минерального масла с добавками фурановых производных на уровне 30 мкг/л (30 ppb): *1–4* – см. рис. 2.

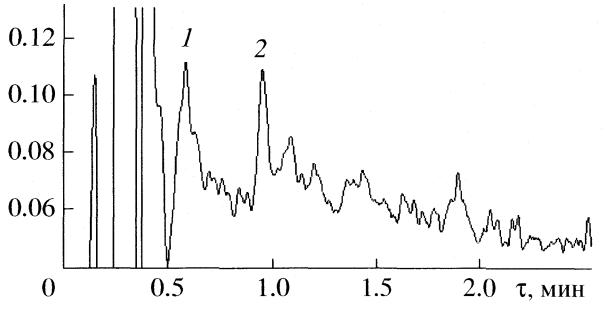


Рис. 5. Хроматограмма достаточно свежего рабочего масла. На хроматограмме видны следы 5-гидроксиметилфурфурола (*1*) и фурфурола (*2*) на уровне предела детектирования (менее 5 ppb).

$$c, \text{ мкг/л} = c_{ст} s \times 1.5/s_{ст},$$

где $c_{ст}$ – концентрация аналита в стандартном ацетонитрильном растворе, s – площадь пика аналита, $s_{ст}$ – площадь пика стандарта, 1.5 – поправка на разбавление элюата.

Таким образом, специфическая способность сверхсшитого полистирола селективно удерживать ароматические соединения из неполярного растворителя позволила разработать практически важную высокочувствительную методику контроля состояния электроизоляции маслонаполненных промышленных трансформаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Костиков С.Ю.* Определение содержания производных фурана в электроизоляционных маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. РД 34.43.206–97.
2. *Сычев С.Н., Кострубин М.М., Сычев К.С.* // Зав. лаборатория. 2002. Т. 68. № 9. С. 19.
3. *Сычев К.С., Даванков В.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. Вып. 1. С. 5–28.
4. *Sychov C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A., Sochilina K.O.* // J. Chromatography A. 2004. V.1030. P. 17.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 507–511

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.544

МОНОЛИТНЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА В КАПИЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. Е. Н. Викторова, А. Ю. Канатьева, А. А. Королев, А. А. Курганов

Российская академия наук
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Изучено влияние условий синтеза монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола на их хроматографические свойства. Показано, что пористость и проницаемость колонок сильно меняются уже при небольшом отклонении от оптимальных условий проведения полимеризации монолита в колонке. Напротив, минимальная величина ВЭТТ оказывается не очень чувствительной к изменениям условий синтеза и составляет ~10–20 мкм. Установлено, что более существенный эффект изменение условий получения монолита оказывает на наклон правой ветви кривой Ван-Деемтера (параметр C), причем наиболее пологая кривая наблюдается у колонок, полученных в оптимальных условиях. Отмечено, что величина минимальной ВЭТТ для полимерных монолитных колонок оказывается сопоставимой с аналогичной величиной для силикагельных монолитных капиллярных колонок, но последние демонстрируют примерно на порядок более низкие значения параметра C.

Современная жидкостная хроматография наиболее широко использует колонки, заполненные мелкодисперсными сорбентами. Эффективность упакованной колонки в оптимальных условиях возрастает обратно пропорционально размеру частиц сорбента, заполняющего колонку. Уменьшение размера частиц от 25–20 мкм (типичного для жидкостной хроматографии середины 70-х годов) до 2–5 мкм (используемых в настоящее время) позволяет повысить более чем на порядок удельную эффективность колонок. Однако использование микронных и субмикронных частиц приводит к значительному возрастанию давления, которое должно быть приложено к колонке для создания оптимального потока подвижной фазы, и колонки, упакованные частицами размером менее 3 мкм, должны иметь укороченную длину, чтобы не превышать предельных давлений, допустимых для современных ВЭЖХ-систем. Как следствие этого, общая эффективность, достигаемая для хроматографической колонки в жидкостной хроматографии, последние 10–15 лет остается постоянной на уровне ~15000–20000 теоретических тарелок.

Чтобы достичь эффективности, превосходящей эффективность колонок, рутинно используемых в жидкостной хроматографии, были испытаны различные методы. Наиболее прямой путь – создание хроматографии сверхвысокого давления [1], позволяющей использовать колонки, заполненные субмикронными частицами. Недавно коммерческий прибор для жидкостной хроматографии сверхвысокого давления был выпущен на рынок фирмой Waters (США). Этот прибор позволяет рутинно проводить разделения при давлении до 1500 атм. Однако такого давления едва хватает, чтобы использовать, например, колонку длиной 25 см, заполненную сферическим сорбентом с размером зерна 1.5 мкм. В оптимальных условиях она может обеспечить разделение с эффективностью 50000–80000 теоретических тарелок, но дальнейшее повышение эффективности для этого метода затруднительно, так как требует использования еще более высоких давлений, которые в рутинной практике сегодня еще не доступны.

Альтернативный метод повышения эффективности колонок [2] предполагает использование полых капиллярных колонок, что широко распространено в газовой хроматографии. Как известно, эффективность полых колонок возрастает обратно пропорционально их внутреннему диаметру, и чтобы на капиллярной колонке в жидкостной хроматографии достичь высокой эффективности, капилляр должен иметь диаметр не более 10 мкм. Поверхность такого капилляра ничтожна, и соответственно он обладает очень низкой емкостью. Чтобы избежать перегрузки такой колонки, величина пробы не должна превышать нескольких нанограммов, что создает очень большие трудности при детектировании обычно используемыми детекторами. Поэтому до настоящего времени эти колонки не получили сколько-нибудь значительного распространения в жидкостной хроматографии.

Свойства приготовленных монолитных капиллярных колонок

Колонка	l, см	Условия полимеризации			ε, %	$B_0 \times 10^{-9}$, см^2
		t, °C	τ, мин	c, %		
1	28.0	75	30	38	87.8	1.4
2	26.5	75	60	38	83.5	2.2
3	26.5	75	60	38	83.5	2.2
4	28.9	75	90	38	79.7	1.6
5	28.9	75	100	38	81.1	0.5
6	27	75	120	38	79.1	1.7
7	27.7	75	180	38	74.1	1.6
8	27.8	75	240	38	71.8	0.4
9	28.7	75	60	35	83.0	4.04
10	52.0	75	60	36.5	83.5	6.46
11	51.1	75	60	40	71.4	0.26
12	28.5	75	60	41	85.6	0.2
13	30.2	78	60	38	78.8	0.6
14	26.1	70	60	38	85.3	–

Обозначения: l – длина, τ – время, c – концентрация мономера.

Большей емкостью обладают капиллярные колонки, заполненные микросферическими сорбентами. Поэтому они привлекли внимание исследователей в так называемой электрохроматографии [3]. В электрохроматографии электроосмотический поток подвижной фазы создается за счет приложенного к концам колонки напряжения. В принципе электрохроматография позволяет работать с сорбентами со сколь угодно малым размером частиц, но сложный процесс заполнения колонок, создание фритт на концах колонки и особенно проблемы при эксплуатации колонок привели к тому, что заполненные капиллярные колонки находят лишь очень ограниченное применение в исследовательских лабораториях. Более широко в жидкостной хроматографии были изучены колонки с так называемыми монолитными сорбентами.

Первые публикации, посвященные получению монолитных колонок, относятся к концу 60-х–началу 70-х годов прошлого столетия, когда было описано применение полимерных пен как стационарных фаз в газовой хроматографии (ГХ) [4]. Последующие публикации [5, 6] и патенты [7–9] показали принципиальную возможность получения монолитных колонок для ГХ как на основе пен, так и на основе осадительной поликонденсации полиуретанов. Однако дальнейшие исследования монолитных колонок были практически прекращены, поскольку широкое развитие в 70-х годах в ГХ получили полые капиллярные колонки. Интерес к монолитным колонкам проявляется вновь только с конца 80-х годов прошлого столетия, но уже в области жидкостной хроматографии (ЖХ) [10–12].

Результаты первых исследований монолитных колонок в ЖХ [10–12] показали, что для них могут быть достигнуты высокие суммарные значения эффективности (до 200000 теоретических тарелок на колонку длиной 2–2.5 м). Они характеризуются пологой кривой Ван-Деемтера, позволяющей проводить разделения при высоких линейных скоростях подвижной фазы. Однако коммерческие образцы монолитных колонок, реализованные фирмой "Мерк" (ФРГ), имеют длину только 10–15 см и диаметр 4 мм. По эффективности они соответствуют колонкам, заполненным сорбентами с зернением ~5 мкм [13, 14], получение более длинных и/или более эффективных колонок встречает большие сложности. Колонки большей длины могут быть получены в капиллярном формате, но для них отмечены существенный вклад [15, 16] сопротивления массопереносу между стационарной и подвижной фазами в уширение хроматографической зоны.

Цель данной работы – на примере капиллярных монолитных колонок на основе дивинилбензола (ДВБ) выяснить влияние условий синтеза монолита на хроматографические и динамические свойства колонок и соотнести их с литературными данными для стандартных аналитических колонок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез монолитных колонок. Синтез колонок проводили по методике, описанной в [17]. Все колонки получали из кварцевого капилляра с внутренним диаметром 100 мкм и наружным диаметром 350 мкм. Остальные свойства полученных колонок представлены в таблице.

Аппаратура. Тестирование капиллярных монолитных колонок проводили на изократическом жидкостном хроматографе фирмы "Шимадзу" (Япония), скомпонованном из насоса высокого давления марки LC-10AD и УФ-детектора с переменной длиной волны SPD-10A в сочетании с капиллярной ячейкой. Пробу вводили с помощью крана-дозатора фирмы "Реодайн" (США), снабженного петлей на 2 мкл. Так как насос может подавать подвижную фазу со скоростью не ниже 10 мкл/мин, то для получения меньшего расхода элюента через колонку и для уменьшения объема вводимой пробы перед колонкой устанавливали делитель потока. Сбор данных с детектора производили с помощью программного обеспечения "ChromStar" фирмы SCPA, GmbH.

Реактивы. Все используемые растворители имели квалификацию не ниже "ч.д.а.", их использовали без дополнительной очистки. В качестве неудерживаемого вещества, используемого для определения мертвого времени и мертвого объема колонки, применяли тиомочевину. В качестве

тестовых компонентов использовали нитробензолы и алкилбензолы. Все реактивы имели квалификацию "ч.д.а.".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства колонок, полученных полимеризацией ДВБ в присутствии инициатора и порообразователя, представлены в таблице. Видно, что с увеличением продолжительности синтеза пористость получаемых монолитных колонок уменьшается (колонки 1–8) и приближается к теоретическому значению 62%, которое можно было бы ожидать при 100%-ной конверсии мономера и в отсутствие контрактации при образовании полимера. В то же время теоретическое значение не было достигнуто при проведении полимеризации даже в течение 4 ч. Это свидетельствует о том, что либо не весь мономер превратился в полимер (что маловероятно, учитывая легкость полимеризации ДВБ), либо не весь полимер был включен в структуру монолита и незакрепленная часть была удалена в процессе промывки колонки.

Проницаемость колонок (B_0) (таблица) не демонстрирует какой-либо отчетливой зависимости от времени полимеризации – высокая проницаемость наблюдалась у колонок как с высокой, так и с низкой пористостью. Объяснение этого кажущегося несоответствия достаточно очевидно: проницаемость колонки не является какой-то средней величиной, характеризующей усредненное строение колонки, а определяется ее проницаемостью в самом плотном месте, даже если оно имеет очень ограниченные размеры. Косвенно отсутствие корреляции между пористостью колонки и ее проницаемостью свидетельствует о нерегулярном строении монолита внутри колонки.

Эффективность монолитных капиллярных колонок оценивали по кривым Ван-Деемтера, показывающим зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, (ВЭТТ) от средней линейной скорости подвижной фазы в колонке (рис. 1). В отличие от ГХ, где обычно удается наблюдать полную кривую Ван-Деемтера [18], в ЖХ обычно можно измерить только восходящую ветвь кривой. Нисходящая ветвь в ЖХ определяется при очень малых линейных скоростях, что приводит к очень длительным измерениям, которые на практике трудно реализуемы. Как видно из рис. 1, нисходящую ветвь кривой Ван-Деемтера не удалось наблюдать ни для одной из приготовленных монолитных колонок даже при минимальной средней линейной скорости (~0.5 мм/с).

ВЭТТ колонок непрерывно снижается при уменьшении скорости потока и при минимальных использованных скоростях составляет 10–20 мкм. Этот результат сопоставим с приведенными для монолитных капиллярных [19] и монолитных

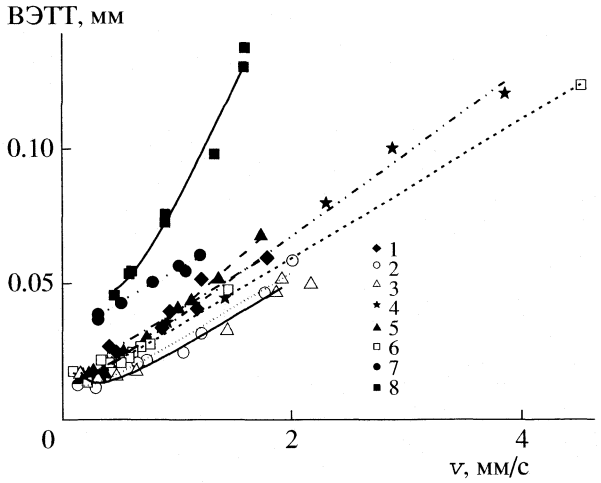


Рис. 1. Зависимости Ван-Деемтера для монолитных капиллярных колонок 1–8 (таблица), полученных при разном времени полимериации монолита. Элюент – ацетонитрил/вода = 60/40, сорбат – бензол, комнатная температура, v – средняя линейная скорость.

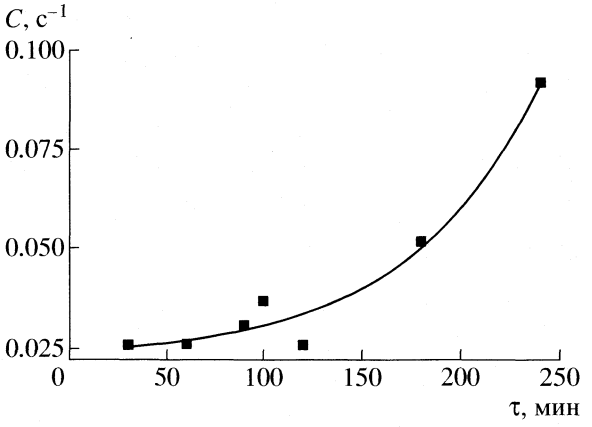


Рис. 2. Зависимость параметра C в уравнении Ван-Деемтера от времени полимеризации монолита.

стандартных аналитических [20] колонок на основе силикагеля. Продолжительность полимеризации не оказывает сильного влияния на величину ВЭТТ, если она не превышает 120 мин, а при дальнейшем увеличении времени полимеризации величина ВЭТТ начинает быстро расти (рис. 1). Одновременно сильно возрастает значение коэффициента C в уравнении Ван-Деемтера (рис. 2), что указывает на замедление кинетики массопередачи между подвижной и стационарной фазами. Таким образом, для получения монолитных капиллярных колонок на основе ДВБ с оптимальными хроматографическими характеристиками продолжительность полимеризации не должна превышать 1–2 ч. Следует отметить, что наблюдаемые корреляции в целом соответствуют полученным при исследовании тех же колонок в ГХ, где они выражены, однако, значительно более резко [17].

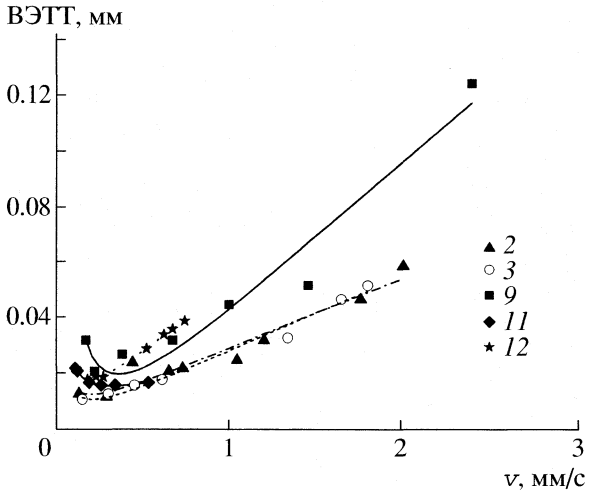


Рис. 3. Зависимости Ван-Деемтера для монолитных капиллярных колонок 2, 3, 9, 11 и 12 (таблица), полученных при разном содержании ДВБ в полимеризационной смеси. Элюент – ацетонитрил/вода = 60/40, сорбат – бензол, комнатная температура.

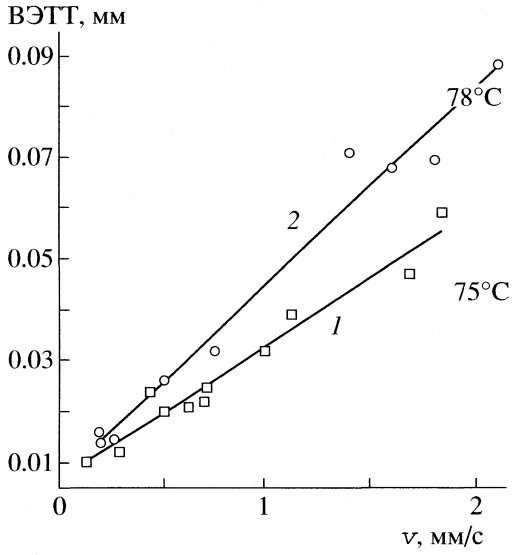


Рис. 4. Зависимости Ван-Деемтера для монолитных капиллярных колонок, полученных при разных температурах полимеризации: *1* – 75, *2* – 78°C. Элюент – ацетонитрил/вода = 60/40, сорбат – бензол.

На рис. 3 приведены зависимости Ван-Деемтера для колонок, полученных с разным содержанием мономера в полимеризационной смеси. Видно, что оптимальное содержание мономера в смеси, при котором наблюдается наиболее пологая кривая Ван-Деемтера, составляет ~38%. При понижении количества мономера в смеси пористость колонки возрастает, и восходящая ветвь кривой Ван-Деемтера становится более крутой, хотя само минимальное значение ВЭТТ при этом изменяется незначительно. Повышение содержания мономера в смеси >38% приводит к понижению пористости и к возрастанию угла наклона кривой Ван-Деемтера при практически неизменном значении ВЭТТ в минимуме.

Сходное влияние на профиль кривой Ван-Деемтера и пористость колонки оказывает изменение температуры полимеризации. Лучшие результаты были получены при проведении полимеризации при 75°C. Понижение температуры на 5 K привело к получению более проницаемой колонки, для которой, тем не менее, не удалось провести хроматографические измерения, поскольку она не разделяла тестовую смесь сорбатов (колонка 14, таблица). Напротив, повышение температуры до 78°C приводит к заметному снижению пористости и проницаемости колонки (колонка 13), возрастанию коэффициента C в уравнении Ван-Деемтера от 0.027 до 0.039 с (рис. 4) при практически неизменном значении ВЭТТ колонки в минимуме (~12 мкм).

Приведенные выше данные позволяют заключить, что изменение условий синтеза монолитных колонок в ЖХ влияет, прежде всего, на их пористость и проницаемость, тогда как минимальная величина ВЭТТ меняется относительно слабо. Еще один параметр, сильное влияние на который оказывают условия синтеза, – это наклон правой ветви кривой Ван-Деемтера (рис. 1 и 3). Этот параметр заслуживает более подробного рассмотрения, поскольку он характеризует способность колонки к проведению скоростных разделений. Для аналитических монолитных колонок отмечен очень пологий профиль правой части кривой Ван-Деемтера [10, 11], что обычно связывают с малым размером доменных частиц, формирующих структуру монолита.

В теории хроматографии параметр C рассматривается состоящим из двух вкладов, один из которых относят к сопротивлению массопередаче между подвижной фазой и поверхностью стационарной фазы (C_M), а второй – к массопереносу внутри стационарной фазы (C_S) [21]:

$$C = C_M + C_S = \omega d_p^2/D_M + qkd_f^2/(k+1)^2 D_S, \quad (1)$$

где ω и q – константы, d_p – размер частиц сорбента, D_M и D_S – коэффициенты диффузии сорбата в подвижной и стационарной фазах соответственно, k – фактор удерживания и d_f – толщина слоя (пленки) неподвижной фазы.

Как видно из выражения (1), первое слагаемое уменьшается при уменьшении размера зерна сорбента, что в случае монолитных колонок должно было бы соответствовать уменьшению размера доменов, формирующих структуру монолита. Однако такая интерпретация справедлива только для плотноупакованных слоев сорбента, в общем же случае он связан с размером каналов, через которые протекает подвижная фаза. Так, в случае полых капиллярных колонок величина d_p представляет внутренний диаметр капилляра [2].

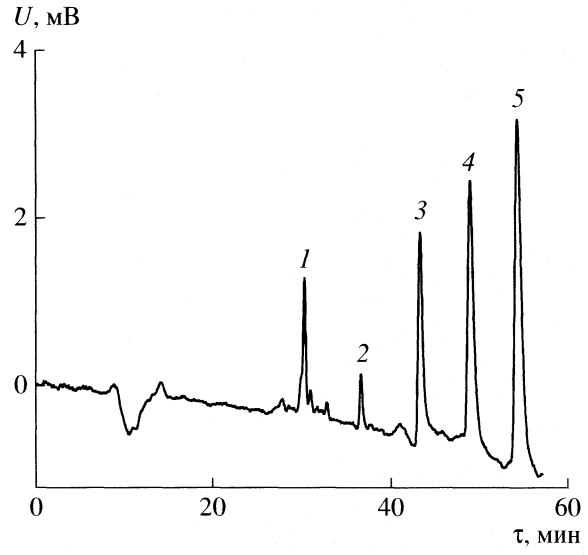


Рис. 5. Разделение тестовой смеси сорбатов на колонке 3. Элюент – ацетонитрил/вода = 3/1, v = 1 мм/с; сорбаты: *1* – тиомочевина, *2* – нитробензол, *3* – бензол, *4* – толуол, *5* – этилбензол.

Интерпретация второго слагаемого достаточно однозначна в ГЖХ, но в адсорбционной хроматографии такие параметры, как толщина слоя d_f, куда диффундирует сорбат, и сам коэффициент диффузии в стационарной фазе D_S не столь очевидны. В случае пористых сорбентов второе слагаемое рассматривают как вклад от диффузии сорбата внутрь пор сорбента [22], что вряд ли применимо к монолитным колонкам, рассматриваемым в данной работе, поскольку доменные частицы по условиям синтеза предполагаются не пористыми.

С этой точки зрения, в случае монолитных колонок выражение (1) следует, вероятно, рассматривать как указание на то, что параметр C зависит как от размера каналов, по которым протекает подвижная фаза, так и от структуры доменов. Для аналитических монолитных колонок диаметром 4 мм на основе силикагеля величина параметра C, по данным [20], составляла от 0.2×10^{-3} (для неудерживаемого сорбата) до 3×10^{-3} с (для сорбата со значением $k \sim 4$). Примерно такие же значения были сообщены и для монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля [19]. Авторами [19] было отмечено, что по этому параметру монолитные колонки близки к колонкам, наполненным мелкозернистым сорбентом с зернением ~4–5 мкм. Для полимерных монолитных колонок, исследованных в данной работе, значения C оказываются заметно выше (рис. 2). Поскольку структура макропор монолитов на основе полимера или силикагеля примерно одинакова, то из выражения (1) можно заключить, что более высокое значение параметра C обусловлено различием структуры силикагельных и полимерных доменов. С практической точки зрения, это означает, что полимерные монолитные колонки для достижения высокой эффективности должны эксплуатироваться при меньших скоростях, чем их силикагельные аналоги. Но при оптимальной скорости потока подвижной фазы оба типа колонок демонстрируют сравнимые значения ВЭТТ и разделяющие свойства (рис. 5), которые у полимерных колонок дополняются высокой химической стабильностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacNair J.E., Lewis K.C., Jorgenson J.W.* // Analyt. Chem. 1997. V. 69. P. 983.
2. *Tock H.Y., Bjshoven C., Poppe H., Kraak J.C.* // J. Chromatogr. 1989. V. 477. P. 95.
3. *Dittmann M.M., Rozing G.P.* // J. Chromatogr. A. 1996. V. 744. P. 63.
4. *Crowley R.P.* U.S. Patent 3.422.605, January 1969.
5. *Ross W., Jefferson R.* // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 386.
6. *Schnecks H., Bieber O.* // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 109.
7. *Jefferson R., Salyer I.* U.S. Patent, 3.574.160, April 1971.
8. *Van Venrooy J.* U.S. Patent 3.347.020, October 1969.
9. *Salyer I., Jefferson R., Ross W.* U.S. Patent 3.580.843, May 1971.
10. *Hjerten S., Liao H., Zhang R.* // J. Chromatogr. 1989. V. 473. P. 273.
11. *Tennikova T., Svec F.* // J. Chromatogr. A. 1993. V. 646. P. 279.
12. *Tanaka N., Kobayashi H.* // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 376. P. 298.
13. *Tanaka N., Nagayama H., Kobayashi H. et al.* // J. High Resolut. Chromatogr. 2000. V. 23. P. 111.
14. www.merck.de
15. *Coufal P., Cihak M., Suchankova J. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 946. P. 99.
16. *Motokawa M., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // Ibid. 2002. V. 961. P. 53.
17. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 8. С. 1373.
18. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 709.
19. *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // J. Chromatogr., A. 2002. V. 965. P. 35.
20. *Kele M., Guiochon G.* // J. Chromatogr. F. 2002. V. 960. P. 19.
21. *Ettre L., Hinshow J.* Basic Relationships of Gas Chromatography. Cleveland: Advanstar, 1993.
22. *Poole C., Poole S.* Chromatography Today. Amsterdam: Elsevier, 1991.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 512–520

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ И РАЗДЕЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. А. В. Козин, А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

С использованием смеси пяти легких углеводородов проведен анализ эффективности и динамических характеристик монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола в газовой хроматографии. Хроматографические свойства колонок проанализированы с использованием двух вариантов уравнения Ван-Деемтера, одно из которых соответствует классическому выражению, а второе, предложенное Гиддингсом, учитывает перепад давления по длине колонки. Проанализированы кривые Ван-Деемтера и установлено, что основной вклад в размывание пиков происходит от диффузионных процессов в подвижной фазе, а вклад сопротивления массопереносу между подвижной и неподвижной фазами имеет подчиненное значение. В то же время для параметра A уравнения Ван-Деемтера и коэффициента C_s в модели Гиддингса, которые характеризуют структуру и кинетику массопередачи в стационарной фазе, получены отрицательные значения; этот факт указывает на необходимость дополнительных исследований монолитных капиллярных колонок, поскольку классическая теория предполагает параметры уравнения Ван-Деемтера сугубо положительными величинами. Отмечено, что в оптимальных условиях монолитные колонки позволяют достичь величины ВЭТТ, которая в 3–4 раза меньше, чем ВЭТТ полых капиллярных колонок равного диаметра.

Получение возможно более полного разделения исследуемой пробы при минимальном времени анализа – основная цель хроматографического разделения. В современной газовой хроматографии (ГХ) для достижения этой задачи применяют главным образом полые капиллярные колонки, позволяющие достичь большой суммарной эффективности при относительно небольшом сопротивлении колонки прохождению потока подвижной фазы [1]. Поскольку удельная эффективность полых капиллярных колонок составляет ~5000–7000 теоретических тарелок на метр длины колонки, то для получения большой суммарной эффективности их приходится использовать при длине в несколько десятков метров. Большая длина колонок приводит к увеличению времени анализа и не позволяет проводить экспрессные разделения.

В современной хроматографии развиваются различные подходы, направленные на преодоление отмеченных выше недостатков полых капиллярных колонок. Так, большей удельной эффективностью и производительностью отличаются капиллярные колонки, заполненные мелкодисперсными сорбентами [2–4], но они требуют слишком большого давления газа-носителя, для того чтобы использоваться в оптимальных условиях. Высокую удельную эффективность при высокой проницаемости можно получить для очень тонких полых капиллярных колонок с внутренним диаметром 10 мкм и меньше [5]. Однако такие колонки обладают крайне низкой нагрузочной емкостью, и они не совместимы с подавляющим большинством современных детекторов. С этой точки зрения более перспективным представляется развитие так называемых монолитных капиллярных колонок, когда сорбент синтезируется непосредственно в колонке. Впервые монолитные колонки были предложены в ГХ в самом конце 60-х годов прошлого столетия [6–10], но тогда они не привлекли большого внимания исследователей. Это было связано как с не очень высокой эффективностью первых монолитных колонок, так и с бурным развитием полых капиллярных колонок [11]. Лишь в последнее время были получены монолитные капиллярные колонки как на основе силикагеля [12, 13], так и на основе органических полимеров [14], обладающие высокой удельной эффективностью. Исследование этих колонок показало, что они имеют большой потенциал в скоростных ГХ-разделениях [14] и одновременно поставило целый ряд вопросов об их хроматографических свойствах. Так для монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля обнаружены значения коэффициентов уравнения Ван-Деемтера, не совместимые с их классической интерпретацией [15, 16]. В данной публикации мы приводим результаты исследования хроматогра-

Таблица 1. Свойства исследованных монолитных колонок

№	l, см	Условия полимеризации			$B_0 \times 10^9$, см^2	$\bar{U}_{min}$, мм/с	H_{min}, мм	p_{min}, атм
		t, °C	τ, мин	ДВБ, %				
1	24.7	75	30	38	6.4	–	–	–
2	28	75	30	38	1.4	40.9 (40.9)	0.16 (0.14)	21 (21)
3	29	75	45	38	2.4	73.7 (69.3)	0.11 (0.06)	22 (20)
4	27.1	75	45	38	2.4	–	–	–
5	27.8	75	60	38	2.5	72.9 (85.0)	0.09 (0.04)	21 (24)
6	26.5	75	60	38	2.2	74.6 (82.1)	0.08 (0.04)	24 (27)
7	28.7	75	60	38	2.3	89.1 (89.1)	0.07 (0.03)	30 (30)
8	28.9	75	90	38	1.6	79.3 (76.3)	0.10 (0.05)	43 (41)
9	28.9	75	100	38	0.5	43.2 (43.2)	0.05 (0.02)	67 (67)
10	28.4	75	110	38	0.4	39.1 (36.4)	0.04 (0.02)	71 (66)
11	27	75	120	38	1.7	39.3 (55.5)	0.20 (0.08)	15 (23)
12	28	75	180	38	1.6	38.1 (52.8)	0.22 (0.08)	17 (24)
13	29	75	180	38	2.3	38.1 (52.8)	0.22 (0.08)	12 (17)
14	27.8	75	240	38	0.4	13.0 (15.8)	0.61 (0.14)	24 (30)
15	29.3	78	30	38	5.4	46.7 (51.5)	0.26 (0.17)	6 (7)
16	30.2	78	60	38	0.6	46.9 (49.9)	0.06 (0.04)	33 (32)
17	29.4	78	120	38	0.3	32.0 (35.3)	0.05 (0.02)	77 (86)
18	29.4	75	30	41	1.1	39.4 (39.4)	0.12 (0.10)	28 (28)
19	28.7	75	60	41	0.2	19.9 (28.7)	0.05 (0.03)	70 (103)
20	29.1	75	90	41	0.1	13.7 (14.7)	0.05 (0.03)	87 (93)
21	26.1	70	60	38	–	–	–	–
22	28.5	70	120	38	22.9	–	–	–
23	28.5	70	240	38	0.6	–	–	–
24	29.9	70	1200	38	2.1	–	–	–
25	28.7	75	60	35	4.1	66.4 (83.2)	0.19 (0.11)	11 (15)
26	33.8	75	120	35	3.2	29.6 (51.3)	0.30 (0.12)	7 (14)
27	33.6	75	180	35	1.0	16.5 (22.7)	0.36 (0.16)	15 (21)
28	31.6	75	60	45	–	–	–	–

Обозначения: l – длина, $\bar{U}_{min}$ – оптимальная скорость, отвечающая минимуму на кривой Ван-Деемтера, для *изо*-бутана (в скобках – для *н*-бутана), H_{min} – минимальное значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), на кривой Ван-Деемтера для *изо*-бутана (в скобках – для *н*-бутана), p_{min} – давление на входе в колонку, необходимое для достижения $\bar{U}_{min}$, для *изо*-бутана (в скобках – для *н*-бутана).

фических свойств монолитных капиллярных колонок на основе органического полимера – дивинилбензола (ДВБ). Цель работы – изучение хроматографических свойств монолитных капиллярных колонок на основе ДВБ в ГХ-анализе и проверка наличия у них отмеченных выше необычных характеристик, обнаруженных у монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез монолитных колонок осуществляли по методике, описанной в [14]. Свойства полученных монолитных капиллярных колонок приведены в табл. 1.

Все хроматографические измерения проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, модернизированном

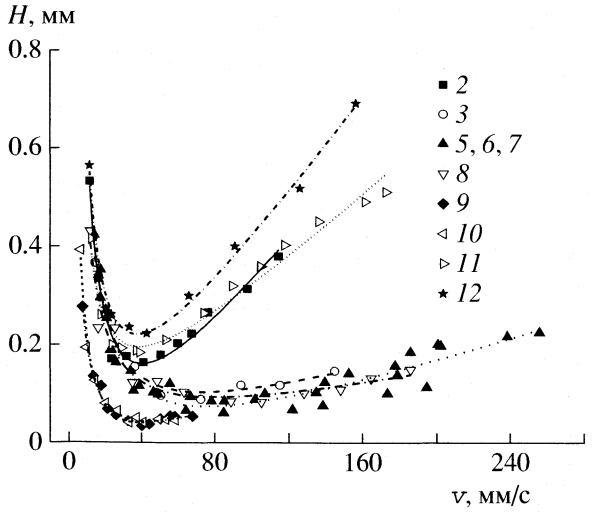


Рис. 1. Зависимости Ван-Деемтера для колонок, полученных при разных временах полимеризации. Номера колонок соответствуют таковым в табл. 1, сорбат – *изо*-бутан; *v* – линейная скорость газа; *2*, *3*, *5*–*12* – номера колонок.

для использования при повышенном давлении, как это описано нами в [16]. Хроматографические данные получали с помощью программного обеспечения "Экохром" фирмы "БойСофт" (Москва). Обработку полученных данных проводили с помощью программы "Origin" фирмы "Origin Lab" (США). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже "ч.д.а." и использовались без дополнительной очистки. Газ-носитель азот имел чистоту 99.99%. Расчет коэффициентов диффузии сорбатов в газах проводили по уравнению Фуллера–Шеттлера–Гиддингса [17]:

$$D_{AB} = 0.001T^{1.75}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}/p\left(\left(\sum v_A\right)^{1/3} + \left(\sum v_B\right)^{1/3}\right)^2, \quad (1)$$

где D_{AB} – коэффициент диффузии сорбата А в газе В, T – температура, К; M – молекулярная масса сорбата А и газа В, p – давление, атм; $\sum v$ – сумма атомных инкрементов сорбата А и газа В. Рассчитанное для бутана и изобутана значение коэффициента диффузии в азоте составило 13.4 мм^2/с при давлении 1 атм и температуре 80°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматографические свойства колонок обычно характеризуют зависимостью высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ, Н), от средней линейной скорости подвижной фазы $\bar{u}$ (кривая Ван-Деемтера). Полученные кривые для некоторых исследованных в данной работе капиллярных монолитных колонок показаны на рис. 1. Классическое выражение для зависимости Ван-Деемтера имеет вид несимметричной параболы:

$$H = A + B/\bar{u} + C\bar{u}, \quad (2)$$

где A, B и C – константы, отражающие вклад различных процессов в хроматографической колонке в суммарное уширение хроматографической зоны. Согласно теории [17] параметр A отражает уширение хроматографической зоны, возникающее за счет неоднородности упаковки колонки. Параметр B учитывает вклад в уширение хроматографической зоны от диффузии сорбата в подвижной фазе, а параметр C учитывает вклад в уширение, возникающий за счет сопротивления массопередаче между подвижной и стационарной фазами. С использованием нелинейной аппроксимации экспериментальных точек рассчитаны значения коэффициентов A, B и C, и найденные величины представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, аппроксимация экспериментальных данных классическим уравнением Ван-Деемтера приводит, практически во всех случаях, к отрицательным значениям параметра A. Эта тенденция отмечалась нами уже ранее при изучении монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля [18] и теперь она подтверждается при исследовании монолитных капиллярных колонок на основе ДВБ. С теоретической точки зрения, параметр A должен быть сугубо положительной величиной. Отрицательное значение параметра A соответствует сжатию хроматографической зоны, что в обычной хроматографии невозможно. Как одну из причин, объясняющих появление отрицательных значений для параметра A, мы отметили высокое давление газа-носителя [18], которое используется при применении монолитных колонок (табл. 1). С повышением давления изменяются коэффициенты диффузии сорбатов, что, однако, не учитывается классической моделью. При небольших давлениях эти изменения незначительны и ими обычно пренебрегают, но они могут вносить заметный вклад при большом перепаде давлений на колонке. Модель, учитывающая перепад давлений на колонке, была предложена Гиддингсом [19], и соответствующее выражение для кривой Ван-Деемтера, приведенное к традиционной форме H как функция $\bar{u}$ [16], представлено ниже:

$$H = (9/8)A + (27/16)B(1/K\bar{u}^2) + (3/4)C_M K\bar{u}^2 + C_S\bar{u}, \quad (3)$$

где $C = C_M + C_S$, K – коэффициент пропорциональности в соотношении между давлением на входе в колонку и линейной скоростью подвижной фазы, т.е. $p_i = K\bar{u}$. Это соотношение, как показано в [16], выполняется с точностью не хуже 1% уже при $p \geq 10$ атм.

Таблица 2. Параметры уравнений Ван-Деемтера (I) и Гиддингса (II), уравнения (1) и (2) соответственно; в скобках приведено стандартное отклонение

№	Сорбат	Модель	A, мм	B, мм^2/с	$C^* \times 10^3$, с	$C_S \times 10^3$, с	R^2	d_p, мкм (6)	d_p, мкм (8)
2	*н*-бутан	I	−0.31 (0.05)	9.1 (1.1)	5.00 (0.50)	–	0.957	–	12
		II	**−0.04 (0.03)**	24.5 (1.3)	−0.01 (0.02)	3.74 (0.99)	0.991		
	изо-бутан	I	−0.21 (0.03)	8.2 (0.4)	5.00 (0.40)	–	0.973	7	
		II	0.04 (0.04)	19.7 (1.7)	0.02 (0.02)	2.01 (1.29)	0.981		
3	*н*-бутан	I	−0.13 (0.00)	6.6 (0.1)	1.40 (0.03)	–	1.000	12	17
		II	0.09 (0.02)	10.3 (0.7)	0.05 (0.01)	−1.60 (0.50)	0.996		
	изо-бутан	I	−0.06 (0.03)	6.1 (0.5)	1.14 (0.24)	–	0.978	14	
		II	0.18 (0.05)	8.1 (1.9)	0.07 (0.03)	−2.70 (1.32)	0.970		
5	*н*-бутан	I	−0.11 (0.02)	6.4 (0.4)	0.91 (0.10)	–	0.968	5	16
		II	0.03 (0.02)	13.4 (1.1)	0.01 (0.00)	−0.09 (0.31)	0.979		
	изо-бутан	I	−0.09 (0.02)	6.6 (0.5)	1.20 (0.12)	–	0.948	5	
		II	0.06 (0.03)	13.4 (1.7)	0.01 (0.01)	0.07 (0.47)	0.950		
6	*н*-бутан	I	−0.16 (0.04)	7.8 (0.7)	1.27 (0.22)	–	0.945	–	15
		II	**−0.02 (0.02)**	19.8 (0.9)	0.00 (0.00)	0.84 (0.33)	0.991		
	изо-бутан	I	−0.11 (0.02)	7.0 (0.3)	1.40 (0.09)	–	0.985	5	
		II	0.07 (0.03)	15.0 (1.4)	0.01 (0.01)	−0.15 (0.51)	0.970		
7	*н*-бутан	I	−0.09 (0.01)	5.5 (0.2)	0.71 (0.05)	–	0.995	5	16
		II	0.03 (0.01)	13.6 (0.6)	0.01 (0.00)	−0.33 (0.17)	0.997		
	изо-бутан	I	0.07 (0.02)	6.0 (0.4)	0.78 (0.10)	–	0.982		
		II	0.10 (0.02)	12.5 (1.4)	0.02 (0.01)	−1.20 (0.43)	0.986		
8	*н*-бутан	I	−0.08 (0.02)	4.9 (0.3)	0.82 (0.14)	–	0.972	5	13
		II	0.06 (0.02)	14.2 (0.9)	0.01 (0.00)	−0.46 (0.37)	0.989		
	изо-бутан	I	−0.03 (0.03)	5.0 (0.5)	0.78 (0.23)	–	0.932	7	
		II	0.15 (0.04)	12.4 (2.1)	0.02 (0.01)	−1.61 (0.85)	0.949		
9	*н*-бутан	I	−0.12 (0.01)	3.0 (0.1)	1.63 (0.13)	–	0.997	9	7
		II	0.07 (0.02)	13.3 (0.8)	0.03 (0.01)	−2.66 (0.86)	0.994		
	изо-бутан	I	−0.07 (0.01)	2.6 (0.1)	1.37 (0.25)	–	0.986	10	
		II	0.11 (0.02)	9.7 (1.2)	0.04 (0.01)	−4.07 (1.28)	0.983		
10	*н*-бутан	I	−0.15 (0.03)	3.1 (0.2)	2.35 (0.57)	–	0.978	–	6
		II	0.01 (0.01)	16.3 (0.6)	0.00 (0.01)	0.46 (0.89)	0.998		
	изо-бутан	I	−0.12 (0.02)	3.1 (0.2)	2.05 (0.45)	–	0.987	5	
		II	0.06 (0.02)	14.9 (0.7)	0.01 (0.01)	−1.62 (0.99)	0.997		
11	*н*-бутан	I	−0.09 (0.01)	4.5 (0.2)	1.50 (0.07)	–	0.984	5	13
		II	0.04 (0.01)	10.7 (0.7)	0.01 (0.00)	0.37 (0.35)	0.977		
	изо-бутан	I	−0.06 (0.03)	5.0 (0.5)	3.40 (0.20)	–	0.965	–	
		II	0.01 (0.01)	14.6 (0.6)	−0.02 (0.00)	3.83 (0.28)	0.996		
12	*н*-бутан	I	−0.25 (0.04)	8.6 (0.7)	3.05 (0.38)	–	0.961	1	13
		II	**−0.01 (0.02)**	20.9 (0.7)	0.00 (0.01)	1.68 (0.45)	0.997		
	изо-бутан	I	−0.17 (0.02)	7.4 (0.4)	5.23 (0.21)	–	0.990	9	
		II	0.09 (0.02)	15.9 (0.9)	0.03 (0.01)	2.22 (0.59)	0.996		
13	*н*-бутан	I	−0.25 (0.04)	8.6 (0.7)	3.05 (0.38)	–	0.961	2	15
		II	**−0.01 (0.02)**	14.2 (0.5)	0.00 (0.01)	1.68 (0.45)	0.997		
	изо-бутан	I	−0.17 (0.02)	7.4 (0.4)	5.23 (0.21)	–	0.990	10	
		II	0.09 (0.02)	10.8 (0.6)	0.04 (0.01)	2.22 (0.59)	0.996		

Таблица 2. Окончание

№	Сорбат	Модель	A, мм	B, мм^2/с	$C^* \times 10^3$, с	$C_S \times 10^3$, с	R^2	d_p, мкм (6)	d_p, мкм (8)
14	*н*-бутан	I	–0.10 (0.04)	1.9 (0.4)	7.26 (0.90)	–	0.949	17	6
		II	0.17 (0.07)	0.6 (6.1)	0.11 (0.05)	–6.19 (5.00)	0.971		
	изо-бутан	I	–0.86 (0.24)	9.7 (2.3)	–	–	0.982	–	
		II	**–0.43 (0.52)**	81.7 (42.3)	–0.05 (0.32)	–	0.984		
15	*н*-бутан	I	–0.88 (0.16)	26.3 (4.5)	10.87 (1.11)	–	0.989	41	23
		II	0.21 (0.12)	11.3 (6.3)	0.62 (0.12)	–4.84 (2.65)	0.999		
	изо-бутан	I	–0.47 (0.04)	16.8 (1.2)	7.86 (0.31)	–	0.999	13	
		II	**–0.11 (0.13)**	23.8 (7.0)	0.06 (0.13)	5.19 (2.96)	0.998		
16	*н*-бутан	I	–0.05 (0.03)	2.4 (0.5)	0.96 (0.44)	–	0.917	12	8
		II	0.15 (0.06)	3.5 (7.4)	0.05 (0.02)	–5.07 (2.39)	0.940		
	изо-бутан	I	–0.06 (0.04)	2.9 (0.6)	1.32 (0.53)	–	0.901	0.4	
		II	0.19 (0.06)	2.8 (8.2)	0.06 (0.02)	–6.31 (2.66)	0.938		
17	*н*-бутан	I	–0.09 (0.02)	2.0 (0.2)	1.61 (0.33)	–	0.990	9	6
		II	0.02 (0.03)	17.1 (3.2)	0.03 (0.05)	–0.99 (2.08)	0.993		
	изо-бутан	I	–0.09 (0.02)	2.2 (0.2)	2.15 (0.49)	–	0.984	9	
		II	0.04 (0.03)	16.6 (2.6)	0.03 (0.06)	–0.78 (2.50)	0.989		
18	*н*-бутан	I	–0.40 (0.03)	9.9 (0.5)	6.28 (0.39)	–	0.987	15	10
		II	0.04 (0.05)	35.7 (4.5)	0.08 (0.03)	–1.67 (1.94)	0.991		
	изо-бутан	I	–0.34 (0.02)	9.2 (0.3)	5.93 (0.21)	–	0.995	15	
		II	0.08 (0.04)	31.9 (3.7)	0.08 (0.02)	–2.00 (1.60)	0.993		
19	*н*-бутан	I	–0.03 (0.03)	1.3 (0.2)	0.85 (1.13)	–	0.972	20	5
		II	0.21 (0.04)	3.0 (2.0)	0.15 (0.04)	–18.55 (4.93)	0.983		
	изо-бутан	I	–0.29 (0.05)	3.3 (0.2)	8.35 (1.63)	–	0.984	–	
		II	**–0.06 (0.02)**	26.4 (0.8)	–0.05 (0.02)	7.65 (1.89)	0.999		
20	*н*-бутан	I	–0.25 (0.01)	2.0 (0.0)	9.59 (0.48)	–	1.000	16	5
		II	0.07 (0.02)	17.4 (0.9)	0.10 (0.03)	–11.89 (3.20)	1.000		
	изо-бутан	I	–0.25 (0.03)	2.0 (0.1)	10.69 (1.79)	–	0.994	–	
		II	**–0.07 (0.03)**	23.4 (1.5)	–0.09 (0.04)	12.92 (5.50)	0.999		
25	*н*-бутан	I	–0.09 (0.01)	8.2 (0.3)	1.20 (0.05)	–	0.990	9	20
		II	0.09 (0.01)	13.1 (0.9)	0.03 (0.00)	–0.33 (0.21)	0.992		
	изо-бутан	I	–0.04 (0.02)	7.7 (0.6)	1.82 (0.09)	–	0.987	9	
		II	0.13 (0.02)	11.4 (1.2)	0.03 (0.01)	0.10 (0.27)	0.994		
26	*н*-бутан	I	–0.11 (0.04)	5.8 (0.7)	2.30 (0.31)	–	0.928	–	18
		II	**–0.02 (0.02)**	12.9 (1.0)	–0.02 (0.01)	2.51 (0.60)	0.990		
	изо-бутан	I	–0.07 (0.02)	5.7 (0.4)	6.10 (0.18)	–	0.997	4	
		II	0.05 (0.02)	11.1 (0.8)	0.01 (0.01)	5.23 (0.47)	0.999		
27	*н*-бутан	I	–0.04 (0.03)	2.3 (0.3)	4.38 (0.40)	–	0.955	9	10
		II	0.09 (0.05)	6.3 (2.0)	0.03 (0.03)	1.66 (2.18)	0.934		
	изо-бутан	I	–0.11 (0.06)	3.9 (0.7)	14.23 (0.92)	–	0.985	–	
		II	**–0.06 (0.06)**	16.9 (2.5)	–0.06 (0.04)	17.32 (2.70)	0.994		

* C_M в случае модели Гиддингса.

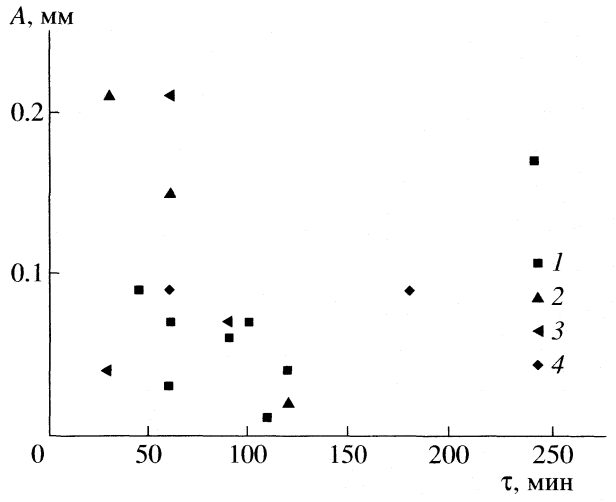


Рис. 2. Корреляция значения параметра A (модель Гиддингса) и времени синтеза монолита; *1* – колонки 2–14 , *2* – колонки 15–17, *3* – колонки 18–20, *4* – колонки 25–27, τ – время синтеза. Сорбат – бутан.

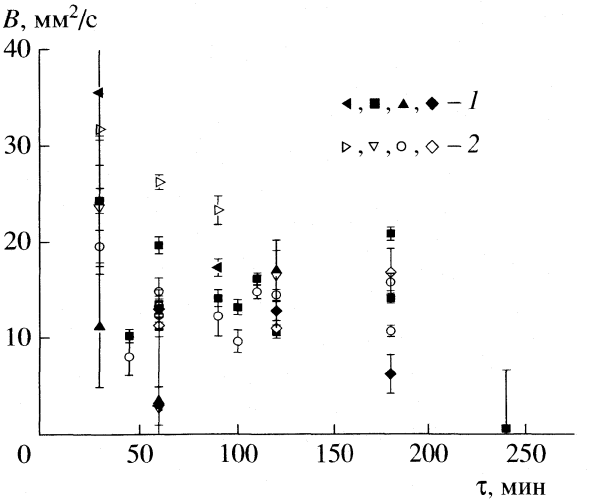


Рис. 3. Корреляция параметра B (модель Гиддингса) и времени синтеза монолита (τ). Обозначения см. рис. 2; *1* – *н*-бутан, *2* – *изо*-бутан. Вертикальные линии показывают стандартное отклонение для найденных величин.

Выражение (3) отличается от классического уравнения (2) наличием степенных зависимостей при коэффициентах B и C_M, что свидетельствует о большем вкладе этих термов в суммарное уширение хроматографической зоны при учете перепада давления по длине колонки.

Как видно из табл. 2, использование модели Гиддингса приводит в большинстве случаев к положительным значениям параметра A. В то же время для ряда колонок значение параметра остается отрицательным и при использовании модели Гиддингса (выделены в табл. 2 жирным шрифтом). Причина этого остается нам неизвестной. Попытка скоррелировать полученные положительные значения параметра A, например, с временем полимеризации монолита (рис. 2) также не приводит к обнаружению какой-либо отчетливой тенденции в изменении параметра. В случае заполненных хроматографических колонок значение параметра A обычно коррелирует с размером частиц сорбента d_p согласно выражению [17]:

$$A = 2\lambda d_p, \qquad (4)$$

где λ – постоянная, имеющая значение между 1 и 2 для хорошо упакованных колонок. В случае неплотно упакованных колонок величина λ заметно возрастает. Для монолитных колонок параметр A по аналогии должен был бы коррелировать с размером доменов, формирующих структуру монолита. Однако величины, получаемые по классическому выражению, отрицательны, а положительные значения, находимые с помощью модели Гиддингса (табл. 2), слишком велики и сравнимы с внутренним диаметром капиллярной колонки (100 мкм). Следует отметить, что отрицательные значения параметра A обнаружены у монолитных капиллярных колонок и в жидкостной хроматографии [20]. В то же время для монолитных колонок аналитического размера (4 × 125 мм) в [21], значения параметра A соответствуют классической интерпретации. Причины расхождений в значениях параметра A для капиллярных и аналитических монолитных колонок остаются пока не ясными и требуют дальнейших исследований.

Более определенные выводы можно сделать о параметре B в уравнении Ван-Деемтера, который согласно теоретическим моделям отвечает за уширение хроматографической зоны вследствие молекулярной диффузии. Значение параметра B дается выражением [17]

$$B = 2\gamma D_M, \qquad (5)$$

где γ = 0.6–0.8, константа, D_M – коэффициент диффузии сорбата в подвижной фазе.

Используя коэффициенты диффузии D_M бутана и изобутана в азоте (см. экспериментальную часть), из уравнения (5) нетрудно определить теоретическое значение параметра B, которое находится в пределах 16.1–21.4 мм²/с. Как видно из табл. 2, классическая модель Ван-Деемтера приводит к сильно заниженным значениям параметра B, тогда как модель Гиддингса позволяет получить значения, приближающиеся к теоретическим. Глобальная корреляция найденных величин параметра B со временем синтеза монолитной колонки вне зависимости от состава полимеризационной смеси и температуры полимеризации приводит к выводу, что значение параметра снижается с увеличением времени полимеризации (рис. 3). Если учесть отмеченное ранее (см. [14] и табл. 1) сни-

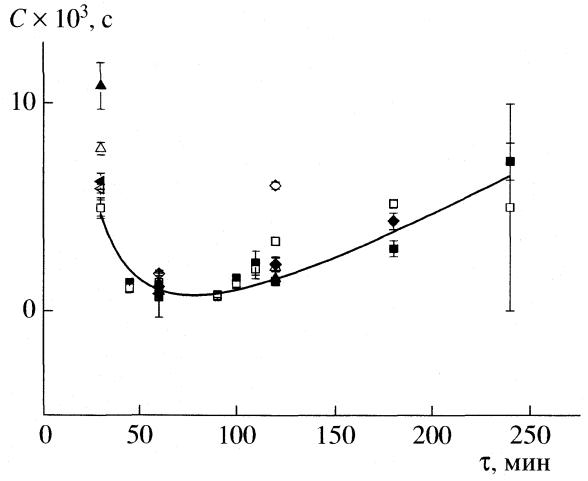


Рис. 4. Корреляция параметра C (модель Ван-Деемтера) и времени синтеза монолита. Обозначения см. рис. 3.

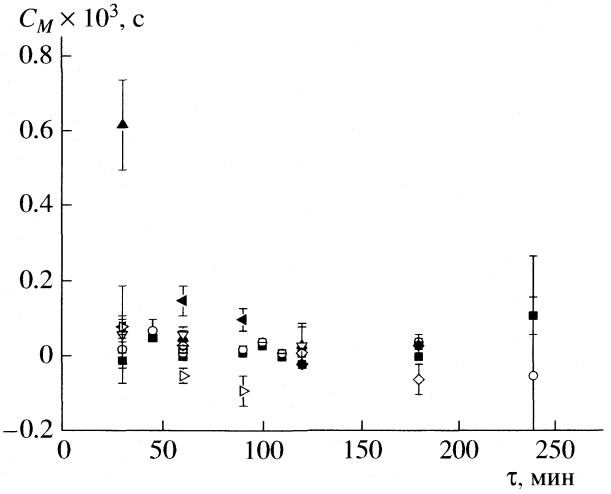


Рис. 5. Зависимость сопротивления массопередачи между подвижной фазой и поверхностью стационарной фазы (параметр C_M модели Гиддингса) от времени синтеза монолита. Обозначения см. рис. 3.

жение пористости колонок при увеличении времени полимеризации, то можно заключить, что эти два параметра связаны друг с другом, хотя теоретическая модель, согласно (4), такой взаимосвязи и не предполагает.

Параметр C в модели Гиддингса (как, впрочем, в ряде случаев и в классической модели) трактуется состоящим из двух частей, одна из которых относится к сопротивлению массопереносу из подвижной фазы на поверхность стационарной фазы (C_M), а вторая к массопереносу внутри стационарной фазы (C_S). Для колонок, заполненных гранулированным сорбентом, в теории ГЖХ получены следующие выражения для параметров C_M и C_S [17]:

$$C_M = \omega d_p^2 / D_M, \quad (6)$$

$$C_S = qkd_f^2/(1+k)^2 D_S, \quad (7)$$

D_M и D_S – коэффициенты диффузии сорбата в подвижной и стационарной фазах, d_p – размер частиц сорбента, k – фактор удерживания сорбата, d_f – толщина пленки неподвижной жидкой фазы, ω и q – константы.

Выражение (6) в приведенной выше форме справедливо только для плотно упакованных колонок, когда существует однозначная зависимость между размером частиц и размером межгранульных каналов. В случае неплотно упакованных колонок, предельным случаем которых являются полые колонки, d_p соответствует среднему размеру каналов в упаковке, как это следует из известного выражения Голея для полых капиллярных колонок [17]. Выражение Голея аналогично уравнению (6), но имеет другое значение константы ω, а величина d_p соответствует просто внутреннему диаметру капилляра.

Интерпретация (7) достаточно очевидна только в ГЖХ, тогда как в газо-адсобционной хроматографии (ГАХ) смысл величин d_f и D_S не вполне понятен. Иногда их интерпретируют как средний размер пор сорбента и коэффициент диффузии сорбата в пористую структуру сорбента соответственно [1, 17, 21]. В таком случае для непористых сорбентов и, вероятно, для монолитных колонок, содержащих только транспортные поры, параметр C_S должен быть равен 0.

Экспериментально найденные значения параметров C (для классической модели Ван-Деемтера) и C_M и C_S (для модели Гиддингса) приведены в табл. 2. Величины C в модели Ван-Деемтера имеют значения, сопоставимые с найденными для монолитных колонок на основе силикагеля [20, 21], и они демонстрируют наличие минимума в зависимости от продолжительности синтеза монолита (рис. 4). Значения параметра C_M, находимые по модели Гиддингса, оказываются на порядок меньшими, чем значения параметра C по классической модели (табл. 2). Это могло бы быть указанием на то, что сопротивление массопереносу через границу фаз имеет подчиненное значение, и основной вклад в размывание зоны вносит сопротивление массопереносу внутри стационарной фазы (рис. 5). Однако, как видно из табл. 2, параметр C_S принимает для многих колонок отрицательные значения, что не имеет физического смысла, и, кроме того, в тех случаях, когда он имеет положительное значение, точность его определения оставляет желать много лучшего (табл. 2). Таким образом, из полученных данных трудно сделать однозначный вывод о значимости вклада в раз-

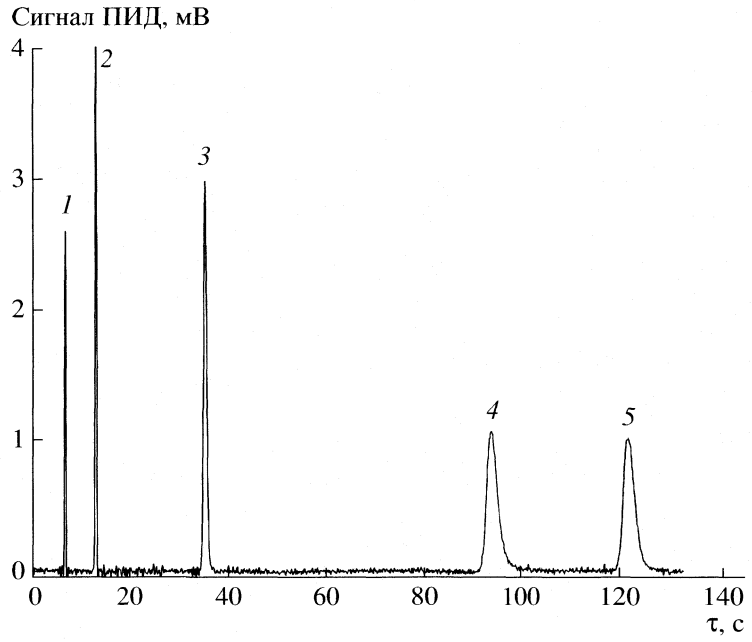


Рис. 6. Хроматограмма разделения тестовой смеси легких углеводородов на колонке 9. Условия проведения анализа: температура 80°C, давление 68 атм, скорость 44.33 мм/с. Сорбаты: *1* – метан, *2* – этан, *3* – пропан, *4* – изобутан, *5* – бутан.

мывание пика, происходящего от сопротивления массопереносу внутри стационарной фазы.

В целом анализ зависимостей Ван-Деемтера для монолитных колонок на основе дивинилбензола показывает, что основной вклад в размывание пиков на этих колонках, как это типично для газовой хроматографии, происходит от диффузионных процессов в подвижной фазе (из трех параметров A, B и C значение B наибольшее), а сопротивление массопередаче между подвижной и неподвижной фазами играет подчиненную роль (малое значение параметра C или C_M и C_S соответственно). В этой связи интересно определить эффективный размер частиц, формирующих структуру монолита (или, точнее, размер каналов, образуемых этими частицами). Этот параметр может быть рассчитан либо из известного соотношения для проницаемости заполненной колонки [17]:

$$B_0 = d_p^2/1012, \qquad (8)$$

либо по уравнению (6) из величины параметра C_M. В табл. 2 приведены эффективные размеры частиц, рассчитанные по (6) и (8). При этом в (6), чтобы получить значения d_p, сопоставимые с величинами, найденными по (8), необходимо использовать константу $\omega = 5$. Из приводимых в литературе значений ω [17] (0.02–5) это значение отвечает значительному вкладу сопротивления массопередаче в суммарное размывание хроматографической зоны. Данный вывод, однако, не согласуется со сделанным выше наблюдением о доминирующей роли диффузионного вклада в процесс уширения хроматографической зоны в ГХ на монолитных капиллярных колонках. Несоответствие теоретических моделей и противоречивость выводов, к которым приходит исследователь при их использовании, указывают на то, что современная теория нуждается в новом подходе для объяснения свойств монолитных колонок. В то же время применение монолитных колонок на основе дивинилбензола в ГХ позволяет получать скоростные и высокоэффективные разделения (рис. 6) сорбатов, что подчеркивает перспективность дальнейшего исследования этого нового для ГХ класса капиллярных колонок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poole C., Poole S.* Chromatography today. Amsterdam: Elsevier, 1991.
2. *Lauer H.H., Poppe H., Huber J.F.K.* // J. Chromatogr. 1977. V. 132. P. 1.
3. *Shen Y., Lee M.L.* // J. Chromatogr. A. 1997. V. 778. P. 31.
4. *Wu N., Medina J.C., Lee M.L.* // Ibid. 2000. V. 892. P. 3.
5. *Cramers C.A., Janssen H., van Deursen M.M., Leclercq P.A.* // Ibid. 1999. V. 856. P. 315.
6. *Crowley R.P.* U.S. Patent 3.422.605. January 1969.

7. *Ross W., Jefferson R.* // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 386.
8. *Schnecks H., Bieber O.* // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 109.
9. *Jefferson R., Salyer I.* U.S. Patent. 3.574.160. April 1971.
10. *Salyer I., Jefferson R., Ross W.* U.S. Patent, 3.580.843. May 1971.
11. *Lee M.L., Yang F.J., Bartle K.D.* Open Tubular Column Gas Chromatography. Theory and Praxis. N.Y.: Willey, 1984.
12. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1290.
13. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 1. С. 132.
14. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др.* // ВМС. 2006. Т. 48А. № 8. С. 1373.
15. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. аналит. химии. 2006. В печати.
16. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 896.
17. *Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider L.* Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie: Heidelberg, Hütig Verlag, 1996.
18. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 709.
19. *Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H.* // Anal. Chem. 1969. V. 32. P. 867.
20. *Motokawa M., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 961. P. 53.
21. *Kele M., Guiochon G.* // Ibid. 2002. V. 960. P. 12.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 521–531

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.13

ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В МАТЕРИАЛАХ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2007 г. В. В. Белоусов

Российская академия наук, Институт физико-химических проблем керамических материалов, Москва
E-mail:vvbelous@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2006 г.

Обобщены экспериментальные результаты исследований процессов поверхностного электро- и массопереноса в ионных твердых телах (керамика, композиты, наноструктуры, гетероструктуры). Показана важная роль межфазных и межзеренных границ в процессах переноса. Рассмотрено влияние фазового перехода смачивания на транспортные свойства твердых тел.

Поверхность является одним из основных дефектов структуры кристалла – классического объекта в физике и химии твердого тела. Обрыв химических связей на поверхности приводит к изменению координационной сферы поверхностных атомов. Нарушенная структура поверхности не может скачком перейти к упорядоченной структуре объема кристалла и, следовательно, существует некоторая переходная зона. Поэтому поверхность следует рассматривать не как геометрическую плоскость, а как поверхностную фазу, физико-химические свойства которой отличны от объемных.

В соответствии с принципом электронейтральности, накопление на поверхности электронного или ионного заряда приводит к возникновению в приповерхностной области кристалла компенсирующего заряда противоположного знака и формированию областей пространственного заряда (ОПЗ), влияющих на транспортные свойства. При переходе к нанометрическим масштабам, когда размеры кристалла сравнимы с шириной ОПЗ, свойства поверхности и объема становятся взаимосвязанными и их нельзя рассматривать изолированно.

Существенное влияние на транспортные свойства твердых тел могут оказывать поверхностные фазовые переходы (предсмачивание, смачивание и др.).

Большинство ионных проводников, применяемых в практических и научных целях, имеют развитую внутреннюю (границы зерен, межфазные границы) или внешнюю (тонкие пленки) поверхность. Интерес к изучению процессов поверхностного переноса ионов резко возрос после опубликования в 1973 году Лиангом [1] работы, в которой он показал, что ионная проводимость композита $LiI–Al_2O_3$ возрастает почти на два порядка величины по сравнению с чистым LiI. В науке о поверхности появилось новое направление – ионика поверхности, получившее в последнее время интенсивное развитие в связи с созданием новых технологий для микро- и наноионики. Наиболее существенный вклад в развитие этого направления внесли Вагнер [2] и особенно Майер [3, 4].

В настоящем обзоре кратко изложено современное состояние проблемы поверхностного переноса ионов в неорганических твердых телах.

МОДЕЛЬ СЛОЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА

Перенос заряженных частиц (катионов, анионов и электронов) в ионном кристалле, находящемся в электрохимическом поле, описывается уравнением Вагнера:

$$J_\kappa = (\sigma_\kappa / q_\kappa^2)\nabla\eta_\kappa, \quad (1)$$

где J_κ – поток заряженных частиц сорта κ, q_κ – их заряд, η_κ – электрохимический потенциал, σ_κ – удельная электропроводность частиц κ, являющаяся специфической характеристикой вещества и определяемая как:

$$\sigma_\kappa = q_\kappa c_\kappa u_\kappa, \quad (2)$$

где c_κ – концентрация κ-частиц, u_κ – их подвижность, численно равная скорости миграции в поле единичной напряженности. Подвижность заряженных частиц связана с коэффициентом диффузии D_κ соотношением Нернста–Эйнштейна:

$$D_\kappa = u_\kappa kT/q_\kappa, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура. Выразив u_κ из (2) и подставив в (3) получим соотношение, связывающее проводимость с коэффициентом диффузии:

$$\sigma_\kappa = D_\kappa q_\kappa^2 c_\kappa / kT. \quad (4)$$

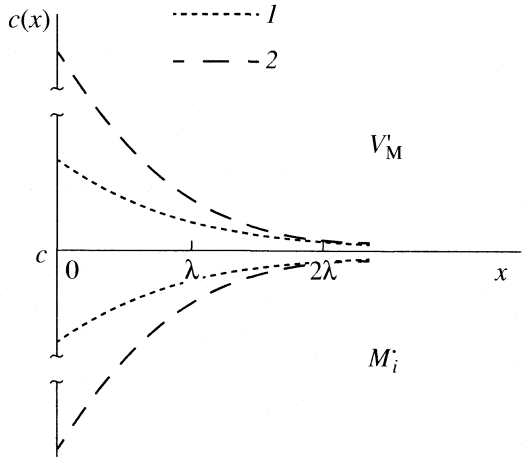


Рис. 1. Концентрационные профили точечных дефектов в ОПЗ: *1* – внешняя поверхность, *2* – внутренняя поверхность.

Из уравнения Вагнера (1) следует, что поток заряженных частиц пропорционален градиенту электрохимического потенциала. Уравнение Вагнера носит феноменологический характер и описывает электро- и массоперенос независимо от конкретного механизма движения заряженных частиц. Поэтому содержащийся в нем транспортный параметр σ определяется либо экспериментально, либо вычисляется в рамках микроскопической теории, связанной с выбором конкретной модели переноса.

В соответствии с моделью слоя пространственного заряда [3] на поверхности ионного кристалла может формироваться двойной электрический слой, влияющий на перенос ионов. Решающий вклад в понимание природы двойного электрического слоя в ионных кристаллах был сделан Леховцем. Он показал, что различие в энергиях образования катионных и анионных вакансий в кристаллах с разупорядоченностью Шоттки приводит к преимущественному выходу на поверхность ионов одного знака. В результате поверхность кристалла заряжается. Поверхностный заряд компенсируется пространственным зарядом избыточных вакансий, и в приповерхностном слое кристалла возникает ОПЗ.

В соответствии с номенклатурой Крегера–Винка, для ионного кристалла M^+X^- с разупорядоченностью Френкеля имеем:

$$M_M + V_i \longrightarrow M_i + V_M, \qquad (5)$$

где M_M – катион в узле решетки, V_i – вакансия в межузлии, M_i – катион в межузлии, V_M – вакансия в узле катионной подрешетки. При малой концентрации дефектов константа равновесия равна:

$$K = [M_i][V_M] = \exp(-\Delta G/kT), \qquad (6)$$

где G – энергия Гиббса формирования дефектов по Френкелю.

Соответствующая квазихимическая реакция точечных дефектов в ОПЗ имеет следующий вид [5]:

$$M_M + V_S \longrightarrow M_S + V_M, \qquad (7)$$

где M_S – катион на межзеренной или межфазной границе, V_S – свободный объем. При этом концентрация вакансий V_M в ОПЗ возрастает по мере приближения к границе, концентрация межузельных ионов понижается (рис. 1). Ширина ОПЗ приблизительно равна удвоенной дебаевской длине экранирования λ [3]:

$$\lambda^2 = \varepsilon\varepsilon_0 kT/(2q^2c), \qquad (8)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная. Величина λ зависит от концентрации подвижных носителей заряда и может варьироваться в ионных проводниках от десятков до сотен нанометров.

При равновесии электрохимический потенциал $\eta(x)$ заряженных носителей в ОПЗ постоянен

$$\eta(x) = \mu(x) + q\varphi(x), \qquad (9)$$

где $\varphi(x)$ и $\mu(x)$ – локальные электрический и химический потенциалы в ОПЗ соответственно;

$$\mu(x) = \mu^0 + kT\ln c(x), \qquad (10)$$

где $c(x)$ – локальная концентрация точечных дефектов в ОПЗ. Запишем условие равновесия в виде:

$$d\eta(x) = d(kT\ln c(x) + q\varphi(x)) = 0. \qquad (11)$$

Из (11) следует, что локальная концентрация точечных дефектов в ОПЗ выражается как:

$$c(x) = c\exp[-q(\varphi(x) - \varphi)/kT], \qquad (12)$$

где φ – объемный электрический потенциал, c – объемная концентрация точечных дефектов. Локальная концентрация точечных дефектов в ОПЗ зависит от разности между локальным и объемным электрическими потенциалами. Если $\varphi(x) - \varphi > 0$, концентрация отрицательных дефектов возрастает по экспоненте, соответственно, положительных уменьшается. При $\varphi(x) - \varphi < 0$ все происходит наоборот. Различают три типа ОПЗ: обогащение, обеднение и инверсию. Если концентрация основных носителей заряда в ОПЗ больше, чем в объеме кристалла, говорят об обогащении, если меньше – об обеднении или инверсии.

Перенос ионов в кристаллической решетке из одной позиции в другую на расстояние l может происходить как по вакансионному, так и межузельному термически активированному прыжковому механизму [6]. При этом ион преодолевает потенциальный барьер, обусловленный взаимодействием с окружающими ионами. В слабом

электрохимическом поле подвижность ионов в ОПЗ выражается как:

$$u = (q\gamma l^2 \nu/kT)\exp(-U/kT), \quad (13)$$

где ν – частота прыжков, γ – геометрический множитель, U – энергия активации миграции ионов. Модель слоя пространственного заряда предполагает, что подвижность носителей заряда в ОПЗ существенно не отличается от объемной. Это предположение не бесспорно. Известно, что поперечное электрическое поле может влиять на подвижность носителей заряда в ОПЗ, так называемый "эффект поля" [7]. Например, в полупроводниках "эффект поля" оказывает существенное влияние на подвижность носителей заряда в ОПЗ. Локальная проводимость ионов в ОПЗ записывается как:

$$\sigma(x) = qc(x)u. \quad (14)$$

Модель слоя пространственного заряда была предложена Майером [3] для объяснения повышенной проводимости ионов в композитах (или гетерогенно-легированных системах). По существу она приспосабливает традиционную концепцию объемного переноса ионов посредством точечных дефектов к ОПЗ. Существует другая точка зрения на эту проблему. Так, в работах [8–10] предложены модели, в которых повышение проводимости в композитах связывается с формированием на границах высокопроводящей твердой или жидкой фазы. Эти и другие модели будут обсуждены ниже.

МАТЕРИАЛЫ

Поликристаллы

Поликристаллические материалы обычно рассматривают как гетерогенные, состоящие из объемной (зерна) и поверхностной (границы зерен) фаз. Задача о протекании электрического тока через гетерогенные структуры впервые была поставлена Максвеллом. Он рассмотрел особенности протекания тока в двухфазной системе, представляющей конденсированное состояние. Оделевский проанализировал способы организации гетерогенных структур. Указывается на возможность двух различных способов организации. Матричные распределенные структуры, когда из двух или нескольких составляющих их фаз одна, какой бы малый объем она не занимала, образует связную матрицу, и статистические распределенные структуры отличаются тем, что составляющие их фазы геометрически равноправны. Поликристаллы следует отнести к матричным распределенным структурам, так как границы зерен образуют связную матрицу. Эффективная проводимость распределенных структур зависит от проводимостей составляющих фаз и их объемных долей.

Влияние границ зерен на электрические, диффузионные и дефектные свойства ионных поликристаллов хорошо известно. Например, в варисторах из ZnO границы зерен с пониженной концентрацией свободных электронов способствуют увеличению общего сопротивления на десять порядков величины [11, 12]. Сегрегация примеси SiO_2 на границах зерен стабилизированных оксидов циркония и церия снижает на несколько порядков величины их ионную проводимость по кислороду [13]. С другой стороны, границы зерен могут быть "коротко-замкнутыми контурами" [14] для переноса ионов. Так Аткинсон [15] и Кингери [16] показали, что коэффициент диффузии ионов по границам зерен NiO и Al_2O_3 на несколько порядков величины превосходит коэффициент диффузии ионов в объеме зерен. Аналогичный результат получен для поликристаллического ZnO [17]. Повышенная диффузионная проницаемость границ зерен прежде всего обусловлена их структурой. На границе между двумя разориентированными зернами существует значительная доля смещенных из своих обычных позиций ионов и, следовательно, избыточного свободного объема [18]. Таким образом, границам зерен присущи две ключевые характеристики, обеспечивающие повышенный транспорт ионов – это высокая плотность дефектов и подвижность ионов. Однако повышенная зернограничная проводимость не может обеспечить высокую ионную проводимость поликристаллического материала в целом по той причине, что доля площади поперечного сечения границ зерен в обычных поликристаллических материалах очень мала.

Рассмотрим другой пример – наноструктурный материал. В этом случае доля площади поперечного сечения границ зерен значительно возрастает, поэтому ионная проводимость материала может повышаться. Дополнительным фактором повышения проводимости на границах зерен, в соответствии с моделью слоя пространственного заряда, может служить образование ОПЗ. Ширина ОПЗ равна приблизительно удвоенной дебаевской длине экранирования (8) и составляет для твердого тела с $\varepsilon = 10$, $c = 10^{22}$ м$^{-3}$ и $q = 2$ при $T =$ = 1000 K около 30 нм. Таким образом, эффективная ширина границы, дающей вклад в увеличение проводимости, может во много раз превышать ширину ядра границы, составляющую ~1 нм. Майер [3] рассчитал вклад границы $\Delta\sigma_b$ в ионную проводимость бикристалла по формуле:

$$\Delta\sigma_b = (4\lambda/d)(\sigma'_{sc} + \sigma''_{sc}), \quad (15)$$

где σ'_{sc} и σ''_{sc} – средние проводимости ионов в ОПЗ по вакансиям и межузлиям соответственно, d – размер кристалла. Вклад границы определяется произведением доли площади границы на среднюю проводимость ионов в ОПЗ. Очевидно, что

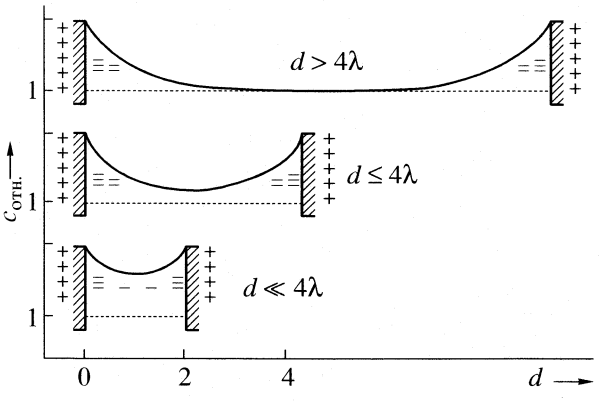


Рис. 2. Зависимость концентрационных профилей дефектов от размера зерна.

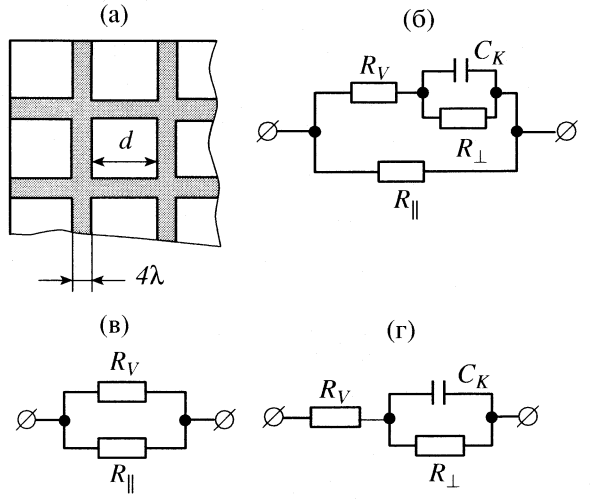


Рис. 3. Структурная модель поликристалла (а) и его эквивалентная электрическая схема (б–г).

при $d \le 4\lambda$ этот вклад может стать значительным. Однако при этом необходимо учитывать роль размерного фактора. Как следует из рис. 2, при $d \le 4\lambda$ концентрация дефектов в центре зерна повышена. Майер [3] показал, что в этом случае дополнительный размерный фактор увеличивает вклад границы в общую ионную проводимость. Величину относительного изменения ионной проводимости g (наноразмерный коэффициент) можно оценить с помощью соотношения [3]:

$$g = (4\lambda/d)[(c(x) - c)/c(x)]^{1/2}. \quad (16)$$

Если $c(x) \gg c$, выражение (16) принимает следующий вид:

$$g = 4\lambda/d. \quad (17)$$

Например, при $d = 0.4\lambda$ ионная проводимость повышается на порядок величины, так называемый классический размерный эффект по дебаевской длине (или мезоскопический эффект [19–21]).

Экспериментальные результаты, полученные в [22–31], подтверждают вышеизложенные физические концепции. Так, в [22] обнаружено, что ионная проводимость нанокристаллического CaF_2 заметно выше, чем у обычных микрокристаллических образцов; а в [23] показано, что проводимость ионов кислорода возрастает в 15 раз при уменьшении среднего размера зерна керамического ZrO_2, стабилизированного CaO, от 4 мкм до 150 нм. В [24] измерили ионную проводимость тонких наноструктурных пленок, поли- и монокристаллов ZrO_2, стабилизированного Y_2O_3. Авторы установили, что проводимость ионов кислорода в нанокристаллических пленках на два порядка величины выше, чем в поли- и монокристаллах. В [29] установлено, что ионная проводимость тонких нанокристаллических пленок CeO_2, легированного Gd_2O_3, существенно зависит от их толщины и среднего размера зерна. Авторы [29] показали, что ионная проводимость пленки, толщина и средний размер зерен которой составляет ~20 нм, превышает на порядок величины проводимость пленки, толщина и средний размер зерен которой составляет ~100 нм. Также в этой работе установлено, что ионная проводимость тонких пленок (20–30 нм) превышает на три порядка величины проводимость толстых микрокристаллических пленок. Таким образом, экспериментальные результаты, полученные в работах [22–24, 29] подтверждают важную роль граничных явлений и размерных эффектов в поликристаллах.

Границы зерен могут оказывать существенное влияние на ионную проводимость поликристаллических материалов. Однако при этом необходимо учитывать влияние границ зерен как параллельных, так и перпендикулярных направлению тока. Перпендикулярные границы часто блокируют поток ионов. Поэтому важно уметь определять относительный вклад параллельных и перпендикулярных границ зерен к направлению тока. На рис. 3а представлена структурная модель обычного поликристалла [32], где кубические зерна с длиной ребра d разделены межзеренными прослойками толщиной 4λ. В общем случае эквивалентная электрическая схема поликристалла представлена на рис. 3б, где R_v – сопротивление зерен, $R_\parallel$ и $R_\perp$ – сопротивление межзеренных прослоек, соответственно, параллельных и перпендикулярных направлению тока, $C_к$ – емкость межзеренных контактов. Если проводимость межзеренных прослоек σ_s намного превосходит проводимость зерен σ и выполняется соотношение:

$$4\lambda\sigma_s \gg d\sigma, \quad (18)$$

импедансом межзеренных прослоек, перпендикулярных направлению тока, можно пренебречь. Эквивалентная электрическая схема для этого

случая представлена на рис. 3в. В противном случае, если

$$4\lambda\sigma_s \ll d\sigma, \qquad (19)$$

можно пренебречь током через параллельные межзеренные прослойки. Эквивалентная электрическая схема представлена на рис. 3г.

Композиты

Существенное влияние на транспортные свойства керамических композитов могут оказывать межфазные границы. Впервые повышение ионной проводимости в керамическом композите LiI–Al_2O_3 наблюдал Лианг [1]. Проводимость ионов лития Li^+ возрастает в 50 раз, если керамическая матрица LiI содержит включения дисперсных частиц (~1 мкм) Al_2O_3. Установлено [33], что коэффициент диффузии ионов Li^+ в композите LiI–Al_2O_3 возрастает с ростом удельной поверхности Al_2O_3. В дальнейшем повышение ионной проводимости было обнаружено в многочисленных керамических композитах, содержащих смеси ионных проводников с Al_2O_3, MgO, SiO_2, CeO_2, $BaTiO_3$ и др. [5, 34–66] или двух различных ионных проводников [5, 34, 67–68].

В композитах ионные дефекты могут захватываться межфазными границами ("эффект захвата" [3]). В соответствии с моделью слоя пространственного заряда контрдефекты формируют ОПЗ. Движущей силой процесса является наличие второй фазы с химическим сродством для подвижных ионов. Например, существование на поверхности некоторых оксидов (в данном случае дисперсных Al_2O_3, MgO, SiO_2) нуклеофильных гидроксидных групп, которые могут захватывать и фиксировать катионы [3]. Ярким примером, подтверждающим модель слоя пространственного заряда, служит композит TlCl–Al_2O_3 [3]. Чистый TlCl – это анионный проводник с разупорядоченностью по Шоттки. Однако при гетерогенном легировании TlCl дисперсными частицами Al_2O_3 катионы Tl^+ захватываются и фиксируются нуклеофильной поверхностью Al_2O_3. При достаточной концентрации Al_2O_3 наблюдается инверсия носителей заряда и катионная проводимость начинает доминировать. Модель слоя пространственного заряда также подтверждают эксперименты, проведенные с композитом AgCl–Al_2O_3 [3]. Установлено, что химическая модификация поверхности Al_2O_3 влияет на ионную проводимость композита. Так, замена на поверхности Al_2O_3 гидроксидных групп на силановые по реакции:

$$-OH + (CH_3)_3{-}SiCl \longrightarrow HCl + -OSi(CH_3)_3 \qquad (20)$$

приводит к понижению ионной проводимости композита. Порядок активности оксидов ($Al_2O_3 > SiO_2$) в композитах соответствует pH значению нулевого заряда $pH_{Al_2O_3}$ 9 и pH_{SiO_2} 4 [3].

Энтальпия активации миграции дефектов в большинстве композитных материалов сравнима с объемной энтальпией активации миграции дефектов. Это не противоречит модели слоя пространственного заряда, так как она предполагает незначительные изменения в подвижности и термодинамике точечных дефектов. Майер [3], приняв упрощенную топологическую модель и арениусовский характер температурной зависимости проводимости композитов, рассчитал их ионную проводимость:

$$\sigma_i = (1 - v_2)\sigma + \beta(3v_2/d_2)(2\varepsilon\varepsilon_0 kTc)^{1/2}u, \qquad (21)$$

где v_2 – объемная доля второй фазы со средним размером зерна d_2, β – безразмерный коэффициент, значения которого лежат в интервале от 0.2 до 0.7. Например, для кубических зерен v_2 связана с объемной долей ОПЗ v_{sc} соотношением:

$$v_2 = v_{sc}d_2/(6\beta\lambda). \qquad (22)$$

Формула (21) находится в удовлетворительном согласии с экспериментом [3, 5]. Однако она не описывает поведение композитных материалов вблизи критических точек. Например, в керамических композитах ионный проводник–изолятор существует два перколяционных порога. Первый перколяционный порог соответствует образованию в матрице ионного проводника непрерывного пространственного кластера ОПЗ вблизи межфазных границ. Дальнейшее повышение объемной доли второй фазы приводит к росту ионной проводимости. В этой области составов ионная проводимость композита описывается формулой (21). Второй перколяционный порог соответствует образованию в композите непрерывного пространственного кластера зерен изолятора, разрушающего пути проводимости (переход проводник–изолятор). При этом резко падает ионная проводимость. Перколяционная модель для керамических композитов ионный проводник–изолятор была предложена Бунде [69] и в дальнейшем развита в работах Кнауза [70], Индриса [71] и др.

Значительное повышение ионной проводимости обнаружено в наноструктурных композитах, в частности гетероструктурах [72–75]. Так, Майер с сотр. [72] экспериментально показали, что ионная проводимость эпитаксиальных гетероструктур зависит от плотности межфазных границ. Гетероструктуры CaF_2/BaF_2 с общей толщиной ~500 нм и различной плотностью межфазных границ (толщина слоев CaF_2 и BaF_2 варьировалась от 250 нм до 15 нм) приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [73]. Этот метод позволяет получать гетероструктуры с контролируемой геометрией и периодичностью слоев. Проводимость ионов фтора (параллельно

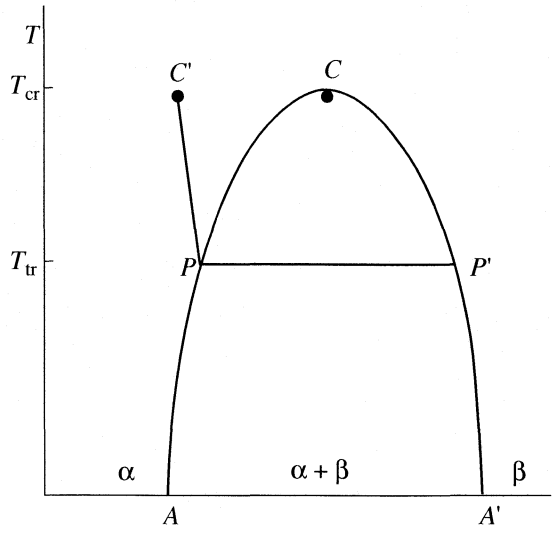


Рис. 4. Диаграмма растворимости двойной системы, компоненты которой α и β ограниченно растворимы друг в друге.

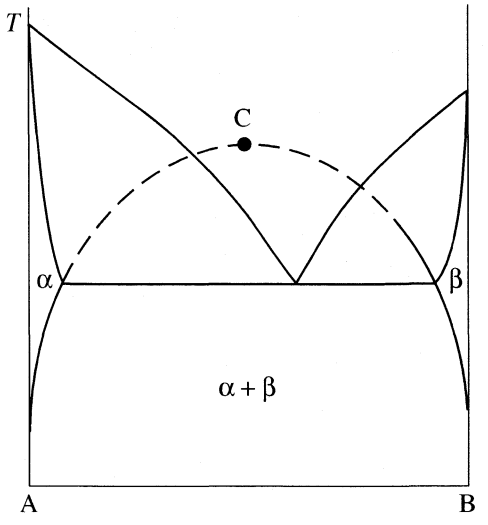


Рис. 5. Эвтектическая диаграмма состояния.

слоям) возрастает пропорционально плотности межфазных границ и во всех случаях значительно (на один–три порядка величины) превосходит проводимость чистых пленок CaF_2 и BaF_2. В композитах $AgI–Al_2O_3$ формирование на межфазных границах высокопроводящих гетероструктур β-AgI–γ-AgI приводит к повышению ионной проводимости более чем на три порядка величины [74]. Аналогичные результаты представлены Питерсом [75] для гетероструктур $ZrO_2–Al_2O_3$. Экспериментальные результаты, полученные в работах [72–75], подтверждают важную роль граничных явлений и размерных эффектов в композитах, а также демонстрируют возможность создания новых (синтетических) ионных проводников с заданными свойствами.

Наряду с перколяционной моделью и моделью слоя пространственного заряда для объяснения повышенной ионной проводимости композитов предложены другие модели. Так, Янг и Вагнер [8] связывают возрастание ионной проводимости в композитах с формированием на межфазных границах аморфной фазы с повышенной ионной проводимостью. Белоусов [9–10, 76] предложил модель, в которой повышение ионной проводимости в композитах обусловлено фазовым переходом смачивания и формированием на межзеренных и межфазных границах высокопроводящей жидкой фазы. Рассмотрим это явление более детально.

Фазовый переход смачивания и его влияние на транспортные свойства керамических композитов

Теория смачивания ведет свое начало от уравнения Юнга:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg}\cos\theta, \qquad (23)$$

где θ – краевой угол, σ_{sg}, σ_{sl} и σ_{lg} – удельные энергии границ раздела твердое тело–газ, твердое тело–жидкость и жидкость–газ соответственно.

При переходе смачивания, когда $\cos\theta \longrightarrow 1$, сам угол θ флуктуирует вблизи нуля, поэтому смачивание относят к критическим явлениям. Кан [77–79] экспериментально и теоретически показал, что фазовый переход смачивания существует в окрестности критической точки. Он рассмотрел двухкомпонентную жидкость α + β, которая находится в контакте с твердой фазой γ. Двухфазная область ограничена бинодалью APCP'A' с критической точкой C (рис. 4). Кан показал, что при $T \longrightarrow T_{cr}$ энергия $\sigma_{\alpha\beta}$ границы раздела фаз α и β падает быстрее, чем разность энергий $\sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\beta\gamma}$. Это означает, что существует температура T_{tr}, выше которой в двухфазной области диаграммы, например между стенкой сосуда γ и фазой α, существует пленка фазы β. При температуре T_{tr} на коноде PP' происходит фазовый переход смачивания. Кан также показал, что термодинамически равновесная пленка β-фазы может существовать на границе раздела фаз α и γ и за пределами двухфазной области α + β (на рис. 4 между линией PC' и отрезком бинодали PC) и назвал это фазовым переходом предсмачивания. Теория Кана неоднократно подтверждалась экспериментально. Например, смесь циклогексана и метанола имеет критическую точку при 46°C. Молдовер и Кан [79] экспериментально показали, что при приближении к критической температуре происходит фазовый переход смачивания метанолом циклогексана. При этом тонкая пленка метанола отделяет циклогексан от стенки сосуда. При снижении температуры происходит обратный переход

от полного к частичному смачиванию. Переход обратим, для этого необходимо лишь повысить температуру. Установлено, что фазовый переход смачивания может быть как I, так и II рода [80–84].

Теория фазовых переходов смачивания и предсмачивания, изложенная в оригинальной работе Кана [77] и обзоре Де Жена [85], допускает весьма плодотворные обобщения. В частности, переход смачивания возможен даже при условии, если фазы α и β будут твердыми ("твердофазное смачивание" [86]). Необходимо, чтобы $\sigma_{\alpha\beta} \longrightarrow 0$ при $T - T_{cr} \longrightarrow 0$. Для таких фазовых переходов не нужна третья фаза γ. Например, тонкий слой фазы β будет возникать на границах зерен фазы α, если выполняется термодинамическое условие:

$$\sigma_{\alpha\alpha} > 2\sigma_{\alpha\beta}. \qquad (24)$$

"Виртуальная" критическая точка C может находиться выше линии солидуса бинарной диаграммы состояния (рис. 5). Для реализации фазового перехода смачивания необходимо, чтобы вблизи точки C величина $\sigma_{\alpha\beta} \longrightarrow 0$.

Экспериментально установлено, что фазовый переход смачивания границ зерен существует в некоторых оксидных керамических композитах на линии солидуса [87–92]. С появлением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [93] тонкие межзеренные смачивающие пленки были обнаружены в многочисленных керамических материалах [76, 91–92]. Толщина межзеренных пленок постоянна (1–2 нм) и практически не меняется от границы к границе. Это говорит о том, что толщина пленки слабо зависит от угла разориентировки зерен. Исключение составляют малоугловые и специальные границы зерен, где межзеренные пленки не обнаружены.

Теоретическая оценка толщины смачивающих межзеренных пленок в керамических материалах выполнена Кларком [91, 94]. В рамках континуального приближения Кларк предложил подход, основанный на балансе сил, нормальных к границе:

$$P + P_1 + \Pi = 0, \qquad (25)$$

где P – внешнее давление, P_1 – капиллярное давление и Π – расклинивающее давление.

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2 + \Pi_3, \qquad (26)$$

где Π_1 – давление, обусловленное ван-дер-ваальсовой силой притяжения зерен, Π_2 – осмотическое давление, обусловленное наличием двойного электрического слоя, и Π_3 – давление, обусловленное структурной силой. Несмотря на то что рассчитанная таким образом толщина межзеренных смачивающих пленок близка к экспериментально полученной, правомерность расчета в рамках континуальной теории поверхностных сил вызывает сомнение. В [95] показано, что в области пространственных масштабов <1.5 нм применимость континуального приближения ограничена и поэтому количественные оценки ненадежны.

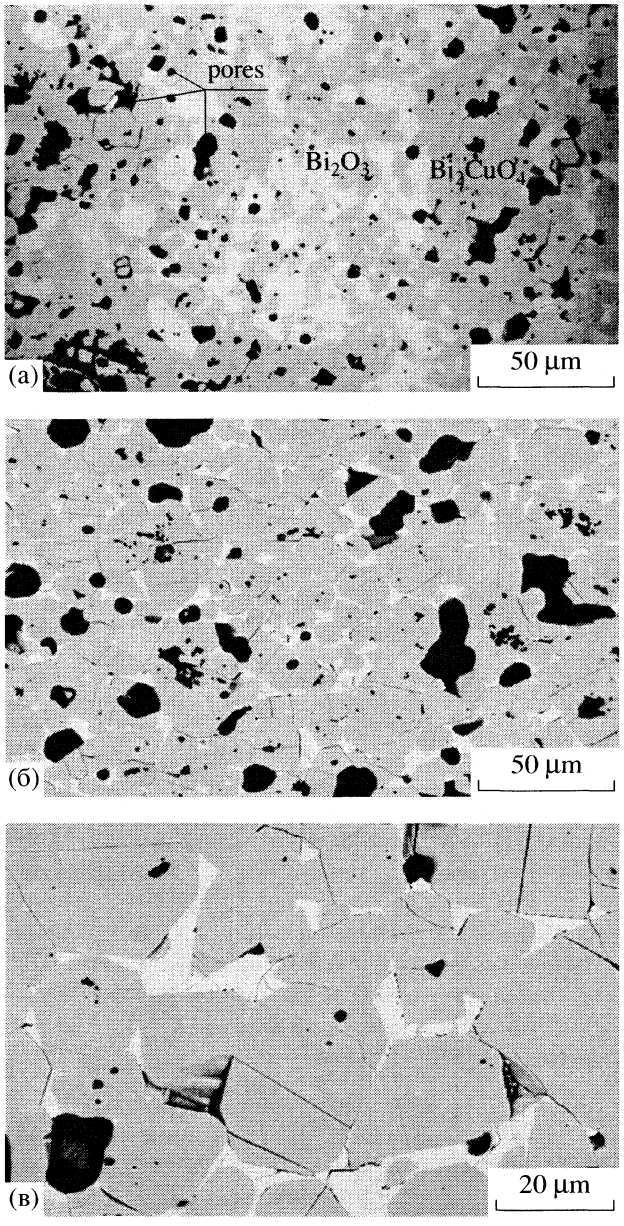


Рис. 6. Микроструктура керамического композита Bi_2CuO_4–Bi_2O_3: а – исходный образец, темная область – Bi_2CuO_4, светлая – Bi_2O_3, черная – поры; б, в – образец, закаленный от 780°C.

Фазовый переход смачивания может влиять на транспортные свойства твердых тел [76]. Так, смачивание границ зерен эвтектическим расплавом в керамических композитах Bi_2CuO_4–Bi_2O_3 при 770°C повышает ионную проводимость [96–98]. На рис. 6а представлена микрофотография исходной структуры композита. При нагревании композита выше температуры эвтектики (770°C) происходит фазовый переход смачивания границ зерен эвтектическим расплавом, и структура ком-

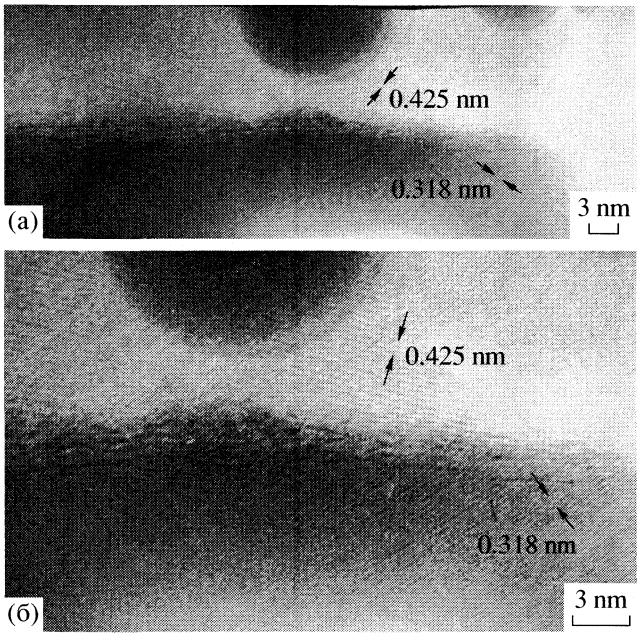


Рис. 7. Тонкая межзеренная пленка в керамическом композите Bi_2CuO_4–Bi_2O_3 (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения).

позита претерпевает изменения (рис. 6б, 6в). Смачивающие межзеренные тонкие пленки обнаружены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 7). Фазовый переход смачивания границ зерен влияет на транспортные свойства композита. На рис. 8 представлена электропроводность композита Bi_2CuO_4–Bi_2O_3 в зависимости от температуры и среднего размера зерна.

Электропроводность испытывает два скачка при 730°C и 770°C. Первый скачок обусловлен полиморфным превращением $\alpha \longrightarrow \delta$ Bi_2O_3, второй – смачиванием границ зерен. Оба скачка сопровождаются повышением ионной проводимости [96–97]. В таблице представлены значения чисел переноса и проводимости ионов кислорода в зависимости от среднего размера зерна при 770°C. Из таблицы следует, что чем меньше средний размер зерна, тем выше проводимость и число переноса ионов кислорода в керамическом композите. Следовательно, ионная проводимость повышается с ростом плотности межзеренных жидких каналов в композите. Эти межзеренные каналы могут служить диффузионными путями для ионов, так как энергия активации диффузии в жидкости ниже, чем в твердом теле. Межзеренные жидкие каналы обеспечивают композиту повышенную ионную проводимость. Например, когда смачивание границ зерен происходит в защитных оксидных слоях на металлах, формирующихся в течение высокотемпературного окисления, быстрый массоперенос вдоль межзеренных жидких каналов может приводить к катастрофической деградации металла [76]. В частности, смачивание границ зерен имеет место в оксидных слоях, содержащих фазы Bi_2CuO_4 и Bi_2O_3, при высокотемпературном окислении меди, покрытой тонкой пленкой висмута [99–105]. В результате медь окисляется катастрофически. На рис. 9 представлена кинетика окисления меди, покрытой тонкой пленкой висмута, и, для сравнения, без покрытия. Видно, что медь с покрытием окисляется катастрофически при 770°C. Механизм катастрофического окисления металлов рассмотрен в работах [99, 103].

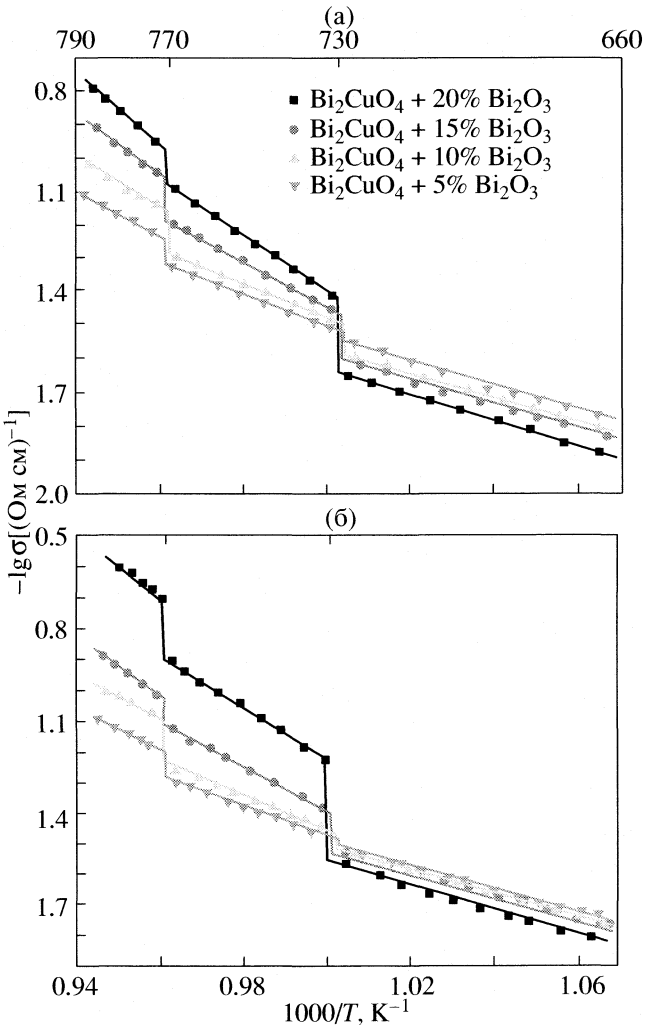


Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности композитов Bi_2CuO_4–Bi_2O_3; средний размер зерна Bi_2CuO_4 (а) – 20 мкм, (б) – 10 мкм.

Таким образом, на основании изложенных экспериментальных данных можно заключить, что межзеренные и межфазные границы играют важную роль в транспортных процессах. Однако механизмы электро- и массопереноса в межзеренных и межфазных границах изучены недоста-

Число переноса (t_i) и проводимость ионов кислорода (σ) в керамическом композите $Bi_2CuO_4 - xBi_2O_3$ с жидкоканальной зернограничной структурой, измеренные в зависимости от среднего размера зерна (d) при 770°C

x, мас. %	t_i	σ, (Ом м)$^{-1}$	d, мкм
5	0.02	0.12	20
5	0.01	0.07	10
10	0.03	0.22	20
10	0.05	0.42	10
15	0.14	1.26	20
15	0.18	1.68	10
20	0.26	2.91	20
20	0.32	6.50	10

точно. Существующие модели основаны на традиционной концепции переноса посредством точечных дефектов. Недостаточно исследовано влияние поверхностных фазовых переходов на транспортные свойства межзеренных и межфазных границ. В последнее время возрос поток работ как экспериментальных, так и теоретических, результаты которых свидетельствуют о том, что на границах возможны фазовые переходы [74, 76, 87, 92, 106]. В частности, были экспериментально обнаружены фазовые переходы на межзеренных и межфазных границах с образованием тонких равновесных пленок, термодинамически неустойчивых в объеме кристалла. В этой связи изучение поверхностных фазовых равновесий и построение поверхностных фазовых диаграмм открывает широкие перспективы в управлении свойствами наноматериалов.

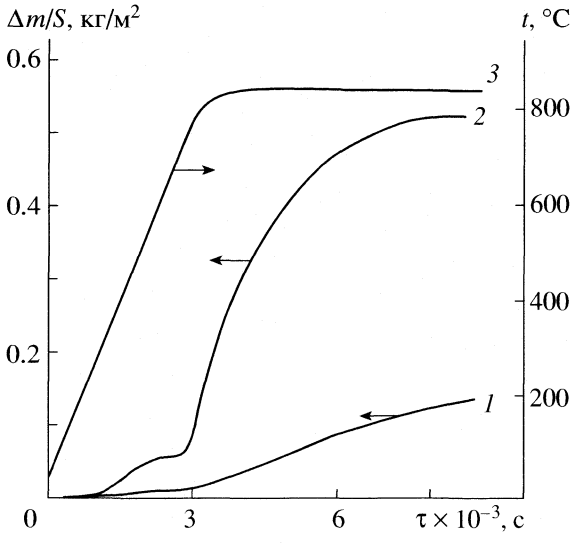


Рис. 9. Кинетика окисления *1* – чистой меди (20 × 20 × 0.4 мм^3) и *2* – меди, покрытой тонкой пленкой висмута (30 мкм); m – масса, S – площадь меди, t – температура, τ – время.

Процессы ускоренного переноса на межзеренных и межфазных границах могут инициироваться градиентом поверхностного натяжения (эффект Марангони [107]), связанным с градиентом адсорбции (сегрегация) или градиентом температуры.

В настоящее время предпринимаются попытки применения принципов синергетики к поверхности как типичной нелинейной открытой системе [108, 109]. Решение проблемы самоорганизации поверхностных структур может существенно повлиять на развитие представлений о транспортных процессах.

Наноматериалы, обладая развитой поверхностью, претендуют на уникальные свойства [110]. В частности, от них ожидают повышенных транспортных свойств [111].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-18089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liang C.C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 10. P. 1289.
2. *Wagner J.B.* // High Conductivity Solid Ionic Conductors / Ed. by T. Takahashi). Singapore: World Scientific, 1989.
3. *Maier J.* // Prog. Solid. St. Chem. 1995. V. 23. P. 171.
4. *Maier J.* // Physical Chemistry of Ionic Materials. Chichester: Wiley, 2004.
5. *Knauth P.* // J. Electroceram. 2000. V. 5. № 2. P. 111.
6. *Knauth P., Tuller H.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 7. P. 1654.
7. *Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В.* Основы физики поверхности. М.: Изд-во МГУ, 1999. С. 57.
8. *Jiang S., Wagner J.B.* // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. P. 1101.
9. *Белоусов В.В.* // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 12. С. 1343.
10. *Belousov V.V.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 6. P. 1703.
11. *Greuter F.* // Solid State Ionics. 1994. V. 75. P. 67.
12. *Clarke D.R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 485.
13. *Badwal S.P.S., Rajendran S.* // Solid State Ionics. 1994. V. 70–71. P. 83.
14. *Tuller H.L.* // Solid State Ionics. 2000. V. 131. P. 143.
15. *Atkinson A., Monty C.* // Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials / Ed. by L.C. Dufour. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic, 1989. P. 273.
16. *Oish Y., Kingery W.D.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 33. P. 905.
17. *Tuller H.L.* // J. Electroceram. 1999. V. 4. P. 33.
18. *Kalinin S.V., Shao R., Bonnell D.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 5. P. 1077.
19. *Maier J.* // Solid State Ionics. 2000. V. 131. P. 13.

20. *Maier J.* // Ibid. 2002. V. 154–155. P. 291.
21. *Maier J.* // Ibid, 2003. V. 157. P. 327.
22. *Puin W., Rodewald S., Ramlau R. et al.* // Ibid. 2000. V. 131. P. 159.
23. *Aoki M, Chiang Y.-M., Kosacki I. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 1169.
24. *Kosacki I., Gorman B., Anderson H.U.* // Ionic and Mixed Conductors / Ed. T.A. Ramanarajanan. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1998. V. 3. P. 631.
25. *Mondal P., Klein A., Jagermann W., Hahn H.* // Solid State Ionics. 1999. V. 118. P. 331.
26. *Kosacki I., Anderson H.U.* // Encyclopedia of Materials Science and Technology. N.Y.: Elsevier Science, 2000. V. 4. P. 3609.
27. *Tchope A.* // Solid State Ionics. 2001. V. 139. P. 267.
28. *Knauth P., Tuller H.L.* // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 1215.
29. *Huang H., Chang C.* // SSI–15, Baden-Baden, July 17–22, 2005. P. 83.
30. *Maekawa H., Shen H., Fujimaki Yu. et al.* // Ibid. 2005. P. 23.
31. *Ivanov V., Khurstov V., Lipitin A., Shkerin S.* // Ibid. 2005. P. 416.
32. *Перфильев М.В., Иноземцев М.В.* // Высокотемпературные электролиты. Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1976. Вып. 24. С. 95.
33. *Maekawa H., Shen H., Fujimaki Yu.* // SSI–15, Baden-Baden, July 17–22. 2005. P. 23.
34. *Agrawal R.C., Gupta R.K.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 1131.
35. *Lubben D., Modine F.A.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 5150.
36. *Nagai M., Nishino T.* // Solid State Ionics. 1999. V. 117. P. 317.
37. *Nagai M., Nishino T.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 149.
38. *Nagai M., Nishino T.* // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 63.
39. *Nagai M., Nishino T.* // Key Engineering Materials. 1995. V. 111–112. P. 281.
40. *Nagai M., Nishino T.* // Solid State Ionics. 1995. V. 79. P. 319.
41. *Ardel G., Golodnitsky D., Peled E.* // Ibid. 1998. V. 113–115. P. 477.
42. *Zhu B., Lai Z.H., Mellander H.L.* // Ibid. 1994. V. 70–71. P. 125.
43. *Nagai M., Nishino T.* // Ibid. 1994. V. 70–71. P. 96.
44. *Uvarov N.F., Vanek P., Łuzyuk Yu.I. et al.* // Ibid. 1996. V. 86–88. P. 573.
45. *Nagai M., Ogawa K., Nishino T.* // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. P. 2470.
46. *Nagai M., Nishino T.* // Ibid. 1993.V. 76. P. 1057.
47. *Kohler J., Imanaka N., Adachi G.* // Solid State Ionics. 1999. V. 122. P. 173.
48. *Agrawal R.C., Verna M.I., Gupta R.K.* // J. Phys. D. 1998. V. 31. P. 2854.
49. *Becquart A., Cabane F., Knauth P.* // J. Electroceram. 1997. V. 1. P. 173.
50. *Chandra A., Spangenberg A., Maier J.* // Ibid. 1999. V. 3. P. 45.
51. *Desvals M.A., Knauth P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. P. 319.
52. *Adams St., Hariharan K., Maier J.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 503.
53. *Tatsumisago M., Saito T., Minami T.* // Ibid. 1994. V. 70–71. P. 394.
54. *Tatsumisago M., Shinkuma Y., Minami T.* // Nature. 1991. V. 354. P. 217.
55. *Croce F., Appetecchi G.B., Perasi L., Scrosati B.* // Ibid. 1998. V. 394. P. 456.
56. *Skaasrup S., West K., Julian P.M., Thomas D.M.* // Solid State Ionics. 1990. V. 40–41. P. 1021.
57. *Croce F., Passerini S., Selvaggi A., Scrosati B.* // Ibid. 1990. V. 40–41. P. 375.
58. *Tortel L., Gavarri G.R., Musso J. et al.* // J. Solid. State Chem. 1998. V. 141. P. 392.
59. *Nairn K.M., Best A.S., Newman P.J. et al.* // Solid State Ionics. 1999. V. 121. P. 115.
60. *Нейман А.Я.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2119.
61. *Yamada H., Moriguchi I., Bhattacharyya A.J., Maier J.* // SSI–15, Baden-Baden, July 17–22, 2005. P. 407.
62. *Zhu W., Xia C., Shi X., Meng Q.* // Ibid. 2005. P. 410.
63. *Neiman A.Ya., Pestreva N.N.* // Ibid. 2005. P. 414.
64. *Merino R.I., de Francisco I., Peria J.* // Ibid. 2005. P. 430.
65. *Tsurui T., Kawamura J., Suzuki K.* // Ibid. 2005. P. 434.
66. *Ulihin A.S., Uvarov N.F., Mateyshina Yu.G.* // Ibid. 2005. P. 435.
67. *Lauer U., Maier J.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 111.
68. *Lauer U., Maier J.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 51. P. 209.
69. *Bunde A., Dieterich W., Roman E.* // Solid State Ionics. 1986. V. 18–19. P. 147.
70. *Knauth P., Albinet G., Debierre J.M.* // Ibid. 1999. V. 121. P. 101.
71. *Indris S., Heitjans P., Roman H.E., Bunde A.* // Phys. Rev. Let. 2000. V. 84. P. 2889.
72. *Sata N., Eberman K., Eberl K., Maier J.* // Nature. 2000. V. 408. P. 946.
73. *Eberl K., Petroff P.M., Demeester P.* (Eds.). // In Proc. NATO Advanced Res. Workshop. Kluwer, Dordrecht, 1995.
74. *Lee J.S., Adams St., Maier J.* // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 1261.
75. *Peters A., Korte C., Hesse D., Ianek I.* // SSI–15, Baden-Baden, July 17–22, 2005. P. 186.
76. *Belousov V.V.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 9–10. P. 2361.
77. *Cahn J.W.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 8. P. 896.
78. *Heady R.B., Cahn J.W.* // Ibid. 1973. V. 58. P. 896.
79. *Moldover M.R., Cahn J.W.* // Science. 1980. V. 207. P. 1073.
80. *Ebner C.* // Phys. Rev. 1980. V. A 22. P. 2776.
81. *Teletzke G.F., Scriven L.E., Davis H.T.* // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 87. P. 550.

82. *Sullivan D.E.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 2604.
83. *Pandit R., Wortis M.* // Phys. Rev. 1982. V. B 25. P. 3226.
84. *Teletzke G.F., Scriven L.E., Davis H.T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5794.
85. *Де Жен П.Ж.* // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 4. С. 619.
86. *Wynblatt P.* // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 4439.
87. *Белоусов В.В.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 149.
88. *Belousov V.V.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 5. P. 1342.
89. *Belousov V.V.* // J. Supercond. 2002. V. 15. № 3. P. 207.
90. *Белоусов В.В.* // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 94.
91. *Clarke D.R., Gee M.L.* // Materials Interfaces / Eds. by D. Wolf, S. Yip. L.: Chapman and Hall, 1992. P. 255.
92. *French R.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 9. P. 2117.
93. *Newbury D.E., Williams D.B.* // Acta Mater. 2000. V. 48. № 1. P. 323.
94. *Clarke D.R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1201.
95. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* // Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
96. *Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Белоусов В.В., Третьяков Ю.Д.* // Докл. АН. 2003. Т. 392. С. 63.
97. *Lyskov N.V., Metlin Yu.G., Belousov V.V., Tret'yakov Yu.D.* // Solid State Ionics. 2004. V. 166. P. 207.
98. *Lyskov N.V., Metlin Yu.G., Belousov V.V., Tret`yakov Yu.D.* // Ibid. 2004. V. 173. P. 135.
99. *Белоусов В.В.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 631.
100. *Belousov V.V.* // Oxid. Met. 1994. V. 42. № 5/6. P. 511.
101. *Belousov V.V., Bokschtein B.S.* // Ibid. 1998. V. 50. № 5/6. P. 389.
102. *Belousov V.V.* // Ibid. 1992. V. 38. № 3/4. P. 289.
103. *Belousov V.V.* // Ibid. In press.
104. *Белоусов В.В.* // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 5. С. 22.
105. *Белоусов В.В.* // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 6. С. 599.
106. *Luo J., Chiang Y.-M.* // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 4501.
107. *Hibiya T.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 9/10. P. 2417.
108. *Киселев В.Ф., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1927.
109. *Аристов В.Ю.* // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. С. 801.
110. *Gleiter H.* // Acta Mater. 2000. V. 48. № 1. P. 1.
111. *Schoonman J.* // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 532–535

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОПОЛИСТИРОЛА И 4-АМИНО-N-АЗОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА

© 2007 г. Н. Н. Басаргин*, Н. И. Косолапова**, В. Ю. Аникин**, Ю. Г. Розовский*

*Российская академия наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, Москва

**Курский государственный университет

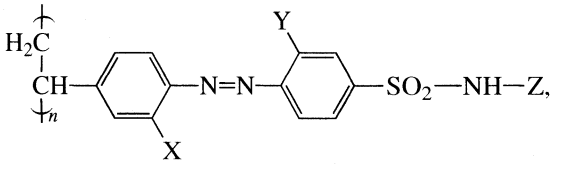
E-mail: basargin.nik@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

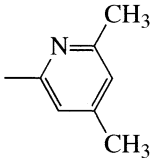
Изучены кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп синтезированных новых полимерных сорбентов на основе макропористого полистирола, физико-химические свойства сорбентов и условия сорбции хромат-анионов.

В настоящее время разработка надежных методов экологического контроля качества окружающей среды является одной из приоритетных задач аналитической химии. Среди основных направлений ее решения особое место занимает определение микроколичеств различных ионов. Использование сорбционных методов с применением полимерных сорбентов (ПС) позволяет осуществить выделение и концентрирование микроколичеств ионов из объектов окружающей среды при мешающем влиянии матричных компонентов.

Все исследуемые сорбенты: полистирол-амино-азо-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин (I), полистирол-амино-азо-бензолсульфамидогуанидин (II), полистирол-азо-2-амино-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин (III), полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидин (IV) синтезированы на основе макропористого аминополистирола в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН [1]. Данные о структуре сорбентов и степени вхождения функционально-аналитических групп (ψ) приведены ниже:



где X = NH_2 (I и II), Y = NH_2 (III и IV), Z =



(I и III), $-C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup NH\end{matrix}$ (II и IV). Величины ψ и статической емкости сорбента по гидроксил-иону (CEC_{OH^-}) для исследуемых сорбентов: ψ = 0.44 (I), 0.47 (II), 0.23 (III), 0.24 (IV); CEC_{OH^-} = 3.47 (I), 2.93 (II), 3.33 (III), 3.40 ммоль/г (IV).

Сорбенты представляют собой гранулы размером 0.25–1 мм темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Для данных сорбентов экспериментальным путем установлены: оптимальная величина pH сорбции ($pH_{опт}$), pH 50%-ной сорбции (pH_{50}), определено влияние времени и температуры на величину количественной сорбции хромат-ионов.

В табл. 1 приведены аналитические характеристики процесса сорбции хромат-ионов исследуемыми сорбентами. Установлено, что все сорбенты извлекают хромат-анион в кислой среде до значений pH 4 не менее чем с 95%-ной сорбцией. Показано, что степень сорбции (R) возрастает с увеличением времени контакта и температуры. Наиболее перспективным для практического применения является сорбент I, так как при температуре 60 ± 2°C достигается 95% сорбция за 20 мин.

Для прогнозирования физико-химических и аналитических свойств сорбентов необходимо установление количественных корреляций на основе данных, характеризующих свойства сорбентов. Одним из основных этапов изучения физико-

Таблица 1. Сорбционные свойства сорбентов по отношению к хромат-аниону

Сорбент	$pH_{опт}$	pH_{50}	R, %	τ, мин (при 60 ± 2°C)
I	0–4.47	7.10	95	20
II	0–2.85	6.90	96	60
III	0–3.85	6.80	97	60
IV	0–3.74	5.85	99	60

химических свойств является определение кислотно-основных характеристик ПС (pK_i), так как именно они в значительной мере определяют величину pH 50%-ной сорбции (pH_{50}), интервал pH, в котором достигается максимальная степень извлечения ($pH_{опт}$), избирательность сорбционного процесса и межфазное распределение ионов в водных растворах [1, 2].

Общепризнанным и основным методом определения условных концентрационных констант ионизации полимерных соединений является потенциометрическое титрование. Этот метод также позволяет установить как общую концентрацию функциональных групп, так и концентрацию отдельных их типов. Следует отметить, что последнее преимущество является важным по причине зависимости сорбционных свойств ПС от содержания функционально-аналитических групп (ФАГ) в единице массы полимера, а также реакционной способности этих групп [3].

Перед проведением экспериментальных исследований все сорбенты были очищены, переведены в H^+-форму. Опыты по сорбции хромат-ионов проводили с сорбентами, измельченными в агатовой ступке до тонкодисперсного состояния и просеянными через сито с порами 200 меш (0.074 мм) [1, 2].

Для измерения массы использовали аналитические весы ВЛР-200г-М. Значения pH исследуемых растворов контролировали при помощи иономера И-130, с точностью измерения ±0.05.

Определение констант кислотно-основной ионизации ПС предусматривает предварительное вычисление статической емкости сорбентов по гидроксил-иону ($СЕС_{OH^-}$).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ СОРБЕНТОВ ПО ГИДРОКСИЛ-ИОНУ

Сорбционная емкость полимерного сорбента зависит от удельного содержания ФАГ в матрице сорбента и pH раствора [2]. Для определения $СЕС_{OH^-}$ в бюкс вместимостью 35 мл помещали навеску сорбента 0.100 г в H^+-форме, добавляли туда же 20 мл раствора NaOH (0.1 моль/л) и перемешивали смесь током азота. Для каждого сорбента готовили по три параллельные пробы. Затем бюксы закрывали крышками и помещали в эксикатор, заполненный азотом, очищенным от CO_2, выдерживали пробы в течение суток. Затем отбирали 10 мл маточного раствора над сорбентом и титровали раствором HCl (0.1 моль/л) в присутствии нескольких капель смешанного индикатора (160 мг метилового красного и 80 мг метиленового синего, растворенные в 100 мл 50%-ного этанола) [4].

$СЕС_{OH^-}$ рассчитывали по формуле:

$$СЕС_{OH^-} = \frac{(20K - (20/10)aK_1)0.004 \times 1000}{40g} = \frac{20K - 2aK_1}{10g}, \quad (1)$$

где a – объем раствора HCl (0.1 моль/л), израсходованный на титрование, мл; K – поправка к нормальности раствора NaOH; K_1 – поправка к нормальности раствора HCl; 0.004 – титр раствора NaOH; 40 – молекулярная масса NaOH; g – навеска сорбента, г. Результаты определения $СЕС_{OH^-}$ исследуемых сорбентов приведены выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ

Константы ионизации ПС рассчитывали из данных потенциометрического титрования по модифицированному уравнению Гендерсона–Гассельбаха, рекомендованному для полимерных сорбентов [3], которое позволяет определить условные концентрационные константы кислотно-основной ионизации ФАГ.

Значения pK_i зависят от ионной силы внешнего раствора. При ее повышении величина констант ионизации увеличивается. Поэтому определение констант диссоциации проводили при постоянной ионной силе раствора $\mu = 1$ на фоне индифферентного электролита NaCl. Чтобы свести к минимуму погрешности за счет суспензионного эффекта [5, 6], использовали нерастертые гранулированные сорбенты. Потенциометрическое титрование сорбентов проводили методом отдельных навесок.

Серию навесок по 0.100 г сорбента помещали в бюксы емкостью 35 мл и приливали по 10 мл раствора NaCl (1 моль/л) для создания ионной силы $\mu = 1$ и оставляли на 1 ч. Затем в бюксы добавляли по 20 мл раствора (1 моль/л), содержащего NaCl и различные количества раствора NaOH (0.02 моль/л) таким образом, чтобы значение степени полной нейтрализации функциональных групп сорбента (Q) изменялось от 0 до величины $СЕС_{OH^-}$ (значения Q находили как отношение числа ммолей добавленной щелочи к общему числу ммолей ФАГ во взятом количестве сорбента). Растворы перемешивали током азота и выдерживали в эксикаторе, заполненном азотом, при температуре 20 ± 2°C в течение 24 ч для достижения в них ионного равновесия. Через сутки измеряли pH раствора.

По полученным данным строили интегральные кривые потенциометрического титрования в координатах pH–Q (где Q – количество добавленного титранта, ммоль/г). Интегральные кривые имеют ступенчатую форму, что свидетельствует

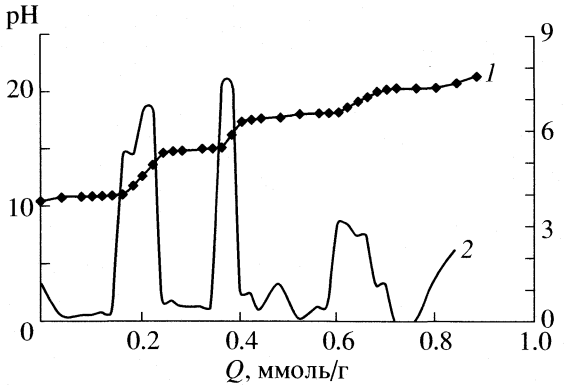


Рис. 1. Интегральная (*1*) и дифференциальная (*2*) кривые потенциометрического титрования сорбента IV.

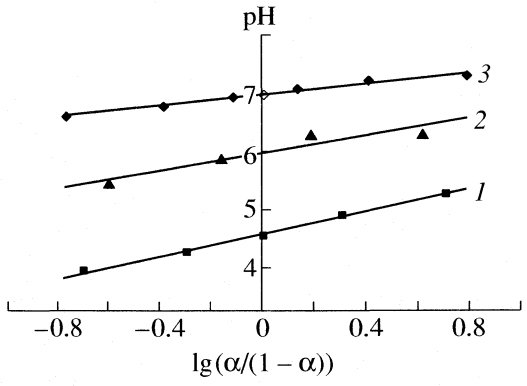


Рис. 2. Графическое определение констант ионизации сорбента IV; *1–3* – ступени ионизации (табл. 3).

о полифункциональности изучаемых сорбентов. Для точного определения точек эквивалентности по интегральной кривой титрования строили дифференциальную кривую в координатах $\Delta pH/\Delta Q–Q$, из положений проекций максимумов этой кривой на ось абсцисс (точек полунейтрализации ФАГ) определяли точки эквивалентности, соответствующие содержанию отдельных типов ФАГ в фазе полимера (рис. 1).

РАСЧЕТ КОНСТАНТ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ИОНИЗАЦИИ

Расчет условных констант ионизации ПС рассчитывали, используя модифицированное уравнение Гендерсона–Гассельбаха (наиболее точные сведения о диссоциации кислотных групп дают термодинамические константы, однако расчет их сопряжен с большими трудностями и не всегда оправдан) [1, 6]:

$$pK_i = pH - m\lg(\alpha/(1-\alpha)), \qquad (2)$$

где α – степень нейтрализации кислотных групп полимера, рассчитанная по результатам потенциометрического титрования; m – тангенс угла наклона прямой при графическом определении pK_i.

Расчет α проводили для каждой ступени, исходя из статической емкости каждой группы в фазе ПС, как отношение количества вещества добавленного NaOH (ммоль) к общему числу количества вещества (ммоль) каждой активной группы в 0.100 г сорбента по формуле:

$$\alpha = \frac{NV}{g\mathrm{CEC}_{\mathrm{OH}^-}} = \frac{0.02V}{0.100\mathrm{CEC}_{\mathrm{OH}^-}}, \qquad (3)$$

где N – нормальность раствора NaOH; V – объем добавленного раствора NaOH (0.02 моль/л), мл; g – масса сорбента, г; $\mathrm{CEC}_{\mathrm{OH}^-}$ – статическая емкость каждой группы в фазе полимера.

Используя найденные значения α и соответствующие им pH, строили графики зависимости $pH = f\lg(\alpha/(1-\alpha))$.

Согласно модифицированному уравнению Гендерсона–Гассельбаха, pH внешнего раствора является линейной функцией $\lg(\alpha/(1-\alpha))$, а тангенс угла наклона прямой (параметр m) должен быть равен 1. Однако в действительности наблюдаются отклонения от этого значения. Величина тангенса угла наклона прямой использована для расчета величин pK_i активных групп сорбентов. Результаты исследований статистически обработаны [7].

В качестве примера полученные данные для сорбента № 4 представлены на рис. 1, 2 и табл. 2. Графическое определение величины pK_i дает следующие результаты: $pK_1 = 4.53$, $pK_2 = 5.97$, $pK_3 = 6.97$. Значения $pK_{\text{ион}}$ сорбентов, определенных графическим способом и рассчитанных с учетом параметра m, а также их интерпретация представлены в табл. 3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОРБЦИЮ ХРОМАТ-АНИОНОВ

Оптимальную величину pH сорбции элементов определяли экспериментальным путем по графикам зависимости степени сорбции от концентрации ионов водорода в интервале pH 1.00–12.00.

Для этого в серию бюксов емкостью 35 мл помещали 4 мл раствора Cr(VI) концентрацией 10 мкг/мл, 20 мг сорбента; pH устанавливали добавлением в полученный раствор необходимого объема растворов серной кислоты (для создания кислой среды), уротропина (до pH 7) или аммиака (pH от 7 до 10). Серии растворов готовились с интервалом 0.2 единицы pH. После установления заданного значения pH бюксы с растворами закрывали крышкой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 90 мин при температуре 20 ± 2°C.

Таблица 2. Данные для расчета констант ионизации сорбента IV (1–3 – ступени ионизации)

pH	α, %	$\lg\frac{\alpha}{1-\alpha}$	m	pK_i (расчет)			
				x	$\bar{x}$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$
				1			
3.95	16.67	−0.699	0.97	4.63	4.58	0.010	4.58 ± 0.05
4.24	33.34	−0.301		4.53			
4.53	50.00	0		4.53			
4.90	66.68	0.301		4.61			
5.27	83.35	0.699		4.59			
				2			
5.44	20.00	−0.602	0.77	5.90	5.97	0.007	5.97 ± 0.03
5.85	40.00	−0.176		5.99			
5.97	50.00	0		5.97			
6.27	60.00	0.176		6.13			
6.32	80.00	0.602		5.86			
				3			
6.58	14.29	−0.778	0.48	6.95	6.97	0.006	6.97 ± 0.04
6.75	28.57	−0.398		6.94			
6.92	42.87	−0.125		6.98			
6.97	50.00	0		6.97			
7.07	57.16	0.125		7.01			
7.22	71.45	0.398		7.03			
7.29	85.74	0.779		6.92			

Таблица 3. Константы ионизации ПС I–IV (pK_i)

i	pK_i		m	Титруемые группы
	графические	расчетные		
		I		
1	5.61	5.52 ± 0.10	1.49	A
2	7.69	7.69 ± 0.03	0.93	B
3	9.30	9.30 ± 0.07	0.54	C
		II		
1	4.21	4.30 ± 0.06	0.88	A
2	6.26	6.26 ± 0.10	0.62	B
3	7.91	7.97 ± 0.03	1.58	D
		III		
1	4.11	4.25 ± 0.04	0.91	A
2	7.01	7.01 ± 0.03	1.49	B
3	8.93	8.92 ± 0.10	0.65	C
		IV		
1	4.53	4.58 ± 0.05	0.97	A
2	5.97	5.97 ± 0.03	0.77	B
3	6.97	6.97 ± 0.04	0.48	D

Обозначения титруемых групп: A – азогруппа, B – аминогруппа, C – пиримидиновая группа, D – гуанидиновая группа.

Сорбенты отфильтровывали на фильтр "синяя лента". В фильтрате содержание Cr(VI) определяли фотометрически на приборе СФ-46 с использованием в качестве реагента дифенилкарбазида по предварительно построенным градуировочным графикам. Количество адсорбированного Cr(VI) находится путем перевода элемента с поверхности сорбента в раствор. Десорбция во многих случаях при разных элюентах затруднена или протекает неколичественно. Поэтому сорбент с адсорбированным компонентом озоляется, переводится в раствор, после чего Cr(VI) определяется любым подходящим методом.

Количество сорбированного Cr(VI) находили как разницу между количеством введенного в пробу Cr(VI) и количеством несорбированного элемента в фильтрате: $q_с = q_п - q_ф$; степень сорбции элементов при установленных значениях pH вычисляли по формуле [1]:

$$R = [(q_п - q_ф)/q_п] \times 100\%,$$

где $q_с$, $q_п$ и $q_ф$ – количества микроэлемента в концентрате (сорбенте), пробе и фильтрате соответственно; R – степень сорбции, %.

По полученным данным строили кривые зависимости степени извлечения элементов (R) от pH раствора, из которых определяли интервал значений pH с максимальной степенью сорбции ($pH_{опт}$) и величину 50%-ной сорбции элементов (pH_{50}). Результаты определения представлены в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А. и др.* Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. С. 190
2. *Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Голосницкая В.А. и др.* Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. С. 200.
3. *Солдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
4. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высш. школа, 1986. С. 48.
5. *Полуэктов К.В.* Сорбция ионов Cr(VI) на модифицированных ионитах из водных растворов.: Автореф. ... канд. хим. наук. М., 1994. 16 с.
6. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
7. *Дёрфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 536–539

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.7:543.544

РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ СМЕСИ

© 2007 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 15.03.2006 г.

Получена формула, определяющая связь между термодинамически оцениваемой работой разделения и изменением энтропии смешения компонентов разделяемой смеси.

Приращение ценности смеси при ее разделении называется работой разделения [1, 2]. В общей теории разделительной ступени (элемента, ячейки) в качестве меры удельной работы ступени (т.е. работы, отнесенной к определенному количеству смеси, разделяемой ступенью идеального каскада) используют функцию

$$W_{\text{уд}} = \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}, \qquad (1)$$

где α – коэффициент разделения. Величину $W_{\text{уд}}$ связывают с суммарным межступенчатым потоком $\sum \Pi$ и разделительной мощностью N идеального каскада непрерывного действия соотношением

$$N/\sum \Pi = W_{\text{уд}}. \qquad (2)$$

Известна также формула Пайерлса и Фукса [2], связывающая $W_{\text{уд}}$ с изменением молярной величины – энтропии смешения Δs. По данным [2] ее можно записать в следующем виде:

$$W_{\text{уд}} = \Delta s/[RC(1 - C)], \qquad (3)$$

где R – газовая постоянная и C – мольная доля компонента в исходной бинарной смеси. Понятия работы разделения и разделительной мощности позволяют проводить сравнения эффективности различных методов тонкого разделения [1, 2].

В работах [3, 4] дана термодинамическая интерпретация обратимого акта разделения идеальной газовой смеси, осуществляемого за счет подвода энергии от внешнего источника. Величина работы разделения по данным [3, 4] следует из уравнения

$$W_{T,\text{уд}} = RT\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1}\right],$$

которое справедливо для любых значений $\alpha (1 \le \le \alpha \le \infty)$. Для значений α, близких к единице, соответственно имеем

$$W_{T,\text{уд}} = \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}. \qquad (4)$$

Уравнение (4) отличается от уравнения (1) множителем $RT/4$, где T – абсолютная температура. В настоящей работе, которая является развитием ранее выполненных исследований [3, 4], предпринята попытка установить связь между термодинамически оцениваемой работой $W_{T,\text{уд}}$ и изменением энтропии смешения для значений α, близких к единице.

Модель ступени равновесного (квазистатического) разделения (смешения) компонентов идеальной газовой смеси, предложенная в [5], подробно описана в [3, 4]. Ступень обеспечивает осуществление обратимого акта разделения, и на такой ступени, содержащей A_0 молей одного из разделяемых компонентов и B_0 молей другого, можно получить две фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов, т.е. A_1, B_1 – для одной фракции и A_2, B_2 – для другой. Мольные доли компонентов A и B в исходной смеси:

$$C = B_0/(A_0 + B_0), \quad 1 - C = A_0/(A_0 + B_0).$$

Акт разделения характеризуется коэффициентом α и эффективным коэффициентом разделения β, которые определяются из уравнений

$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\left[\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0}\right]^{-1} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}.$$

Отсюда следуют соотношения

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$

$$B_2/B_0 = 1 - B_1/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1),$$

$$A_2/A_0 = 1 - A_1/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1),$$

$$\theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} = \frac{1}{\beta} \frac{A_0 + \beta B_0}{A_0 + B_0} \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1},$$

$$1-\theta = \frac{A_2+B_2}{A_0+B_0} = \frac{1}{\beta}\frac{\beta B_0+\alpha A_0}{A_0+B_0}\frac{\beta-1}{\alpha-1},$$

где θ – степень деления фракций.

При $A_0 = B_0$ (I), $B_0 \ll A_0$ (II) и $A_0 \ll B_0$ (III) получим соответственно

$$\theta_I = \frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}\frac{\beta+1}{2\beta}, \quad 1-\theta_I = \frac{\beta-1}{\alpha-1}\frac{\alpha+\beta}{2\beta},$$

$$\theta_{II} = (\alpha-\beta)/\beta(\alpha-1), \quad 1-\theta_{II} = \alpha(\beta-1)/\beta(\alpha-1),$$

$$\theta_{III} = (\alpha-\beta)/(\alpha-1), \quad 1-\theta_{III} = (\beta-1)/(\alpha-1).$$

Основным условием построения идеального каскада, в котором концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны [1, 2], является, как известно, равенство

$$\beta = \alpha^{1/2},$$

справедливое для любой ступени каскада. Этому условию отвечают соотношения

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) = \theta_{III} = 1-\theta_{II},$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2}+1) = \theta_{II} = 1-\theta_{III},$$

$$\theta_I = 1-\theta_I = 0.5,$$

$$\ln\beta = (1-\theta_I)\ln\alpha,$$

$$1/(\alpha^{1/2}+1) < \theta_I < \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1).$$

При тонком разделении $\alpha - 1 \ll 1$, поэтому условие $\beta = \alpha^{1/2}$ записывается в виде уравнения

$$\beta - 1 = 0.5(\alpha-1),$$

и для любой ступени каскада тонкого разделения принимается $\alpha + \beta \approx 2\beta$ [6], а для ступеней идеального каскада – $\theta \approx 0.5$ [1, 2, 6].

Термодинамический эффект разделения заключается в изменении энтропии смешения компонентов разделяемой смеси. Изменение энтропии следует согласно [3, 4] из уравнения

$$\Delta S_{см} = R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{\theta} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{1-\theta}\right] + \right.$$
$$\left. + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{\theta} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{1-\theta}\right]\right\}. \quad (5)$$

Используя (4) и (5), попытаемся установить связь между $\Delta S_{см}$ и $W_{T,уд}$. При $\beta = \alpha^{1/2}$ и значениях α, близких к единице, имеем

$$\theta = \frac{A_0+B_0\alpha^{1/2}}{A_0+B_0}\frac{1}{\alpha^{1/2}+1},$$

$$1-\theta = \frac{A_0\alpha^{1/2}+B_0}{A_0+B_0}\frac{1}{\alpha^{1/2}+1},$$

$$\ln\frac{B_1/B_0}{\theta} = \ln\frac{A_0\alpha^{1/2}+B_0\alpha^{1/2}}{A_0+B_0\alpha^{1/2}} =$$

$$= \frac{A_0\alpha^{1/2}+B_0\alpha^{1/2}}{A_0+B_0\alpha^{1/2}} - 1 = \frac{A_0(\alpha^{1/2}-1)}{A_0+B_0\alpha^{1/2}},$$

$$\ln\frac{B_2/B_0}{1-\theta} = -\ln\frac{A_0\alpha^{1/2}+B_0}{A_0+B_0} =$$

$$= -\left(\frac{A_0\alpha^{1/2}+B_0}{A_0+B_0} - 1\right) = -\frac{A_0(\alpha^{1/2}-1)}{A_0+B_0},$$

$$\ln\frac{A_1/A_0}{\theta} = -\frac{B_0(\alpha^{1/2}-1)}{A_0+B_0},$$

$$\ln\frac{A_2/A_0}{1-\theta} = \frac{B_0(\alpha^{1/2}-1)}{A_0\alpha^{1/2}+B_0}.$$

С учетом приведенных уравнений получим

$$\Delta S_{см.\alpha} = R\left\{\frac{A_0B_0}{A_0+B_0\alpha^{1/2}}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}(\alpha^{1/2}-1)\times\right.$$
$$\left.\times\left[\frac{A_0}{A_0+\alpha^{1/2}B_0} + \frac{B_0}{B_0+\alpha^{1/2}A_0}\right]\right\} = \quad (6)$$
$$= R(A_0+B_0)C(1-C)\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Отсюда, принимая во внимание равенство $\Delta S_{см.\alpha}/(A_0+B_0) = \Delta s$ и уравнение (4), найдем

$$W_{T,уд} = \frac{RT}{4}\Delta s/[RC(1-C)] = 0.25T\Delta s/[C(1-C)].$$

Полученные термодинамические соотношения, как и можно было ожидать, отличаются от формулы Пайерлса и Фукса (3) множителем $RT/4$ и отражают связь между энтропией и термодинамически оцениваемой работой разделения.

С привлечением приведенных уравнений и данных [4, 7] можно получить уравнение для $\Delta S_{см.\beta}$, справедливое для значений α, близких к единице, и значений β, лежащих в известном интервале между 1 и α: $1 \le \beta \le \alpha$. Это уравнение имеет вид:

$$\Delta S_{см} = R\frac{A_0B_0}{(A_0+B_0)^2}\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right] + \right.$$

$$+A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{B_1/B_0}+\frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{B_2/B_0}\right]\Bigg\} = \Delta S_{\text{см.}\beta} =$$

$$= RC(1-C)\Bigg\{B_0\left[\ln\beta-\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha\right]+ \quad (7)$$

$$+A_0\left[\frac{\alpha(\beta-1)}{\beta(\alpha-1)}\ln(\alpha-\ln\beta)\right]\Bigg\}.$$

При $\beta = \alpha^{1/2}$ получим уравнение (6), а принимая

$$\ln\beta = \frac{\alpha+\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha,$$

найдем

$$\Delta S_{\text{см.}\beta} = RC(1-C)(A_0+B_0)\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha,$$

где с учетом [1, 2, 6]

$$\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha = \frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\ln\beta = N/\sum\Pi.$$

Отметим, что равенству $\beta = \alpha^{1/2}$ отвечает уравнение (2).

По данным [4, 7]

$$W_T = \frac{RT}{4}\Bigg\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}+\frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right]+$$

$$+A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{B_1/B_0}+\frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{B_2/B_0}\right]\Bigg\} =$$

$$= (A_0+B_0)\frac{RT}{4}\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha.$$

Следовательно,

$$W_T = 0.25T\Delta S_{\text{см.}\beta}/[C(1-C)].$$

Полученное уравнение отражает искомую связь между термодинамически оцениваемой работой разделения W_T и энтропией $\Delta S_{\text{см.}\beta}$. Отметим, что условию $\beta = \alpha^{1/2}$ отвечают наибольшее значение W_T [7] и минимальный суммарный межступенчатый поток каскада $\sum\Pi$ [6].

Известно [8], что уравнение для энтропии смешения можно отнести к смешению не только идеальных газов, но и двух жидкостей с образованием идеального раствора. Энтропия смешанного кристалла также принимается равной энтропии смешения [8]. Полезное свойство полученного уравнения для W_T состоит в том, что с его помощью, зная величину $\Delta S_{\text{см.}\beta}$, можно определить W_T для различных систем. К таким системам относятся газовые, жидкие и твердые растворы, близкие к идеальным, а также смеси изотопов во всех фазовых состояниях [2, 9].

Рассмотрим в качестве примера двухфазные элементы кристаллизационного каскада [10, 11], применяемого для концентрирования примесей [10] и для глубокой очистки веществ [11] методом фракционной (дробной) кристаллизации из раствора. При кристализации разделение смеси происходит вследствиие термодинамической неравновесности фаз. Полагая $A_0 = B_0$ (I), $A_0 \gg B_0$ (II) и $B_0 \gg A_0$ (III), на основании данных [10, 12] и с учетом уравнения (7) найдем (при $\beta = \alpha^{1/2}$)

$$\Delta S^{\text{I}}_{\text{см.}\alpha} = R\frac{A_0+B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2},$$

$$\Delta S^{\text{II}}_{\text{см.}\alpha} = RB_0\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2},$$

$$\Delta S^{\text{III}}_{\text{см.}\alpha} = RA_0\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Следовательно,

$$W^{\text{I}}_T = T\Delta S^{\text{I}}_{\text{см.}\alpha} = (A_0+B_0)\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2},$$

$$W^{\text{II}}_T = \frac{A_0}{B_0}\frac{T\Delta S^{\text{II}}_{\text{см.}\alpha}}{4} = A_0\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2},$$

$$W^{\text{III}}_T = \frac{B_0}{A_0}\frac{T\Delta S^{\text{III}}_{\text{см.}\alpha}}{4} = B_0\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Приведенные уравнения работы разделения могут быть использованы для расчета суммарной работы разделения каскада [13]. Аналогичные уравнения справедливы для двухфазной хроматографии и многоступенчатой жидкостной экстракции, где приращение ценности смеси достигается за счет убыли энергии Гиббса системы [14, 15]. Энтропия и информация как показатели процессов разделения веществ, составляющих многокомпонентные смеси, обсуждаются в [16]. Теория каскадов с двухфазными разделительными элементами рассматривается в [2, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 231.
2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.
3. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
4. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.

5. *Чижков В.П., Ландау В.В., Забокрицкий М.П.* // Тез. докл. VI Дунайского симпозиума по хроматографии. Варна, 1987. С. 36.
6. *Хванг С.-Т., Каммермейр К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 295, 430.
7. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
8. *Даниэлс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. С. 54, 72, 111.
9. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: УРСС, 2003. С. 28–53.
10. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд. техн.-теор. лит., 1957. С. 128–135.
11. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 261, 264.
12. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
13. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
14. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 1693.
15. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 391.
16. *Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н.* // Матер. Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 48.
17. *Филиппов Г.Г., Портнов Л.П., Зельвенский Я.Д.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 6. С. 1402.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 540–544

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОДНОКРАТНОГО АКТА РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

© 2007 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

Российская академия наук.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Результаты термодинамического анализа элементарного процесса дистилляции, в котором разделение компонентов раствора происходит вследствие термодинамической неравновесности фаз, обобщены и сопоставлены с данными, полученными при изучении акта разделения смеси, осуществляемого за счет подвода энергии от внешнего источника. Дана термодинамическая интерпретация оптимальных условий тонкого разделения эквимолярной бинарной смеси однократной дистилляцией.

К фундаментальным понятиям общей теории разделения [1, 2] относятся понятия "работа разделения" и "ценность смеси". Результаты термодинамического анализа акта разделения эквимолярной бинарной смеси, осуществляемого за счет подвода энергии от внешнего источника, обобщены в [3], где рассматривается модель ступени квазистатического (равновесного) разделения и дана термодинамическая интерпретация работы разделения и ценности смеси. Соотношение между изменением энтропии и ценности смеси имеет вид:

$$\Delta S_{\text{см},\alpha} = R\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2}, \qquad (1)$$

а наибольшая работа, которую можно совершить в обратимом процессе разделения, следует из уравнения:

$$W_T = T\Delta S_{\text{см},\alpha} = -\Delta U,$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, A_0 и B_0 – количества молей разделяемых компонентов А и В в смеси, α – коэффициент разделения [1] и ΔU – изменение внутренней энергии источника (электрического аккумулятора в [3]). Настоящая работа представляет собой попытку термодинамической интерпретации элементарного акта и оптимальных условий разделения эквимолярной бинарной смеси дистилляцией с учетом и привлечением данных [3].

Дистилляцией называется процесс разделения, основанный, как известно [1], на использовании различия в составе равновесных жидкой и паровой фаз и включающий в себя частичное испарение разделяемой смеси и последующую конденсацию образующихся паров, осуществляемые однократно или многократно [1, 4]. Изучим однократный акт [1] на примере разделения эквимолярной смеси компонентов А и В (см. рисунок). В рассматриваемых системах, содержащих A_0 молей одного из разделяемых компонентов и B_0 молей другого ($A_0 = B_0$), получают две фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов (A_1, B_1 молей – в одной фракции и A_2, B_2 молей – в другой). Акт разделения дистилляцией будем характеризовать параметрами

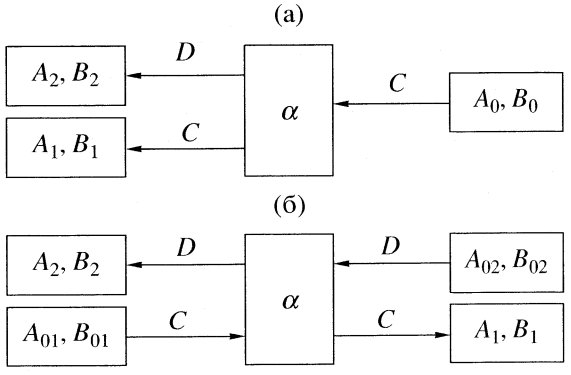
$$\alpha = \left(\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\right)\Big/\left(\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0}\right) = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2} = \frac{x_B/y_B}{x_A/y_A},$$

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1), \quad A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1),$$



Ступени дистилляции (ректификации) [1], $A_0 = B_0$, $A_{01} + A_{02} = A_0$, $B_{01} + B_{02} = B_0$.

где x_i и y_i – концентрации компонента i (А или В) в жидкой и паровой фазах.

Для идеальных систем (жидкая фаза – идеальный раствор, а паровая фаза – идеальный газ) принимают [1]

$$y_B = p_B/p, \quad y_A = p_A/p,$$

$$x_B = p_B/p_B^0, \quad x_A = p_A/p_A^0,$$

$$\alpha = \alpha_0 = p_A^0/p_B^0,$$

где p_A и p_B – парциальные давления компонентов, p_A^0 и p_B^0 – давления насыщенных паров, p – давление газовой смеси.

В уравнении для α не учитывается влияние давления p на коэффициент разделения. Более общим, чем закон Рауля, является обоснованное в [5–7] соотношение

$$p_i = x_i p_i^0 \exp[v_{i,ж}(p - p_i^0)/RT],$$

где $v_{i,ж}$ – мольный объем чистого жидкого компонента i. В приведенном уравнении $p = \Sigma p_i \neq \text{const}$, так как значение p изменяется с изменением состава идеального раствора. С учетом этого уравнения для рассматриваемых систем имеем

$$\alpha = (p_A^0/p_B^0)\exp[v_{B,ж}(p_B^0 - p)/RT + v_{A,ж}(p - p_A^0)/RT].$$

В частности, если менее летучий компонент присутствует в малых количествах, то $p \cong p_A^0$, наоборот, при высоких концентрациях менее летучего компонента $p \cong p_B^0$, соответственно имеем

$$\alpha = x_B/y_B = K_B = (p_A^0/p_B^0)\exp[v_{B,ж}(p_B^0 - p_A^0)/RT]$$

и

$$\alpha = y_A/x_A = 1/K_A = (p_A^0/p_B^0)\exp[v_{A,ж}(p_B^0 - p_A^0)/RT].$$

Отметим, что несколько более сложный случай дистилляции и хроматографии с инертным не конденсирующимся газом, не растворимым в жидкой фазе, рассмотрен в [5, 7–10].

При выводе уравнения $p_i = p_i^0 x_i$ подразумевается постоянство давления p во всем диапазоне изменения концентраций x_i, т.е. $\Sigma p_i = p = \text{const}$ [5, 7]. Это соотношение может быть выполнено, если все компоненты раствора в чистом виде при температуре T имеют одинаковое давление пара. При $p = p_A^0 = p_B^0 = \text{const}$, по данным [5, 7], имеем $p_i = x p_i^0$ и $x_i = y_i$, т.е. $\alpha = \alpha_0 = 1$, что справедливо, например, для смеси оптических изомеров. В тех случаях, когда значения p_A^0 и p_B^0 значительно отличаются друг от друга, отличие α от p_A^0/p_B^0 может стать заметным. Однако в случае тонкого разделения [1] экспоненциальным множителем можно пренебречь, тогда $\alpha \cong p_A^0/p_B^0$ [9, 10].

Принимая в дальнейшем $\alpha \cong p_A^0/p_B^0$, изучим изменение энергии Гиббса в системах, представленных на рисунке а и б. Жидкую фазу обозначим буквой С, а паровую – буквой D. Определим изменение энергии Гиббса, сопровождающее две параллельно протекающие реакции [4].

$$\text{В(ж)} \rightleftharpoons \text{В(пар)}$$

$$\text{А(ж)} \rightleftharpoons \text{А(пар)}.$$

Энергия Гиббса следует из уравнения

$$G = B_C\mu_B^C + B_D\mu_B^D + A_C\mu_A^C + A_D\mu_A^D,$$

где количества молей разделяемых компонентов при любой глубине протекания реакций связаны соотношениями

$$B_C + B_D = B_0 = A_C + A_D = A_0,$$

а химические потенциалы для идеальных растворов даются уравнениями Гиббса

$$\mu_B^C = \mu_B^{0C} + RT\ln\frac{B_C}{A_C + B_C},$$

$$\mu_A^C = \mu_A^{0C} + RT\ln\frac{A_C}{A_C + B_C},$$

$$\mu_B^D = \mu_B^{0D} + RT\ln\frac{B_D}{A_D + B_D},$$

$$\mu_A^D = \mu_A^{0D} + RT\ln\frac{A_D}{A_D + B_D}.$$

В начальном положении ($B_C = B_0$, $B_D = 0$, $A_C = A_0$, $A_D = 0$, $G = G_h$, рисунок а)

$$G_h = B_0\mu_B^C + A_0\mu_A^C,$$

а в состоянии равновесия жидкость–пар ($B_C = B_1$, $B_D = B_2$, $A_C = A_1$, $A_D = A_2$, $G = G_k$, рисунок а и б)

$$G_k = B_1\mu_B^C + B_2\mu_B^D + A_1\mu_A^C + A_2\mu_A^D.$$

Изменение энергии Гиббса при переходе системы из начального состояния в состояние равновесия следует из уравнения

$$-(G_k - G_h) = B_0\mu_B^{0C} + A_0\mu_A^{0C} - B_1\mu_B^{0C} - B_2\mu_B^{0D} - A_1\mu_A^{0C} - A_2\mu_A^{0D} - T\Delta S,$$

где

$$\Delta S = R\left[A_1 \ln\frac{A_1}{A_1+B_1} + B_1 \ln\frac{B_1}{A_1+B_1} + A_2 \ln\frac{A_2}{A_2+B_2} + \right.$$

$$\left. + B_2 \ln\frac{B_2}{A_2+B_2} - A_0 \ln\frac{A_0}{A_0+B_0} - B_0 \ln\frac{B_0}{A_0+B_0}\right].$$

Представим уравнение для ΔG состоящим из двух слагаемых

$$-(G_k - G_h) = -\Delta G = -(\Delta G' + \Delta G''),$$

где

$$-\Delta G' = B_0\mu_B^{0C} + A_0\mu_A^{0C} - B_{01}\mu_B^{0C} - B_{02}\mu_B^{0D} -$$

$$- A_{01}\mu_A^{0C} - A_{02}\mu_A^{0D} - T\Delta S'$$

и (см. рисунок б)

$$-\Delta G'' = B_{01}\mu_B^{0C} + B_{02}\mu_B^{0D} + A_{01}\mu_A^{0C} + A_{02}\mu_A^{0D} -$$

$$- B_1\mu_B^{0C} - B_2\mu_B^{0D} - A_1\mu_A^{0C} - A_2\mu_A^{0D} - T\Delta S''.$$

Здесь

$$A_{01} = B_{01}, \quad A_{02} = B_{02},$$

$$A_{01} + A_{02} = A_0, \quad B_{01} + B_{02} = B_0,$$

$$A_{01}/(A_{01}+B_{01}) = A_{02}/(A_{02}+B_{02}) = A_0/(A_0+B_0),$$

$$B_{01}/(A_{01}+B_{01}) = B_{02}/(A_{02}+B_{02}) = B_0/(A_0+B_0),$$

$$\frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{A_{01}+B_{01}}{A_{02}+B_{02}} = k_0,$$

$$\frac{B_{01}}{B_0} = \frac{A_{01}}{A_0} = \frac{A_{01}+B_{01}}{A_0+B_0} = \frac{k_0}{1+k_0},$$

$$\frac{B_{02}}{B_0} = \frac{A_{02}}{A_0} = \frac{A_{02}+B_{02}}{A_0+B_0} = \frac{1}{1+k_0},$$

$$\Delta S' = R\left[A_{01}\ln\frac{A_{01}}{A_{01}+B_{01}} + B_{01}\ln\frac{B_{01}}{A_{01}+B_{01}} + \right.$$

$$+ A_{02}\ln\frac{A_{02}}{A_{02}+B_{02}} + B_{02}\ln\frac{B_{02}}{A_{02}+B_{02}} -$$

$$\left. - A_0\ln\frac{A_0}{A_0+B_0} - B_0\ln\frac{B_0}{A_0+B_0}\right] = 0,$$

$$\Delta S'' = R\left[A_1\ln\frac{A_1}{A_1+B_1} + B_1\ln\frac{B_1}{A_1+B_1} + \right.$$

$$+ A_2\ln\frac{A_2}{A_2+B_2} + B_2\ln\frac{B_2}{A_2+B_2} - A_{01}\ln\frac{A_{01}}{A_{01}+B_{01}} -$$

$$- B_{01}\ln\frac{B_{01}}{A_{01}+B_{01}} - A_{02}\ln\frac{A_{02}}{A_{02}+B_{02}} -$$

$$\left. - B_{02}\ln\frac{B_{02}}{A_{02}+B_{02}}\right] = \Delta S.$$

В начале рассмотрим уравнение для $\Delta G'$. Это уравнение можно представить в следующем виде:

$$-\Delta G' = B_0\mu_B^{0C} + A_0\mu_A^{0C} - B_0\frac{k_0}{1+k_0}\mu_B^{0C} -$$

$$- B_0\frac{1}{1+k_0}\mu_B^{0D} - A_0\frac{k_0}{1+k_0}\mu_A^{0C} - A_0\frac{1}{1+k_0}\mu_B^{0D} =$$

$$= B_0\frac{1}{1+k_0}(\mu_B^{0C} - \mu_B^{0D}) + A_0\frac{1}{1+k_0}(\mu_A^{0C} - \mu_A^{0D}) =$$

$$= \frac{A_0+B_0}{2}\frac{1}{1+k_0}[(\mu_B^{0C} - \mu_B^{0D}) + (\mu_A^{0C} - \mu_A^{0D})],$$

где [7, 10]

$$\mu_i^{0D} = \mu_i^{0D}(T) + RT\ln p, \quad \mu_i^{0C} = \mu_i^{0D}(T) + RT\ln p_i^0,$$

$$\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C} = RT\ln\left[\frac{B_1}{A_1+B_1}\Big/\frac{B_2}{A_2+B_2}\right] =$$

$$= RT\ln\frac{x_B}{y_B} = RT\ln\frac{p}{p_B^0},$$

$$\mu_A^{0D} - \mu_A^{0C} = RT\ln\left[\frac{A_1}{A_1+B_1}\Big/\frac{A_2}{A_2+B_2}\right] =$$

$$= RT\ln\frac{x_A}{y_A} = RT\ln\frac{p}{p_A^0}.$$

По данным [1, 11] для ряда гомологов или изотопозамещенных соединений, можно написать уравнения

$$p_F^0 = (p_A^0 p_B^0)^{1/2},$$

$$\alpha_{FA} = \alpha_{BF} = \alpha^{1/2} = p_A^0/p_F^0 = p_F^0/p_B^0 = (p_A^0/p_B^0)^{1/2},$$

где p_F^0 – давление насыщенного пара чистого вещества F. С учетом приведенных уравнений получим

$$\Delta G' = (A_0+B_0)\frac{1}{1+k_0}RT\ln\frac{p}{(p_A^0 p_B^0)^{1/2}} =$$

$$= (A_0+B_0)\frac{1}{1+k_0}RT\ln\frac{p}{p_F^0},$$

где [12]

$$\exp\left[\frac{\mu_F^{0C} - \mu_F^{0D}(T)}{RT}\right] = p_F^0 = \exp\left[\frac{\Delta S_F}{R}\left(1 - \frac{T_{кип.F}}{T}\right)\right].$$

Здесь ΔS_F и $T_{кип.F}$ – соответственно энтропия испарения и температура кипения вещества F. При

$$p = x_B p_B^0 + (1-x_B)p_A^0 = (p_A^0 p_B^0)^{1/2} = p_F^0$$

имеем

$$\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C} = RT\ln\alpha^{1/2} = \mu_A^{0C} - \mu_A^{0D} \quad \text{и} \quad \Delta G' = 0.$$

Здесь

$$x_B = B_1/(A_1 + B_1) = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) \text{ при } \beta = \alpha^{1/2}.$$

Перейдем теперь к интерпретации $\Delta G''$. Термодинамический эффект разделения (при $\alpha \neq 1$) заключается в изменении (уменьшении) энтропии смешения разделяемых компонентов. Разность энтропий смешения исходной смеси и выделенных после осуществления элементарного акта разделения фракций (см. рисунок) для идеальных растворов следует из уравнений

$$\Delta S'' = R\left[A_1 \ln\frac{A_1}{A_1 + B_1} + B_1 \ln\frac{B_1}{A_1 + B_1} + A_2 \ln\frac{A_2}{A_2 + B_2} + B_2 \ln\frac{B_2}{A_2 + B_2} - A_0 \ln\frac{A_0}{A_0 + B_0} - B_0 \ln\frac{B_0}{A_0 + B_0}\right] =$$

$$= R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{\theta} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{1-\theta}\right] + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{\theta} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{1-\theta}\right]\right. = \Delta S,$$

где θ – степень деления фракций, определяемая из соотношений

$$\theta = (A_1 + B_1)/(A_0 + B_0), \quad 1 - \theta = (A_2 + B_2)/(A_0 + B_0).$$

При $A_0 = B_0$ имеем

$$\theta = \frac{1}{2}\left[\frac{A_1}{A_0} + \frac{B_1}{B_0}\right] = \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}\frac{\beta + 1}{2\beta},$$

$$1 - \theta = \frac{1}{2}\left[\frac{A_2}{A_0} + \frac{B_2}{B_0}\right] = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\frac{\alpha + \beta}{2\beta},$$

а для тонкого разделения смеси ($\alpha - 1 \ll 1$ [1]) получим ($1 \le \beta \le \alpha$)

$$\Delta S = R\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\left(\frac{\beta - 1}{\beta + 1} + \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right) =$$

$$= R\frac{A_0 + B_0}{8}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha = \Delta S_{см,\beta}$$

или

$$\Delta S_{см} = \frac{R}{4}\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right] + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{B_2/B_0}\right]\right\} = \Delta S_{см,\beta} =$$

$$= \frac{R}{4}\left[B_0\left(\ln\beta - \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha\right) + A_0\left(\frac{\alpha}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha - \ln\beta\right)\right] =$$

$$= R\frac{A_0 + B_0}{8}\frac{\alpha - \beta}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha.$$

Производная $d(\Delta S_{см,\beta})/d\beta$ при приравнивании ее к нулю приводит к оптимальному значению $\beta = \alpha^{1/2}$. Этому значению β соответствует максимальное значение $\Delta S_{см,\beta} = \Delta S_{см,\alpha}$. Отметим, что равенство $\beta = \alpha^{1/2}$ является основным условием построения идеального каскада [1, 2, 4], в котором однократный эффект разделения многократно умножается.

Уравнение для $\Delta G''$ можно переписать в следующем виде:

$$-\Delta G'' = \Delta n_B(\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C}) + \Delta n_A(\mu_A^{0C} - \mu_A^{0D}) - T\Delta S_{см,\beta},$$

где (см. рисунок б)

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = B_0\left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} - \frac{k_0}{1 + k_0}\right),$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 = A_0\left(\frac{\alpha}{\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1} - \frac{1}{1 + k_0}\right)$$

и

$$\Delta n_B + \Delta n_A = B_1 - A_1 = A_2 - B_2 = \frac{A_0 + B_0}{2}\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}\frac{\beta - 1}{\beta}.$$

Производная $d(\Delta n_A + \Delta n_B)/d\beta$ при приравнивании ее к нулю также приводит к оптимальному значению $\beta = \alpha^{1/2}$. Этому значению соответствует максимальная степень разделения компонентов A и B, характеризуемая величиной

$$\frac{B_1}{B_0} - \frac{A_1}{A_0} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}\frac{\beta - 1}{\beta} = \frac{2(\Delta n_B + \Delta n_A)}{A_0 + B_0}.$$

Для симметричного разделения ($\beta = \alpha^{1/2}$, $k_0 = 1$)

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$A_1 = B_2, \quad A_2 = B_1,$$

$$\theta = 1 - \theta = 0.5,$$

$$\Delta n_B = \Delta n_A = \Delta n = \frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}$$

и

$$-\Delta G'' = \Delta n(\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C} + \mu_A^{0C} - \mu_A^{0D}) - T\Delta S_{см,\alpha}.$$

Соответствующие равновесию термодинамические соотношения можно определить известным способом. Если dn молей веществ A и B переходят из одной фазы в другую, то энергия Гиббса изменяется

$$G - dG = (A_C - dn)\mu_A^C + (B_C + dn)\mu_B^C +$$

$$+ (A_D + dn)\mu_A^D + (B_D - dn)\mu_B^D.$$

Следовательно,

$$dG/dn = \mu_A^C - \mu_B^C - \mu_A^D + \mu_B^D = \mu_A^{0C} - \mu_A^{0D} +$$

$$+ \mu_B^{0D} - \mu_B^{0C} - RT\ln(B_C A_D / B_D A_C).$$

При $dG/dn = 0$ система находится в равновесии. В этом положении

$$(\mu_B^{0D} - \mu_B^{0C}) - (\mu_A^{0D} - \mu_A^{0C}) = RT\ln\frac{x_B y_A}{x_A y_B} = RT\ln\alpha.$$

С учетом приведенных уравнений имеем

$$-\Delta G'' = RT\frac{A_0 + B_0}{4}\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2} =$$

$$= RT\frac{\Delta n_A + \Delta n_B}{4}\ln\alpha = T\Delta S_{см,\alpha}.$$

Таким образом, в рассматриваемом случае тонкого разделения эквимолярной бинарной смеси дистилляцией приращение ценности смеси, как это следует из приведенных термодинамических уравнений, достигается не за счет подвода энергии от внешнего источника [3], а за счет убыли энергии Гиббса $\Delta G''$. Очевидно, что разделение смеси дистилляцией происходит вследствие термодинамической неравновесности фаз [1]. Термодинамический эффект разделения заключается в изменении энтропии смешения разделяемых компонентов. В обратимом процессе $W_T = T\Delta S_{см,\alpha}$ [3]. Отметим, что принципиально существует [13–15] возможность обратимого перевода совершенного раствора в идеальное газовое состояние с последующим разделением газовой смеси в обратимом процессе [3, 16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 31, 176, 231.
2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.
3. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С.1301.
4. *Шамля М., Перье Ж.* Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. С. 38, 53.
5. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. научно-технич. изд-во хим. лит., 1956. С. 222–237.
6. *Багатуров С.А.* Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.: Химия, 1974. С. 47–49.
7. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: Изд. УРСС, 2003. С. 32.
8. *Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Ревельский И.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 12. С. 2954.
9. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2249.
10. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 1693.
11. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
12. *Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 77.
13. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974, С.100.
14. *Даниэлс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978, С. 23.
15. *Голуб А.Е., Ефремов А.А., Аронов А.Р.* // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. С. 297.
16. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 545–551

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД В ОЦЕНКЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ПО ОТДЕЛЬНЫМ ИОНАМ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ

© 2007 г. А. В. Смирнов, А. С. Бартов, О. Д. Смирнова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: smirnov@bio.ru

Поступила в редакцию 19.10.2005 г.

Установлена прямая связь между значением коэффициента разделения и средней вероятностью для отдельного сорта ионов пройти сквозь мембрану. Разработана вероятностная модель процесса нанофильтрации при разделении многокомпонентных смесей ионов и экспериментально проверена ее адекватность. Рассчитаны определяющие параметры и константы, необходимые для использования в расчетах при вероятностном прогнозировании селективности мембраны по отдельному сорту ионов, установлена их взаимосвязь.

Очистка воды – одна из важнейших научно-технических и промышленных задач XXI века. И в связи с ограниченностью поверхностных источников водоснабжения для подготовки питьевой воды все большее внимание уделяется источникам со сравнительно высоким содержанием минеральных веществ: артезианские воды, солоноватые и даже морские и океанские воды. В последние годы при подготовке питьевой воды применяются такие мембранные процессы, как нанофильтрация и обратный осмос.

В соответствии с требованиями Всемирной организации здравоохранения, необходимо обеспечить не просто очистку воды от вредных примесей, но и сбалансированное содержание компонентов в подготовленной воде [1, 2]. Поэтому для решения задачи необходимы методы расчета селективности мембран при разделении многокомпонентных смесей. Решению этой задачи в последние годы уделяется все большее внимание [3–7], но вопрос расчета селективных свойств мембран решен в недостаточной степени.

В данной работе мы ставили перед собой задачи моделирования происходящих при мембранном разделении явлений и прогнозирования в рамках этой модели селективности по отдельным ионам. Основной "отправной точкой" для построения модели послужило установление прямой связи между математическим значением коэффициента разделения и средней вероятностью для отдельного иона пройти через мембрану. Мы предположили, что априорная оценка этой вероятности может быть вычислена как экспоненциальная функция соотношения энергии потенциального барьера к средней полной механической энергии иона.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОЦЕНКИ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЧЕРЕЗ СРЕДНЮЮ ВЕРОЯТНОСТЬ

На рис. 1 схематически представлен процесс мембранного разделения, здесь N и n – число ионов в единицу времени в потоке исходной смеси и пермеате соответственно; J_f и J_p – объемные

Рис. 1. Условное изображение процесса мембранного разделения.

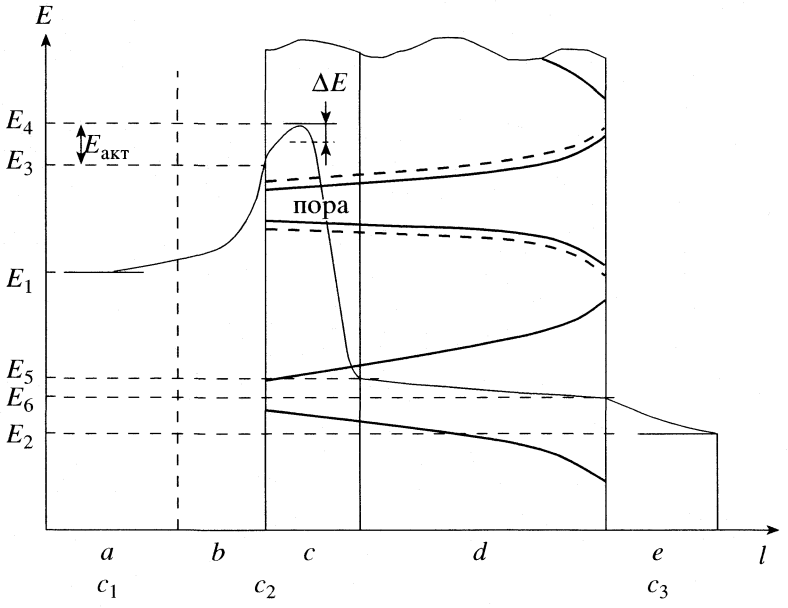


Рис. 2. Профиль потенциальной энергии растворенного вещества в процессе трансмембранного разделения; c_i – концентрации ионов. Разграниченные области: *a* и *e* – ядра потоков исходного раствора и пермеата соответственно, *b* – диффузионный пограничный слой, *c* – селективный слой мембраны, *d* – пористая подложка.

расходы исходного раствора и пермеата, м^3/с; c_1 и c_2 – концентрация ионов в исходном растворе и в пермеате, м$^{-3}$.

Основной рабочей характеристикой селективных свойств мембраны является коэффициент разделения *R*:

$$R = \frac{c_2}{c_1} = \frac{n/J_p}{N/J_f} = \psi\frac{J_f}{J_p},$$

где $\psi \equiv n/N$ – средняя вероятность для ионов отдельного сорта перейти в пермеат (фильтрат). Потенциальный барьер для прохождения нанофильтрационной мембраны схематично представлен на рис. 2.

Для удобства моделирования разграничим процесс нанофильтрации на отдельные этапы, для чего выделим четыре условных статистически независимых события при переносе иона через мембрану: 1) преодоление ионом диффузионного пограничного слоя, 2) попадание иона непосредственно во входное сечение поры, 3) преодоление ионом взаимодействия с окружающими ионами и отрыв от смеси, 4) перенос иона непосредственно через пору мембраны. При таком подходе полная вероятность попадания иона в пермеат будет оцениваться как произведение средних вероятностей этих четырех событий: $\psi_i = \psi_{1i}\psi_{2i}\psi_{3i}\psi_{4i}$.

Рассмотрим каждое из событий в отдельности и оценим вероятность каждого из них. Расчеты осуществляем в неподвижной системе координат, сопряженной с мембраной. Полагаем, что благодаря наличию турбулизирующей вставки перед мембраной, присутствующей в каждом изготавливаемом рулонном элементе, раствор перемешивается достаточно хорошо, чтобы за время нахождения в напорном канале все ионы рано или поздно оказались движущимися через диффузионный слой мембраны.

1. Преодоление ионами пограничного с мембраной диффузионного слоя, где концентрации выше, возможно лишь для тех ионов, полная механическая энергия которых достаточна для формирования более высоких потенциалов взаимодействия. Из практики эксплуатации обратноосмотических и нанофильтрационных установок известно, что $c_3 = (1.1–1.3)c_1$, и концентрации растворов далеки от насыщения. В связи с этим для оценки вероятности данного события перейдем к модели идеального газа. Тогда вхождение в слой повышенной концентрации (c_3) имеет вероятность

$$\psi_{1i} = c_1/c_3. \qquad (1)$$

Величину c_1/c_3 будем рассчитывать по уравнению, предлагаемому для расчета мембран рулонного типа фирмой “Hydranautics” [8]:

$$c_1/c_3 = 1/\exp(0.7J_p/J_f).$$

При анализе дальнейших событий концентрация ионов должна быть принята равной $c = c_3$.

2. Среднюю вероятность попадания иона непосредственно во входное сечение поры оценим по

соотношению суммарного сечения пор и всех доступных для переноса иона сечений с учетом статистического веса, равного соответствующему соотношению потоков раствора:

$$\psi_{2i} = \frac{s_м \Pi J_p/J_f}{S_{сум}} = \frac{s_м \Pi J_p/J_f}{s_м \Pi J_p/J_f + s_{вых}(J_f - J_p)/J_f}. \quad (2)$$

Здесь $s_м$ – площадь мембраны, м^2; $s_{вых}$ – лимитирующая площадь сечения отводящего канала, м^2; П – пористость мембраны; $S_{сум}$ – суммарная площадь сечения возможного прохождения раствора.

3. Среднюю вероятность преодоления ионом взаимодействия с окружающими ионами и отрыва от смеси оценим в виде функции отношения энергии, необходимой иону для преодоления взаимодействия с окружающими ионами смеси (E) к имеющейся у него полной механической энергии ($E_{мех}$):

$$\psi_{3i} = \exp(-E/E_{мех}),$$

где $E = E_{кин} + E_{пот}$. Оценку необходимой для преодоления взаимодействия кинетической энергии иона проводим на основе модели идеального газа, вылетающего из узкой щели в вакуум [9]:

$$E_{кин} = 2ckT.$$

Расчет потенциальной энергии взаимодействия ($E_{пот}$) осуществим на основе модели "газовых частиц с кулоновским взаимодействием" [10]. При этом мы учли два характера электростатических взаимодействий: взаимодействие с хаосом окружающих ионов ($E_{межион}$) и взаимодействие с двойным электрическим слоем (ДЭС) ионов, формирующимся на поверхности мембраны ($E_{Штерн}$) [10, 11].

$$E_{пот} = E_{межион} + E_{Штерн},$$

где

$$E_{межион} = E_{кв} N_Д = -\frac{e^2}{2\varepsilon r_Д} Z_i^2 N_Д = -\frac{kT}{6} \frac{c_i Z_i^2}{\sum_j c_j Z_j^2},$$

$$E_{Штерн} = \frac{e^2}{2\varepsilon r_Д} \sum_i N_i Z_i^2 = -\frac{2\pi e^2 r_Д c_s Z_i (Z_s - 1)}{3\varepsilon} =$$

$$= -\frac{1}{3}\left(\frac{\pi e^2 kT}{\varepsilon \sum_j c_j Z_j^2}\right)^{1/2} (Z_s - 1) Z_i c_s,$$

$N_Д$ – число ионов в дебаевской сфере; $r_Д$ – радиус дебаевской сферы, м; $E_{кв}$ – энергия кулоновского взаимодействия; c_s – концентрация сорбирующих комплексов, м$^{-2}$; Z_i – валентность иона.

Вклад турбулентности в полную механическую энергию ионов оценим по аналогии с распространением звуковых волн. При этом выделим две основные составляющие этого вклада: 1) полезная кинетическая энергия движения иона по нормали к поверхности мембраны, возникающая при рассеянии на турбулизирующей вставке в напорном канале; оценим эту энергию по аналогии с моделью дифракции волн:

$$E_{дифр} = \frac{m\bar{u}^2}{2}\frac{1}{2}\left(1 - \cos\left(\frac{a}{h}\right)\right),$$

где $\bar{u}$ – средняя скорость потока вдоль мембраны, м/с; h – высота напорного канала, м; a – линейный размер ячейки турбулизирующей вставки мембраны, м; m – эффективная масса иона вместе с гидратной оболочкой, кг.

2) энергия, возникающая за счет перехода турбулентных колебаний в тепловые, как это происходит при акустическом импедансе:

$$E_{импеданс} = k_{дисс} E_{турб},$$

где

$$k_{дисс} = 1 - \exp(-2k_u V_0^2/a), \quad E_{турб} = m_i \bar{u}^2/2.$$

Таким образом,

$$\psi_{3i} = \exp\left(-\frac{2ckT + E_{пот}}{E_{дифр} + E_{импеданс} + kT}\right). \quad (3)$$

Для удобства в выражении (3) разделим числитель и знаменатель в экспоненте на kT и перейдем к обозначениям:

$$\psi_{3i} = \exp\left(-\frac{2 + \gamma_i + \gamma_i^*}{1 + \mu_i'}\right), \quad (4)$$

где

$$\gamma_i = -c_i Z_i^2/6\sum_j c_j Z_j^2, \quad (5)$$

$$\gamma_i^* = -\frac{1}{3}\left(\pi e^2/\varepsilon kT \sum_j c_j Z_j^2\right)^{1/2} (Z_i - 1) Z_i c_s, \quad (6)$$

$$\mu_i' = \frac{m_i \bar{u}^2}{2kT}(1 - \exp(-2k_u v_0^2/a)). \quad (7)$$

Здесь ε – диэлектрическая проницаемость растворителя (воды); k_u – коэффициент затухания звука в воде, с^2/м; v_0 – скорость потока на входе в напорный канал, м/с.

4. Когда ион оказывается у входного сечения поры, на его пути возникают следующие препятствия. Во-первых, притяжение к локально гидро-

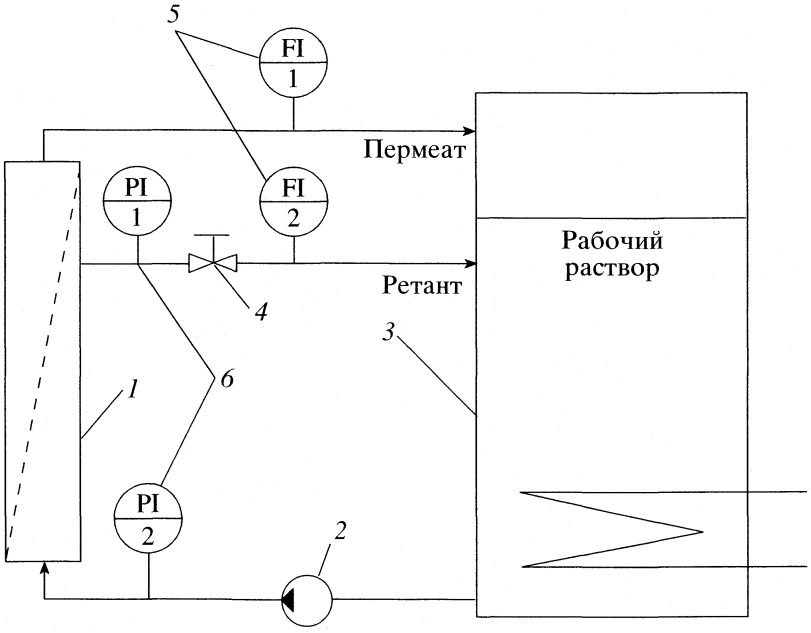


Рис. 3. Принципиальная схема экспериментальной установки.

фобным (поляризованным) участкам мембраны [12] (будем вынуждены этим пренебречь, так как не обладаем данными об электромагнитных свойствах мембранного полимера). Во-вторых, внутри поры, на расстояниях ее диаметра (порядка нескольких нанометров) действует ближний порядок межмолекулярных взаимодействий [13, 14]. В результате даже на время нахождения условно выделенной части потока растворителя внутри поры, согласно сложившейся в последнее время точке зрения [15, 16], образуется единая "тонкая" квантовая структура, характеризующаяся своими (аномальными) физическими параметрами (вязкостью, коэффициентом диффузии, коэффициентом массопереноса и т.д. [17, 18]), точный расчет которых лежит пока за пределами наших возможностей.

Оценку средней вероятности прохождения ионов сквозь пору мембраны произведем на основе взаимодействия большого фермента (аналога мембранной поры) с малым лигандом (аналогом иона), вероятность которой оценивается уравнением Аррениуса–Гамова [19]:

$$\psi_{4i} = A\exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{ckT}\right) + B\exp\left(-2\frac{(m_i\Delta E)^{1/2}}{\eta}l\right), \quad (8)$$

где $E_{\text{акт}}$ – удельная объемная энергия активации прохождения раствора ионов сквозь полимер, Дж/м^3; ΔE – величина эффективного изменения энергетического барьера, Дж,

$$\Delta E = \delta\varepsilon c_i^{4/3}, \quad (9)$$

$\delta\varepsilon$ – удельная энергия ΔE, в расчете на 1 ион; η – постоянная Планка, Дж с.

Для оценки частотных факторов A и B, качественно равных частоте столкновения с соответствующими потенциальными барьерами (с тонкой структурой растворителя внутри поры и с непористой матрицей мембраны), возьмем корень отношения среднего межионного расстояния ($c_i^{-1/3}$) к длине свободного пробега (λ) ионов данного сорта:

$$A, B \sim \chi_i(c_i^{1/3}/\lambda)^{1/2},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, равный вероятности протекания процесса в нужном направлении.

Длину свободного пробега ионов оценим на основе газовой модели:

$$\lambda_i = kT/\sqrt{2}\pi D_i^2 P,$$

где

$$P = c_i kT + p_{\text{нк}}.$$

Здесь $p_{\text{нк}}$ – среднее давление в напорном канале, Па; D_i – эффективный диаметр иона вместе с гидратной оболочкой, м;

$$A = \chi_i(\sqrt{2}\pi D_i^2(c_i kT + p_{\text{нк}})/(kTc_i^{1/3}))^{1/2}, \quad (10)$$

$$B = A(1 - \Pi)/\Pi. \quad (11)$$

Коэффициенты для расчета смесей H_2O + S ($\alpha = 2(m_i\Delta E)^{1/2}l/\eta$)

Пара	Ион	S	$\gamma + \gamma^*$	$E_{акт}/kT$	α	χ
1-1	Na^+	NaCl	−1.35	1	15	0.90
1-1	Na^+	$NaNO_3$	−1.35	1	15	0.88
1-2	Na^+	Na_2SO_4	2.50	1	15	0.90
1-1	Cl^-	NaCl	−1.35	1	19	0.35
1-1	Cl^-	KCl	−1.35	1	19	0.31
2-1	Cl^-	$CuCl_2$	−0.60	1	19	0.34
2-1	Cl^-	$ZnCl_2$	−0.60	1	19	0.31
1-1	NO_3^-	$NaNO_3$	−1.35	1	25	0.83
2-1	NO_3^-	$Zn(NO_3)_2$	−0.60	1	25	0.85
1-1	K^+	KCl	−1.35	1	20	0.30
1-2	K^+	K_2SO_4	2.50	1	20	0.32
1-2	SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1.35	0.029	31	0.45
1-2	SO_4^{2-}	K_2SO_4	1.35	0.029	31	0.43
2-2	SO_4^{2-}	$CuSO_4$	0.60	0.029	31	0.46
2-2	SO_4^{2-}	$ZnSO_4$	0.60	0.029	31	0.43
2-1	Zn^{2+}	$ZnCl_2$	−0.60	0.029	25	0.22
2-2	Zn^{2+}	$ZnSO_4$	0.60	0.029	25	0.23
2-1	Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2$	−0.60	0.029	25	0.20
2-2	Cu^{2+}	$CuSO_4$	0.60	0.029	25	0.24
2-1	Cu^{2+}	$CuCl_2$	−0.60	0.029	25	0.23

Итак, средняя вероятность трансмембранного переноса для ионов i-го сорта может быть оценена:

$$\psi_i = \frac{1}{\exp(0.7J_p/J_f)}\frac{s_м\Pi(J_p/J_f)}{s_м\Pi(J_p/J_f) + s_{вых}(J_f - J_p)/J_f}\times$$

$$\times \exp\left(-\frac{2+\gamma_i+\gamma_i^*}{1+\mu_i'}\right)\times \qquad (12)$$

$$\times\left(A\exp\left(-\frac{E_{акт}}{ckT}\right) + B\exp\left(-2\frac{(m_i\Delta E)^{1/2}}{\eta}l\right)\right).$$

Аналитическое выражение (12) содержит четыре параметра, которые достаточно сложно определить, обладая минимальными данными об исследуемой мембране: удельную объемную энергию активации $E_{акт}$, трансмиссионный коэффициент χ, величину эффективного изменения энергетического барьера ΔE и концентрацию сорбирующих комплексов c_s. Математическая модель в такой форме позволяет предположить постоянство коэффициентов $E_{акт}$ и χ для данного типа ионов и данной мембраны при приблизительно одинаковых термодинамических условиях. Для определения величин $E_{акт}$ и ΔE использовались данные [20–22].

Абсолютные значения χ подбирались нами экспериментально так, чтобы добиться максимального согласия рассчитываемых по уравнению кривых с экспериментальными данными. Дело в том, что модель хорошо описывает форму зависимости коэффициента разделения от концентрации, а значение χ определяет положение этой зависимости относительно оси ординат. Вообще говоря, величина χ может быть теоретически рассчитана методами квантовой химии [22, 23], однако, для практических целей этот путь представляется нам очень сложным.

Энергия электростатического взаимодействия ионов с мембраной γ^* устанавливалась нами также экспериментально. Если проанализировать выражение (6), то легко видеть, что в модели идеализированной сорбции одновалентных ионов на заряженной мембране величина γ^* должна быть равна нулю. Путем сопоставления экспериментальных и теоретически рассчитанных данных, а также результатов исследования влияния ионно-

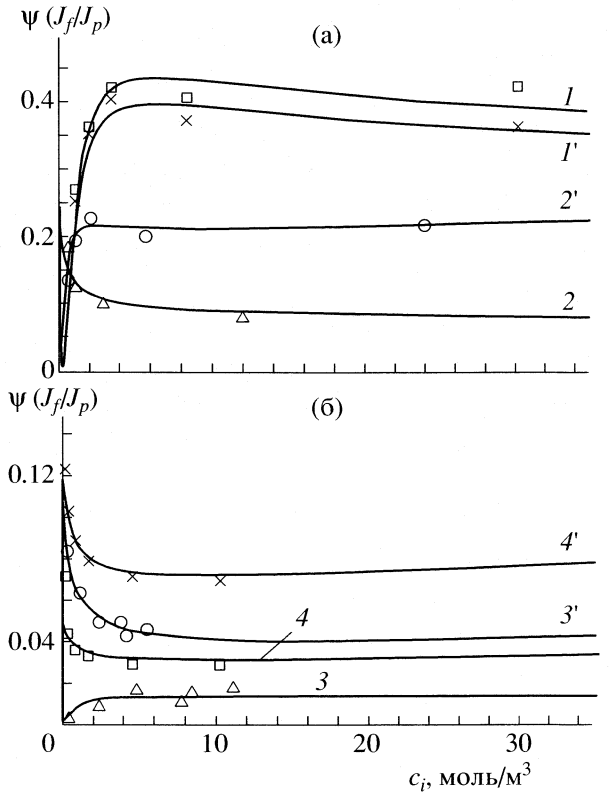


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели коэффициентов разделения в процессе нанофильтрации для бинарных смесей H_2O с KCl (*1*, *1'*), $CuCl_2$ (*2*, *2'*), K_2SO_4 (*3*, *3'*) и $CuSO_4$ (*4*, *4'*) для ионов K^+ (*1*, *3*), Cu^{2+} (*2*, *4*), Cl^- (*1'*, *2'*) и SO_4^{2-} (*3'*, *4'*).

го состава раствора на сорбционные и зарядовые свойства мембраны [11, 20] было установлено, что значение γ^* отлично от нуля. Объясняется это тем, что межионные взаимодействия на практике характеризуются значительно более сложным потенциалом наведенных дипольных и квадрупольных взаимодействий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Для проверки адекватности данной модели была использована экспериментальная установка, приведенная на рис. 3, состоящая из мембранного аппарата с полиамидной мембраной Desal HL2521TF фирмы "GE OSMONICS" со средним диаметром пор 4 нм (1), насоса высокого давления (2), емкости для исходной смеси (3), вентиля регулировки соотношения потоков ретанта и пермеата (4), средств измерений – расхода (5) и давления (6). Все эксперименты проводились при 20 ± 1°C и соотношении потоков $J_f/J_p = 2.7$.

Нами были исследованы бинарные смеси на примере одновалентного катиона и одновалентного аниона, двухвалентного катиона и одновалентного аниона, одновалентного катиона и двухвалентного аниона и двухвалентного катиона и двухвалентного аниона. На основе обобщенных результатов эксперимента рассчитаны определяющие константы, необходимые для использования в расчетах при прогнозировании селективности мембраны по отдельному типу ионов (см. таблицу).

На рис. 4 приведено сопоставление коэффициентов разделения для некоторых ионов, полученных экспериментально и рассчитанных по выражению (12). Видно, что имеют место две ярко выраженные тенденции поведения зависимости коэффициента разделения от концентрации, характерные для одно- и двухвалентных ионов независимо от их заряда. Форма теоретической кривой вполне соответствует совокупности экспериментальных точек.

Таким образом, нами разработана вероятностная модель расчета нанофильтрации при разделении водных смесей ионов. Экспериментально установлено, что величина трансмиссионного коэффициента практически постоянна для ионов одного сорта. Взаимодействия ионов в примембранном слое существенно отличаются от электростатических, описываемых уравнениями (5), (6), и их априорная оценка требует дальнейшего изучения и иного способа моделирования. Энергия взаимодействия ионов с примембранным слоем не зависит от сорта иона, но зависит от сочетания валентностей ионов в исходном растворе. Проиллюстрированы тенденции поведения зависимостей коэффициентов разделения от концентрации ионов *i*-го сорта в разделяемых растворах (функция вероятности выпукла для одновалентных ионов и вогнута – для двухвалентных).

Авторы выражают глубокую благодарность Н.С. Орлову за ценные замечания и помощь в организации экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.4.1074 – 01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – (Взамен СанПиН 2.1.4.559–96). Введ. 01.01.02. по 01.01.07. М.: Изд-во стандартов, 2002.
2. ГОСТ 2874–82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. М.: Изд-во стандартов, 1982.
3. *Pierre-Yves Pontalier* // J. Food Enjineering, 1999. № 40. P. 145.
4. *Van der Bruggen B., Vandecasteele C.* // Environmental Pollution, 2003. № 122. P. 435.
5. *Bowen R.W., Welfoot J.S.* // Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. P. 1121.
6. *Fievet P.* // Ibid. 2002. № 57. P. 2921.
7. *Bandini S., Vezzani D.* // Ibid. 2003. № 58. P. 3303.

8. Rodesign. Reverse Osmosis System Design Software, + Help-файл, вер.7.0.63, Hydranautics, 2000.
9. *Квасников И.А.* Сборник задач по статистической термодинамике. М.: Изд-во МГУ, 1986.
10. *Ягодовский В.Д.* Статистическая термодинамика в физической химии: Учеб. пособие. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005.
11. *Joo-Hwa Tay* // Water Res. 2002. V. 36. P. 585.
12. *Korshin G.V.* // Ibid. 1997. V. 31. № 7. P. 1643.
13. Импеданс акустический // Физический энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. С. 216.
14. Межмолекулярное взаимодействие // Физический энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. С. 402.
15. *Смирнов А.Н., Лапшин В.Б.* // Электронный журн. "Исследовано в России". Http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/038.pdf
16. *Дроздов С.В., Востриков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 9. С. 81.
17. *Bowen W.R., Welfoot J.S.* // Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. P. 1393.
18. *Paredes J.I.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 65. P. 19.
19. *Шайтан К.В.* // Соросовский образовательный журн. 1999. № 3.
20. *De Lint S.* // J. Colloid and Interface Sci. 2002. V. 251. P. 131.
21. *Vajda T.* // Cell. Mol. Life Sci. 1999. № 56. P. 398.
22. *Московский А.А.* Методы оптимизации структуры молекулярных кластеров. Дис. канд. хим. наук. М.: МГУ, 2001.
23. *Кочеткова Т.Д.* Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости воды и водных растворов спиртов в области релаксации: Дис. канд. физ.-мат. наук. Томский гос. ун-т, 2003.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 552–557

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

НАГРУЗОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. А. А. Королев, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, А. В. Козин, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 23.01.2006 г.

Изучены нагрузочные характеристики монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля и дивинилбензола при использовании двух газов-носителей: CO_2 и N_2. Показано, что изменение эффективности колонки более чувствительный к перегрузке параметр, чем время удерживания сорбата, особенно при использовании газа-носителя CO_2. Для монолитной колонки на основе силикагеля установлено значительное снижение нагрузочной емкости при переходе от N_2 к CO_2, тогда как для колонок на основе дивинилбензола нагрузочная емкость при смене газа-носителя почти не изменяется. Отмечено, что нагрузочная емкость монолитных колонок на метр длины колонки в 10 и более раз превосходит емкость стандартной полой капиллярной колонки.

Нагрузочная характеристика колонки – важный параметр как для препаративных, так и для аналитических разделений в газовой (ГХ) и жидкостной (ЖХ) хроматографии. Этот параметр характеризует максимальную величину пробы, которая может быть введена на колонку без заметного ухудшения ее разделяющих свойств [1]. Однако понятие "ухудшение" по-разному трактуется в различных видах хроматографии. В аналитической газовой хроматографии за эталонную принимается форма пика для "нулевой" концентрации пробы [2]. Параметры идеального пика – эффективность и асимметрию – находят экстраполяцией соответствующих величин для реальных проб на нулевую величину пробы. Допустимой считается нагрузка (величина пробы) на колонку, для которой отклонения параметров от "идеальной" величины не превышают 10% [2]. Глюкауф [3] и Ван-Деемтер и др. [4] вывели полуэмпирическое выражение, которое определяет максимальный объем пробы для хроматографической колонки [5]:

$$V_{\max} = \frac{a_k V_G (1 + k)}{N^{1/2}} = \frac{a_k V_R}{N^{1/2}}.$$

Здесь a_k – константа, V_G – объем подвижной фазы в колонке (свободный объем колонки), V_R – объем элюирования сорбата, k – фактор удерживания сорбата, N – эффективность колонки (число теоретических тарелок).

Это выражение широко используется в газовой хроматографии, хотя его теоретическая обоснованность и вызывает известные сомнения [5]. Так, значение коэффициента a_k может меняться в очень широких пределах от 5×10^{-1} для паро-газовых проб до 3×10^{-4} для чисто паровых проб [2], и кроме того, приведенное выражение ни в коей мере не учитывает влияния на форму пика профиля ввода пробы или зависимость константы распределения сорбата от его концентрации (так называемый эффект растворения).

Более строго этот вопрос может быть рассмотрен с позиций теоретической хроматографии [6]. Для газохроматографической системы теория предсказывает симметричный гауссовый профиль для пика элюируемого компонента, если константа распределения и коэффициенты диффузии сорбата в подвижной и неподвижной фазах остаются постоянными, а проба вводится в виде узкого импульса (так называемый импульс Дирака). Соответственно искажение симметричной формы пика может вызываться отклонением от линейности константы распределения, появлением концентрационной зависимости у коэффициентов диффузии и/или несимметричным профилем ввода пробы в колонку. К сожалению, точное исследование влияния каждого из этих параметров на профиль элюирования встречает большие теоретические трудности, поскольку для соответствующих дифференциальных уравнений материального баланса не удается найти аналитических выражений, и возможны только численные решения [7].

Более подробно вопрос о соотношении различных вкладов в наблюдаемое искажение профиля хроматографического пика был рассмотрен в жидкостной хроматографии, где большой практический интерес представляет расчет профилей элюирования сорбатов при отклонении изотермы сорбции от линейности [8]. Как было показано в целой серии работ, посвященных расчету профилей элюирования сорбатов в условиях перегрузки

колонки [9 и ссылки там], вид изотермы сорбции имеет решающее влияние на профиль элюирования сорбата. В зависимости от типа изотермы, а сейчас в литературе опубликовано более двух десятков различных изотерм сорбции, профиль элюирования сорбата может принимать довольно необычные формы, и в любом случае при отклонении изотермы от линейности наблюдается изменение как времени удерживания сорбата, так и симметрии пика, происходит его уширение, что отражается на эффективности колонки. В то же время влияние диффузионных процессов на форму пика, согласно тем же исследованиям, является подчиненным, и при эффективности колонки более 500 теоретических тарелок им можно пренебречь [8].

В соответствии с различной оценкой отдельных вкладов в наблюдаемое при перегрузке колонки искажение формы пиков, в газовой и в жидкостной хроматографии используют различные характеристики для оценки этого влияния. В газовой хроматографии начало перегрузки колонки обычно фиксируют по изменению ее эффективности (числа теоретических тарелок N или высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)), тогда как в жидкостной хроматографии обращают внимание еще и на изменение времени удерживания сорбата. Последний параметр обычно служит индикатором отклонения изотермы сорбции от линейной зависимости.

Данная работа посвящена изучению нагрузочных характеристик монолитных капиллярных колонок, которые только в последнее время стали исследоваться в газовой хроматографии [10, 11]. В этих публикациях было отмечено, что монолитные колонки имеют значительно более высокую удельную эффективность, чем традиционные полые капиллярные колонки, и они могут эффективно использоваться для скоростного газохроматографического анализа [12]. Было также предположено [10], что по своей структуре монолитные колонки должны обладать заметно более высокими нагрузочными характеристиками, чем полые капиллярные колонки. Экспериментальная проверка этого предположения проводится в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монолитные капиллярные колонки были приготовлены, как это описано нами в [13, 14]. Размеры и характеристика колонок приведены в табл. 1. Полая капиллярная колонка 5 м × 0.25 мм, покрытая фазой SE-54 с толщиной слоя 0.25 мкм, была получена от фирмы Dani (Италия) (№ 4 в табл. 1).

Все газохроматографические измерения выполняли на газовом хроматографе ЛХМ-8, модернизированном для работы при повышенном давлении [8]. Измерения проводили с использованием азота или CO_2 в качестве газа-носителя при постоянной температуре. Сорбаты полностью, до базовой линии разделялись на всех исследуемых колонках, что позволяло находить характеристики удерживания сорбатов с точностью не ниже 2%. Сбор хроматографических данных осуществляли с помощью программного обеспечения "Экохром" (ООО Бойсофт, Москва). Обработку полученных данных проводили на персональном компьютере с использованием программного обеспечения Origin (версия 7). Предельную величину нагрузки на колонку, выраженную в единицах площади пика, определяли по методу касательных (см. обсуждение результатов) и, для возможности сравнения колонок, приводили к длине колонки 1 м (табл. 2). Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 1–5, даны на реальную длину колонок (см. табл. 1).

Таблица 1. Характеристики капиллярных колонок, использованных в работе

№	l, см	d, мм	Монолит	$B_0 \times 10^{-9}$, см^2	ε, %
1	58.5	0.200	силикагель	1.3	>95
2	28	0.100	ПДВБ	1.9	86
3	54	0.100	ПДВБ	0.8	81
4	500	0.250	–	19500	(99.8)

Обозначения: l – длина, d – диаметр, B_0 – проницаемость, ε – пористость; ПДВБ – полидивинилбензол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из различных критериев оценки перегрузки колонок в хроматографии, описанных выше, для исследования монолитных колонок мы выбрали два параметра – время удерживания сорбата t_R и высоту, эквивалентную теоретической тарелке

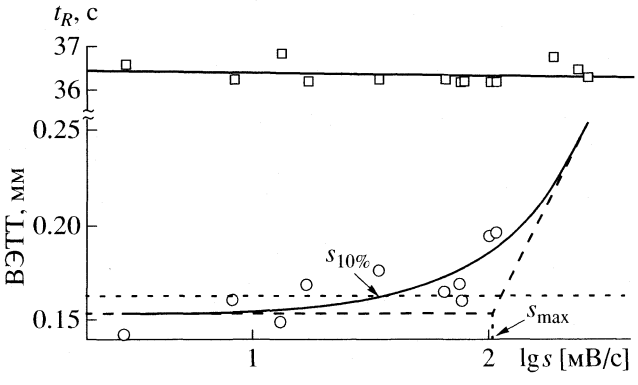


Рис. 1. Зависимость времени удерживания и ВЭТТ для *изо*-бутана на колонке № 4 от величины введенной пробы. Газ-носитель CO_2, 40°C, 0.6 атм.

Таблица 2. Нагрузочные характеристики капиллярных колонок (в единицах площади пика мВ с на 1 м длины колонки)

№	Сорбат	N_2			CO_2		
		I	II	по t_R	I	II	по t_R
1	*изо*-бутан	1176	120	711	140	36	н
	н-бутан	795	106	675	154	34	н
2	*изо*-бутан	257	79	107	–	–	–
	н-бутан	139	32	61	–	–	–
3	*изо*-бутан	191	139	148	283	305	н
	н-бутан	157	89	144	233	244	н
4	*изо*-бутан	–	–	–	21	10	н
	н-бутан	–	–	–	7	6	н

Примечание. Прочерк означает, что измерения не проводились; "н" – в пределах измеренных количеств пробы параметр сохраняет постоянное значение и не показывает перегрузки; I и II – определение по ВЭТТ соответственно методами касательных и 10%.

(ВЭТТ). Величина t_R отражает в первую очередь влияние термодинамической перегрузки колонки, т.е. отклонение изотермы сорбции от линейности, и мало чувствительна к изменениям коэффициентов диффузии. Напротив, ВЭТТ зависит и от изотермы сорбции, и от коэффициентов диффузии сорбатов, и позволяет оценить вклад в перегрузку колонки от обоих процессов. В качестве сорбатов нами были использованы *н*-бутан и *изо*-бутан, поскольку при близких временах удерживания (*изо*-бутан всегда элюировался на исследованных колонках перед *н*-бутаном) эти сорбаты показали значительные различия в эффективности [10]. Причем, если на колонке с силикагельным монолитом более высокую эффективность показал *изо*-бутан, то на колонке с монолитом на основе дивинилбензола бóльшая эффективность наблюдалась для *н*-бутана. На полой капиллярной колонке эффективность для обоих сорбатов была примерно одинаковой.

На рис. 1 показано изменение ВЭТТ и времени удерживания сорбата на полой капиллярной колонке (№ 4 в табл. 1) с увеличением количества вводимой пробы, выраженного в виде площади детектируемого пика. Как видно из рис. 1 симбатности в изменении ВЭТТ и времени удерживания сорбата не наблюдается. В то время как время удерживания сорбата в пределах точности измерения остается постоянным и равным 36.5 ± 0.5 с, ВЭТТ начинает увеличиваться уже, когда площадь пика превышает 10 мВ с, а для последней точки на кривой изменение составляет ~65% от исходной величины. Отсюда можно заключить, что для полых капиллярных колонок эффективность более чувствительна к перегрузке колонки, чем время удерживания сорбата. Величину предельной нагрузки на колонку традиционно определяют как величину пробы, при которой кон-

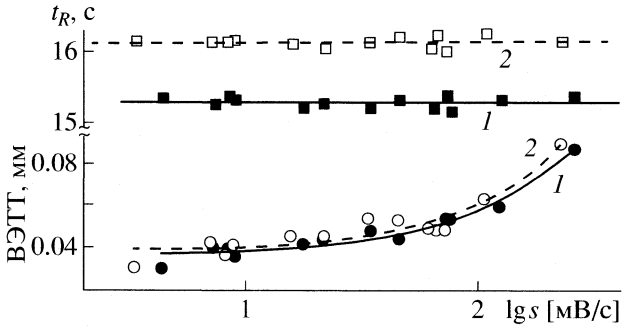


Рис. 2. Зависимость времени удерживания и ВЭТТ для *изо*- (*1*) и *н*-бутана (*2*) на колонке № 1 от величины введенной пробы. Газ-носитель CO_2, 60°C, 55 атм.

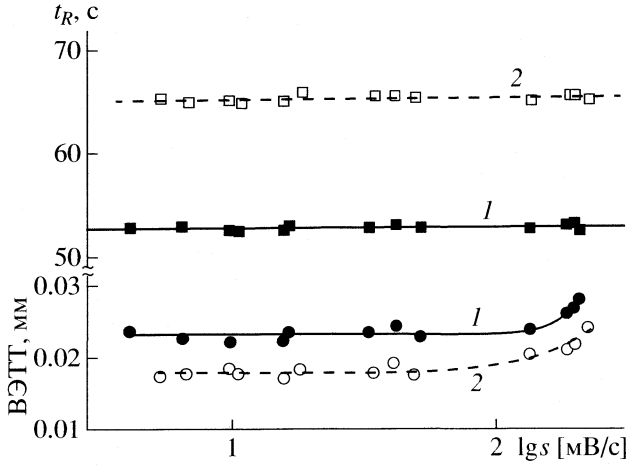


Рис. 3. Зависимость времени удерживания и ВЭТТ для *изо*- (*1*) и *н*-бутана (*2*) на колонке № 3 от величины введенной пробы. Газ-носитель CO_2, 80°C, 55.0 атм.

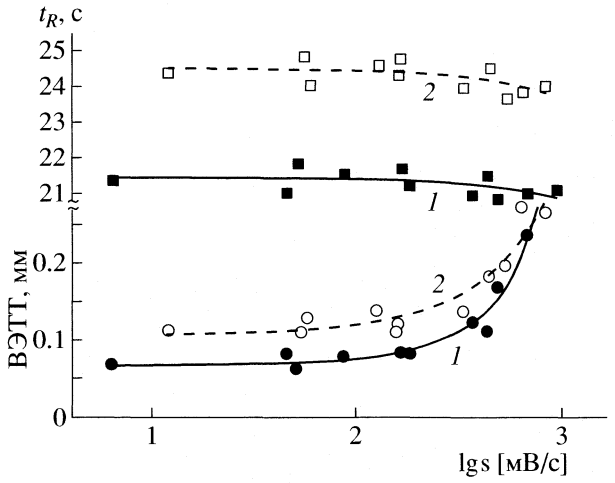


Рис. 4. Зависимости времени удерживания и ВЭТТ для *изо*- (*1*) и *н*-бутана (*2*) на колонке № 1 от величины введенной пробы. Газ-носитель N_2, 60°C, 60.7 атм.

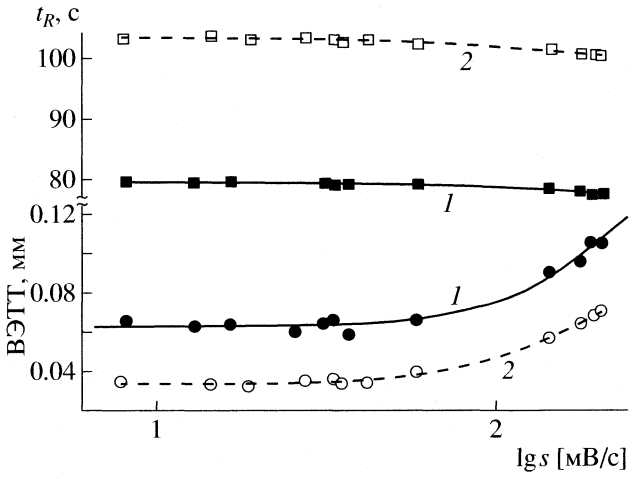


Рис. 5. Зависимости времени удерживания и ВЭТТ для *изо*- (*1*) и *н*-бутана (*2*) на колонке № 3 от величины введенной пробы. Газ-носитель N_2, 80°C, 78.4 атм.

тролируемый параметр изменяется на 10% от первоначальной величины. Однако этот подход оказывается неприемлем при определении перегрузки по времени выхода сорбата (см. ниже), поскольку приводит к нереально высоким значениям величины пробы. В связи с этим мы определяли максимальную величину пробы из пересечения двух касательных, проведенных к кривой, аппроксимирующей экспериментальные точки, как это показано на рис. 1. Аппроксимация может быть выполнена любой непрерывной в изученном диапазоне нагрузок функцией, например, полиномом или экспонентой, а полученные таким образом величины на метр длины колонки, представлены в табл. 2 .

Для монолитных колонок при использовании газа-носителя CO_2 зависимость времени удерживания сорбата от величины введенной в колонку пробы в изученном интервале величин пробы также не наблюдалась (рис. 2 и 3), и перегрузка могла быть зафиксирована только по изменению ВЭТТ колонки (табл. 2). Интересно отметить, что природа двух исследованных сорбатов оказывает лишь незначительное влияние на величину максимальной нагрузки на колонку, несмотря на то что, *н*- и *изо*-бутан заметно отличаются и по времени удерживания на колонках и по ВЭТТ (рис. 3).

Поскольку использование газа-носителя CO_2 приводит к заметному уменьшению удерживания сорбатов в колонке, мы исследовали нагрузочные характеристики колонок также с газом-носителем меньшей элюирующей силы – азотом. Мы ожидали, что при использовании азота максимальная нагрузка на колонку будет заметно выше, чем при использовании газа-носителя CO_2. Однако эти ожидания оправдались лишь по отношению к колонке, содержащей монолит на основе силикагеля (рис. 4 и табл. 2), где использование азота действительно привело почти к десятикратному увеличению максимальной пробы. При этом перегрузка колонки теперь могла быть зафиксирована как по изменению ВЭТТ, так и по изменению времени удерживания (рис. 4). Однако, если ВЭТТ в изученном диапазоне нагрузок изменяются в ~3 раза, то изменения для времени удерживания в том же диапазоне нагрузок не превосходят нескольких процентов. Если использовать отмеченный выше критерий перегрузки колонки в 10% от первоначальной величины, то максимальная величина пробы, определенная по времени удерживания сорбата, принимает нереальные значения (например, для *изо*-бутана на рис. 4 более 2000 мВ с). Более правдоподобные результаты были получены при использовании метода касательных, как это описано выше. В то же время этот метод тоже не безупречен, поскольку проведение касательных к кривой, особенно в области больших нагрузок, сильно зависит от диапазона исследованных нагрузок, который определяется техническими возможностями прибора (чувствительность детектора, устройство ввода и т.д.).

В отличие от колонки с монолитом на основе силикагеля, колонка с монолитом на основе ДВБ при использовании газа-носителя азота показала не увеличение, а даже небольшое снижение максимальной величины пробы (табл. 2). Сам вид найденных зависимостей (рис. 5) мало отличается от полученных для монолитной колонки на основе силикагеля, и, вероятно, наблюдаемый эффект связан с природой монолита. Замена газа-носителя азота на CO_2 для всех монолитных колонок приводит к уменьшению времени удерживания, особенно с учетом различия в используемом давлении (ср. рис. 2 и 4; 3 и 5), что указывает на

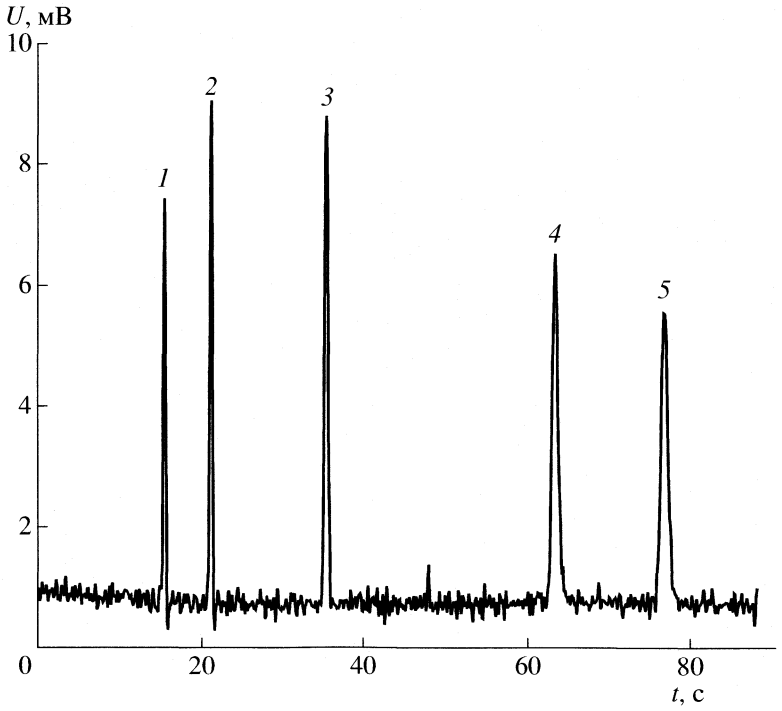


Рис. 6. Разделение модельной смеси легких углеводородов на монолитной капиллярной колонке № 3. Газ-носитель CO_2, 80°C, 54.2 атм. Сорбаты: *1* – метан, *2* – этан, *3* – пропан, *4* – *изо*-бутан, *5* – *н*-бутан. *U* – сигнал ПИД.

более сильное взаимодействие CO_2 со стационарной фазой. В этом случае, учитывая вытесняющий эффект газа-носителя, можно ожидать снижения нагрузочной емкости, как это наблюдалось для монолитной колонки на основе силикагеля. Почему этого не наблюдается для монолитной колонки, полученной на основе ДВБ, остается пока не ясным и требует дополнительных исследований.

Сравнивая результаты, полученные при исследовании колонок с различными сорбатами и различными газами-носителями, можно видеть (табл. 2), что монолитные колонки обладают большей нагрузочной емкостью, чем полая капиллярная колонка. Однако это сравнение имеет чисто утилитарное значение. Оно лишь показывает, что при равной длине монолитная колонка позволяет вводить большую пробу, чем полая капиллярная колонка. В то же время сравниваемые колонки имеют различные диаметры и содержат различное количество стационарной фазы. С этой точки зрения более строго было бы сравнивать нагрузочные характеристики, рассчитанные на единицу объема или единицу поверхности стационарной фазы, доступной для сорбции анализируемых соединений. К сожалению, поверхность монолита в монолитной колонке технически не может быть измерена непосредственно [15], более надежно может быть определен объем стационарной фазы в капилляре.

Исходя из данных о пористости и размерах монолитных колонок (табл. 1), можно рассчитать, что объем неподвижной фазы (на метр длины колонки) в монолитных капиллярных колонках в 35–50 раз выше, чем объем неподвижной фазы в полой капиллярной колонке. В результате в пересчете на единицу объема нагрузочные характеристики обоих типов колонок становятся примерно одинаковыми. Однако такое сравнение не имеет практического значения, ведь для того чтобы полая капиллярная колонка содержала на метр длины одинаковый с монолитной колонкой объем стационарной фазы, она должна была бы иметь пленку стационарной фазы толщиной как минимум 7 мкм. Во-первых, такую капиллярную колонку трудно приготовить практически. А, во-вторых, при такой толщине слоя стационарной фазы сильно возрастает сопротивление массопередаче между подвижной и неподвижной фазами, что приводит к резкому снижению эффективности колонки. Таким образом, высокоемкая капиллярная колонка будет одновременно низкоэффективной, что хорошо известно в газовой хроматографии [1, 2].

Различия в объемах неподвижной фазы между изученными монолитными колонками не столь велики, как в сравнении с полой капиллярной колонкой. Наименьшее количество стационарной фазы на метр длины содержит колонка № 2, а колонки № 1 и № 3 имеют примерно равные количества стационарной фазы, превосходящие на 40%

количество стационарной фазы в колонке № 2. В то же время нагрузочная емкость колонки № 1 при использовании газа-носителя азота в 6–7 раз превосходит нагрузочную емкость колонок № 2 и № 3 (табл. 2). Напротив, при использовании газа-носителя CO_2 емкость колонки № 1 оказывается в ~2 раза ниже, чем емкость колонки № 3, хотя они и содержат примерно равное количество стационарной фазы на единицу длины колонки. Из этого сравнения видно, что хотя количество стационарной фазы и является важным параметром, определяющим нагрузочные характеристики колонки, в случае монолитных колонок химическая природа стационарной и подвижной фаз играет сравнимую роль и может значительно менять величину допустимой нагрузки на колонку. В любом случае нагрузочная емкость монолитных колонок на метр длины оказывается в 7–10 раз больше, чем нагрузочная емкость полых капиллярных колонок, и она может быть достигнута без снижения удельной эффективности колонок. Это позволяет использовать относительно короткие монолитные колонки, не опасаясь их перегрузки и получая в то же время быстрые и эффективные разделения (рис. 6).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poole C., Poole S.* Chromatography today. Amsterdam: Elsevier, 1991.
2. *Ногаре С.Д., Джувет Р.С.* Газо-жидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966.
3. *Glueckauf E.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 34.
4. *van Deemter J.J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A.* // Chem. Eng. Sci. 1956. V. 5. P. 271.
5. *Ettre L.S., Hinshaw J.V.* Rohrschneider, Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Heidelberg: Huetig Verlag, 1996.
6. *Giddings J. C.* Unified separation science. N.Y.: Wiley, 1991.
7. *Гийошон Г., Жакоб Л.* // Успехи хроматографии / Под ред. К.В. Чмутова, К.И. Сакодынского. М.: Наука, 1972.
8. *Golshan-Shirazi S., Guiochon G.* // J. Chromatogr. A. 1994. V. 658. P. 149.
9. *Guiochon G.* // Ibid. 2002. V. 965. P. 129.
10. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 132.
11. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 896.
12. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. аналит. химии. В печати.
13. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 543.
14. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 8. С. 1373.
15. *Minakuchi H., Nakanishi K., Soga N. et al.* // J. Chromatogr. A, 1998. V. 797. P. 121.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 558–562

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183:543.226

ДИФФУЗИОННЫЙ ТРАНСПОРТ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОРИСТОГО СТЕКЛА

© 2007 г. В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Е. С. Стромова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

E-mail: pakviacheslav@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2006 г.

Определены коэффициенты диффузии хлоридов лития, натрия, калия и цезия в широком интервале концентраций их водных растворов в серии кремнеземных мембран с радиусом пор $r_п$ = 4.5–70 нм. Особенности мембранного транспорта солей рассмотрены на основе представлений о структурировании граничных слоев воды кремнеземной поверхностью и их разрушении под действием катионов.

Хорошо известно, что коэффициенты диффузии (D) многих веществ при прохождении их водных растворов через тонкопористые гидрофильные мембраны оказываются ниже значений в свободных растворах [1, 2]. При этом ограничение диффузионной подвижности, создаваемое действием поверхности каналов мембран, должно проявляться тем сильней, чем меньше их поперечное сечение. Несмотря на очевидность указанного положения, его количественная проверка осуществима лишь путем постановки экспериментов с использованием ряда мембран одной химической природы с варьируемыми и достаточно точно задаваемыми структурными параметрами.

Такая возможность представляется в случае пористых стекол (ПС), получаемых кислотным и последующим щелочным травлением ликвировавших стекол натриевоборосиликатной системы [3–6]. Главное достоинство ПС, отвечающее цели выявления "размерных" особенностей диффузии, заключается в возможности получения на их основе рядов мембран с регулируемой в широких пределах величиной радиуса сквозных каналов. При этом пористые стекла на 97–99% состоят из оксида кремния, с чем связано близкое сходство строения и свойств их гидроксилированной поверхности с широко известными разновидностями аморфного кремнезема – силикагелями и аэросилами [3–7].

Установлено [8–11], что даже в области значительных радиусов пор ПС ($r_п \geq 70$ нм) диффузионная подвижность ионов в них в целом остается ниже, чем в свободных растворах. Полученный результат объяснен затрудненностью диффузии в граничных, измененных по сравнению с объемом, слоях растворов в ПС-мембранах. В основе этого объяснения – структурирование воды кремнеземной поверхностью [8–11]. Перестройкой сетки межмолекулярных водородных связей в результате ориентирующего действия поверхностных ОН-групп кремнезема объясняется, в частности, увеличение вязкости граничных слоев воды [1, 12, 13]. Есть основания считать, что связанная вода характеризуется пониженной растворяющей способностью [14, 15]. Одной из причин этого может быть резкое (вызванное ограничением подвижности) снижение ее диэлектрической проницаемости [15, 16]. Указанные факторы, подтверждающие особые свойства пристеночных слоев воды, имеют прямое отношение к наблюдаемому снижению коэффициентов диффузии в кремнеземных порах малого радиуса.

В работах [8–11] для ряда веществ было показано выполнение "размерной" зависимости коэффициента диффузии от радиуса пор ПС-мембран в виде

$$D = D_0 \exp(-K_п/r_п), \qquad (1)$$

где величина D_0 отвечает объемному раствору (при $r_п \longrightarrow \infty$), а параметр $K_п$ характеризует эффективную толщину пристеночного структурированного слоя с ограниченной диффузией. При условии устойчивого выполнения уравнения (1) возникает перспектива использования параметра $K_п$ в качестве характеристики степени эпитаксиального влияния гидроксилированной кремнеземной поверхности на граничные слои водных растворов широкого круга соединений. Информация о "размерных" зависимостях диффузии в пористых стеклах относится, однако, лишь к нескольким системам [8–11]. В связи с этим в настоящей работе рассмотрены особенности диффузионного переноса в ПС-мембранах водных растворов хлоридов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диффузионный транспорт растворов хлоридов лития, натрия, калия и цезия с концентрацией от 0.125 до 4.0 моль/л исследовали в семи мембра-

нах. Параметры пористой структуры мембран (табл. 1), изготовленных в виде тонких (1 мм) дисков диаметром 25 мм, обеспечивали путем предварительной термообработки и условий последующего кислотно-щелочного травления натриевоборосиликатного стекла ДВ-1М [3–5]. Как и в работах [8–11], при исследовании диффузии мембраны закрепляли между двумя ячейками, в одну из которых (приемник) заливали воду – бидистиллят, а в другую (питающую) – исследуемые водносолевые растворы. О динамике диффузии судили по данным мониторинга поступления солей в приемные ячейки, осуществляемого потенциометрически по аниону Cl^- с использованием предварительно откалиброванного селективного электрода Cl-BTA фирмы "Vernier". Опыты осуществляли в условиях постоянного перемешивания растворов и термостатирования системы при 20°C. Длительность установления стационарного диффузионного потока через мембраны зависела от параметров пористой структуры ПС. Тем не менее во всех случаях по истечении 1 ч регистрировали линейные зависимости количеств солей (Q), прошедших через мембраны, от времени. На рис. 1 установление стационарного режима показано на примере диффузии растворов KCl в мембране с минимальным радиусом пор (4.5 нм). В расчетах коэффициента диффузии D градиент концентрации принимали равным

$$\Delta c/h = (c_{вх} - c_{вых})/h \sim c_{вх}, \quad (2)$$

где $h = 1$ мм – толщина мембран, а $c_{вх}$ – концентрация раствора на входе в мембраны, во всех случаях значительно превосходящая величину текущей концентрации $c_{вых}$ раствора в приемной ячейке. В расчетах коэффициента диффузии стационарный поток через мембраны представляли в соответствии с первым законом Фика в виде

$$dQ/d\tau = Ds\delta c_{вх}, \quad (3)$$

принимая свободное сечение мембран равным их геометрической площади s с поправкой на величину пористости δ (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим вначале диффузию растворов KCl в пористых стеклах, а затем проведем сравнительное обсуждение параметров мембранного транспорта всех исследованных солей. Коэффициенты диффузии KCl, определенные для серии растворов, во всех случаях снижаются при уменьшении радиуса пор мембран, что особенно заметно при $r_п < 30$ нм (рис. 2). На этом фоне наблюдается увеличение диффузионной подвижности соли по мере повышения концентрации раствора от 0.125 до 4.0 моль/л. Характерно, что в случае мембраны с радиусом пор 70 нм концентрационный рост D сравнительно невелик и составляет

Таблица 1. Радиус пор ($r_п$, нм) и пористость (δ, $см^3/см^3$) ПС-мембран

r	δ	r	δ	r	δ
4.5	0.265	9	0.350	32	0.513
6	0.345	13	0.580	45	0.426
				70	0.569

~25%, тогда как в мембранах с малыми радиусами пор указанное изменение проявляется гораздо более значительно. Так, для мембраны с $r_п = 4.5$ нм величина коэффициента возрастает в указанном концентрационном интервале от $D = 2.81 \times 10^{-6}$ до 6.02×10^{-6} $см^2/с$, т.е. более чем в 2 раза.

Учет присутствия пристеночного слоя раствора с ограниченной диффузией дает возможность объяснения наблюдаемых отличий. В самом деле, в узких порах слой, структурированный поверхностью, занимает значительную долю их полного объема. Именно поэтому повышение содержания KCl, оказывающего разрушающее действие на структуру пристеночной воды [1, 12, 13], сопровождается значительным ростом D. По мере увеличения радиуса транспортных каналов происходит постепенное приближение свойств порового раствора к объемным, соответственно концентрационное ускорение диффузии проявляется все менее заметно.

Зависимости $D(r_п)$ хорошо описываются уравнением (1). На рис. 2 представлены результаты их линеаризации, позволяющие определить значения размерного параметра $K_п$ и предельного ко-

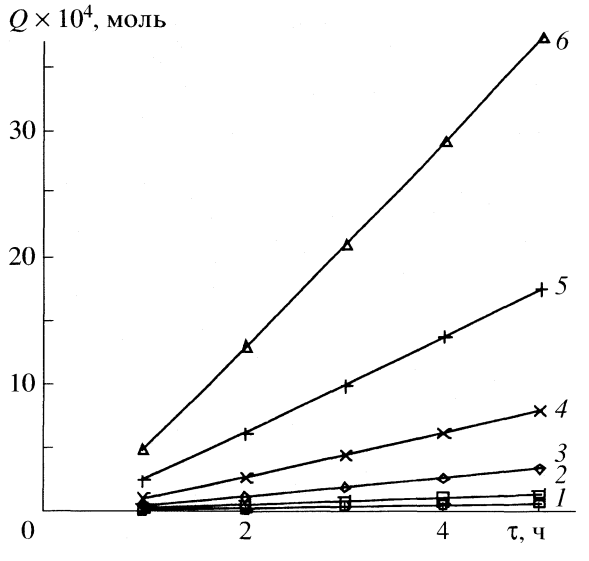


Рис. 1. Кинетические зависимости диффузии KCl в мембране с радиусом пор 4.5 нм при концентрации водных растворов 0.125 (*1*), 0.25 (*2*), 0.5 (*3*), 1 (*4*), 2 (*5*) и 4 моль/л (*6*).

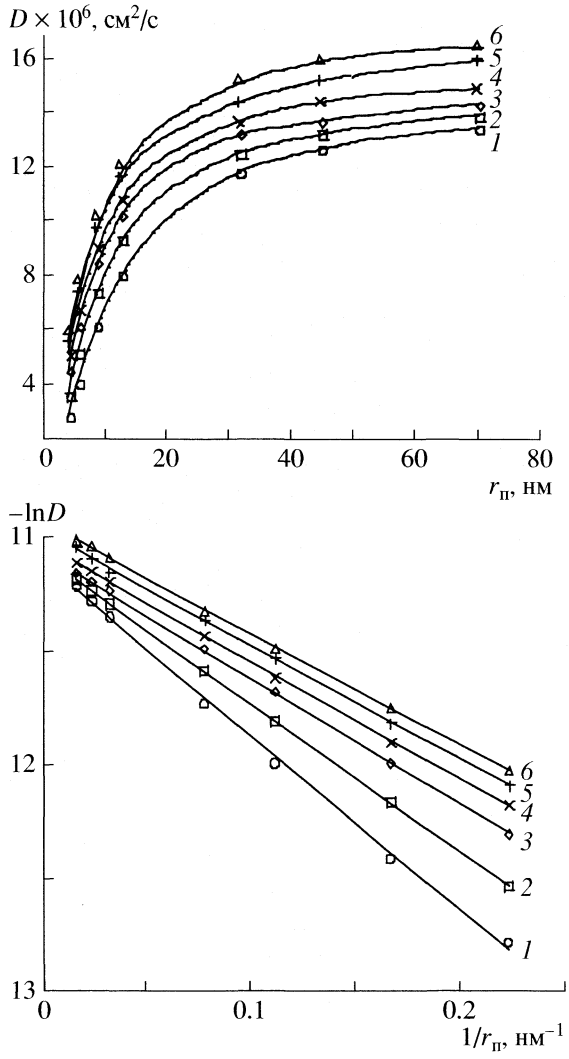


Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии KCl от радиуса пор ПС-мембран и их линеаризация в координатах уравнения (1); *1*–*6* – см. рис. 1.

эффициента диффузии D_0. Данные табл. 2 демонстрируют отчетливое снижение $K_п$ по мере увеличения концентрации раствора, что отражает прогрессирующее сокращение эффективной толщины граничного слоя и вовлечение его в диффузионный перенос под действием KCl.

Обработка экспериментальных данных о диффузии растворов всех исследованных солей подтвердила их подчинение уравнению (1) с коэффициентом корреляции 0.96–0.98. Полученные в результате численные значения параметров $K_п$ и D_0, сведенные в табл. 2, позволяют рассчитать (либо оценить интерполяцией) коэффициенты диффузии LiCl, NaCl, KCl и CsCl в широком интервале концентраций растворов и радиусов ПС-мембран. При этом размерный параметр $K_п$ дает возможность судить как о сходстве, так и о различиях степени взаимодействия гидроксилированной кремне-

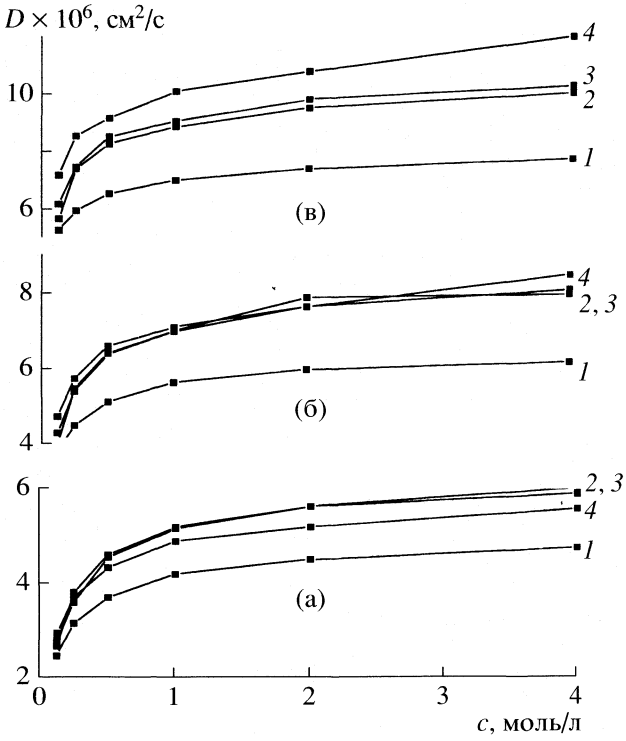


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии LiCl (*1*), NaCl (*2*), KCl (*3*) и CsCl (*4*) в ПС-мембранах с преобладающим радиусом пор 4.5 (а), 6 (б) и 9 нм (в).

земной поверхности мембран с поровыми растворами электролитов. Так, значения $K_п$ снижаются во всех случаях по мере увеличения концентрации растворов, что является результатом усиления разрушающего (перфорирующего) действия солей на граничные слои воды. Из данных табл. 2 также следует, что структурирующее действие стенок каналов мембран в наименьшей степени проявляется в случае диффузионного транспорта растворов LiCl. Катион Li^+, обладающий высоким сродством к воде, наиболее активно разрушает ее пристеночный слой: соответственно параметр $K_п$ принимает здесь минимальные значения. По мере снижения поляризующей способности однозарядных катионов протяженность граничного слоя раствора заметно возрастает, достигая наибольших значений в случае транспорта CsCl (табл. 2).

Концентрационные зависимости, приведенные на рис. 3 для трех мембран, демонстрируют характерное изменение соотношения коэффициентов диффузии солей в порах малого радиуса. В мембране с $r_п = 4.5$ нм подвижность CsCl оказывается ниже, чем в случае хлоридов натрия и калия, что соответствует увеличению D в ряду LiCl < CsCl < < NaCl ~ KCl. При переходе к мембране с $r_п = 6$ нм на фоне общего увеличения подвижности наиболее заметный ее рост наблюдается у CsCl, так что

Таблица 2. Параметры уравнения (1) ($K_п$, нм); (D_0, см^2/с), характеризующие диффузию хлоридов щелочных металлов в мембранах из пористого стекла

c, моль/л	LiCl		NaCl		KCl		CsCl	
	$K_п$	$D_0 \times 10^6$	$K_п$	$D_0 \times 10^6$	$K_п$	$D_0 \times 10^6$	$K_п$	$D_0 \times 10^6$
0.125	6.54	10.72	7.09	12.60	7.66	14.95	8.19	17.99
0.25	5.69	11.15	5.91	14.15	6.54	15.42	7.37	19.00
0.5	5.10	11.51 (12.70)	5.27	14.87 (14.75)	5.59	15.75 (18.50)	6.82	19.76 (18.60)
1.0	4.70	11.90 (13.00)	4.85	15.25 (14.84)	5.19	16.24 (18.92)	6.58	20.92 (19.02)
2.0	4.51	12.25 (13.60)	4.60	15.95 (15.16)	5.01	17.18 (19.99)	6.38	21.55 (20.29)
4.0	4.47	12.72	4.55	16.44 (15.94)	4.90	17.88 (21.90)	6.34	23.51 (22.91)

Примечание. В скобках приведены коэффициенты диффузии в объемных растворах по данным [17, 18].

LiCl < CsCl ~ NaCl ~ KCl. Указанная тенденция прогрессирует в мембране с $r_п$ = 9 нм, приводя к последовательности LiCl ≪ NaCl < KCl ≪ CsCl, которая сохраняется при дальнейшем увеличении $r_п$ и в целом отвечает соотношению коэффициентов диффузии солей в объемных растворах.

Таким образом, с возрастанием радиуса каналов ПС по мере снижения влияния поверхности на поровые растворы происходит приближение их свойств к объемным, и диффузионная подвижность закономерно возрастает с уменьшением эффективного размера гидратированных катионов от Li^+ к Cs^+ [17, 18]. Сравнение величин размерных параметров $K_п$ (табл. 2) дает основания считать, что ограничение диффузии CsCl в каналах с радиусом 4.5 и 6.0 нм вызвано значительным перекрыванием граничных слоев порового раствора. Однако при переходе к мембранам с $r_п \geq 9$ нм начинает преобладать основной фактор, определяющий высокую подвижность Cs^+, а именно слабо выраженная способность катиона к формированию гидратного окружения.

Следовательно, несмотря на высокую протяженность слоев с ограниченной диффузией, увеличение радиуса каналов ПС приводит в конечном итоге к максимальным значениям D именно в случае CsCl (рис. 3). Присущее объемным растворам увеличение диффузионной подвижности от LiCl к CsCl хорошо отражается величинами D_0 (табл. 2), полученными экстраполяцией $r_п \longrightarrow \infty$. В ряде случаев наблюдается близкое соответствие D_0 известным значениям коэффициентов диффузии хлоридов щелочных металлов в водных растворах, однако, возможности их уверенного сопоставления ограничиваются недостатком и противоречивостью литературных (в том числе справочных) данных.

Характерно, что зависимости $D(c)$ выражены слабее всего в случае LiCl (рис. 3). Это означает, по всей видимости, что катионы Li^+ уже при низкой концентрации раствора активно разрушают структуру граничного слоя воды, вовлекая его в диффузионный перенос. Кроме того, можно заметить, что во всех случаях основной рост коэффициентов диффузии происходит на участке $c \leq 1$ моль/л (рис. 3). На этом же концентрационном участке наблюдается основное снижение размерного параметра $K_п$ (табл. 2). Выявленная особенность согласуется с известным фактом снижения вязкости водного раствора KCl в кварцевых капиллярах, завершаемого при $c \leq 1$ моль/л [1, 12, 13]. Результаты наших измерений соответствуют выводам указанных работ о разрушающем действии 1 : 1-электролитов на граничный слой воды, однако не подтверждают возможность его полного устранения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чураев Н.В.* Физико-химия процессов массопереноса в пористых средах. М: Химия, 1990. 272 с.
2. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
3. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.Н., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
4. *Роскова Г.П., Цехомская Т.С.* // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 5. С. 513.
5. *Буркат Т.М., Добычин Д.П.* // Там же. 1992. Т. 18. № 5. С. 129.
6. *Enke D., Janowski F., Schweiger W.* // Micropor. Mesopor. Mat. 2003. V. 60. № 1. P. 19–30.
7. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 255 с.
8. *Волошина О.С., Буркат Т.М., Пак В.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1099.
9. *Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 12. С. 1959.

10. *Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 1979.
11. *Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М., Кун Ш.Р.* // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 1411.
12. *Deryaguin B.V., Churaev N.V.* // Langmuir. 1987. V. 3. № 5. P. 607.
13. *Айткулиев К., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* // Коллоидн. журн. 1985. Т. 47. № 4. С. 647.
14. *Думанский А.В.* Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 150 с.
15. *Юхновский И.Р., Курыляк И.И.* Электролиты. Киев: Наукова думка, 1988. 166 с.
16. *Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1977. 232 с.
17. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Мир, 1963. 646 с.
18. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1964. С. 997.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 563–567

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА γ-Al_2O_3, ИЗМЕРЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. И. А. Бардина, О. С. Жукова, Н. В. Ковалева, Н. Самадани-Лангеруди, С. Н. Ланин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Газохроматографическим методом изучены адсорбционные свойства γ-Al_2O_3. В интервале температур 70–100°C исследованы изотермы адсорбции *н*-алканов (C_6–C_9), гексена-1, бензола и изобутилового спирта. Определены изостерические теплоты адсорбции и вклады в них энергии дисперсионных ($\Delta q_{дисп}$) и специфических ($\Delta q_{спец}$) взаимодействий для гексена-1, бензола и изобутилового спирта. Показано, что в рассматриваемых условиях молекулы гексена-1 адсорбируются в основном за счет дисперсионных взаимодействий. При адсорбции бензола величина $\Delta q_{дисп}$ в ~2 раза превышает $\Delta q_{спец}$, а при адсорбции изобутилового спирта величина $\Delta q_{спец}$ в ~2 раза превышает $\Delta q_{дисп}$; при 100°C изобутиловый спирт хемосорбируется.

Химия поверхности и адсорбционные свойства оксида алюминия интенсивно изучаются различные методами: ИК-спектроскопии и микрокалориметрии [1–7], а также адсорбционными вакуумно-статическим [8] и газохроматографическим [9–17]. Интерес к этим свойствам определяется тем, что часто они оказываются решающими при использовании Al_2O_3 как в качестве адсорбента, так и в качестве инертных носителей (определенной пористой структуры) гетерогенных катализаторов различных важных процессов: окисление CO на Pd/Al_2O_3 [18, 19], окисление метана на Pt/Al_2O_3 [20], гидрирование толуола на Ir/Al_2O_3 [21] и др. Особенно актуальным становится всестороннее исследование поверхности твердого тела в последнее время в связи с интенсивным развитием нанотехнологий, в том числе при создании наноструктурных каталитических систем [22] и решении современной проблемы структурной организации нанореакторов с использованием межплоскостных полостей слоистой матрицы [23].

Механизм адсорбции на оксиде алюминия сложнее, чем на силикагеле. Свойства структурных гидроксильных групп на поверхности γ-Al_2O_3 существенно не отличаются от свойств гидроксильных групп кремнезема в отношении взаимодействия с адсорбированными молекулами. Различия в их химической активности связаны с наличием на поверхности γ-Al_2O_3 более активных центров – центров Льюиса на атомах алюминия. Наряду с образованием водородных связей с поверхностными гидроксильными группами или ионами кислорода возможно взаимодействие электронодонорных молекул с льюисовскими кислотными центрами [5]. На поверхности γ-Al_2O_3 существует несколько типов активных центров Льюиса различной силы. На самых слабых центрах имеет место обратимая физическая адсорбция, на более сильных – необратимая физическая адсорбция и на высокоактивных центрах Льюиса происходит разрушение части адсорбированных молекул [5–7].

Сила и концентрация активных центров на поверхности оксида алюминия зависят от способа получения, температуры его обработки и растут с увеличением степени дегидроксилирования. При высокотемпературной обработке (600°C) образцов γ-Al_2O_3 в вакууме на поверхности находятся в основном центры Льюиса [5]. Участие в адсорбции тех или иных активных центров зависит также от температуры обработки образца, предшествующей опытам, от температуры эксперимента и от электронодонорных и электроноакцепторных характеристик молекул адсорбата.

Цель настоящей работы – исследование адсорбционных свойств γ-Al_2O_3 в относительно мягких условиях: при высокой степени гидроксилирования образца, при низкой температуре обезгаживания (150°C) и при относительно низких температурах эксперимента (70–100°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент. В качестве адсорбента исследовали промышленный оксид алюминия γ-Al_2O_3 (марки ИКТ-02-6М, ОАО "Катализатор", Новосибирск, Россия), предварительно обработанный при 500°C.

Адсорбаты. В качестве адсорбатов использовали *н*-алканы: гексан, гептан, октан, нонан и гексен-1, бензол и изобутиловый спирт.

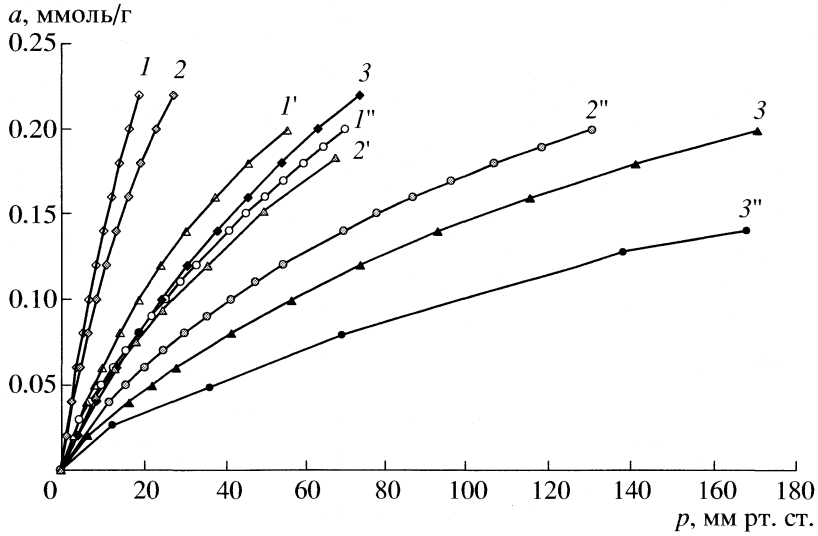


Рис. 1. Изотермы адсорбции C_6H_6 (*1*–*3*), C_6H_{12}-1 (*1'*–*3'*), *н*-C_6H_{14} (*1"*–*3"*) на γ-Al_2O_3 при 70 (*1*, *1'*, *1"*), 80 (*2*, *2'*, *2"*) и 100°C (*3*, *3'*, *3"*).

Газохроматографические исследования. Адсорбционные свойства γ-Al_2O_3 изучали на хроматографе ЛХМ с детектором по теплопроводности. Навеску адсорбента 0.287 г помещали в металлическую колонку (200 × 3 мм). Перед газохроматографическими измерениями адсорбент прогревали в газохроматографической колонке в токе газаносителя (He) при 150°C в течение 8 ч. Изотермы адсорбции рассчитывали по методу Глюкауфа [24] из проявительных хроматограмм, измеренных в узком интервале температур (70–100°C). Объем вводимой пробы адсорбатов изменяли от 1 до 5 мкл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции *н*-гексана, гексена-1 и бензола при 50, 60 и 70°C приведены на рис. 1. Как видно, все изотермы выпуклы к оси адсорбции, что свидетельствует о более сильном взаимодействии адсорбат–адсорбент, чем адсорбат–адсорбат. Для этих адсорбатов при данном давлении заполнение поверхности при повышении температуры уменьшается, что указывает на физический характер адсорбции. При одних и тех же равновесных давлениях (*p*) величины адсорбции (*a*) увеличиваются в ряду: *н*-C_6H_{14} < < C_6H_{12}-1 < C_6H_6, в то время как величина поляризуемости (α) молекул сорбатов, хорошо коррелирующая с энергией дисперсионных взаимодействий сорбат–сорбент, возрастает в обратном порядке: α = 11.9 Å^3 для *н*-C_6H_{14}, 11.8 Å^3 для C_6H_{12}-1 и 10.4 Å^3 для C_6H_6. Из чего следует, что увеличение адсорбции в указанном ряду сорбатов связано с дополнительным к дисперсионному специфическим взаимодействием π-электронов молекул C_6H_{12}-1 и C_6H_6 с гидроксильными группами на поверхности γ-Al_2O_3.

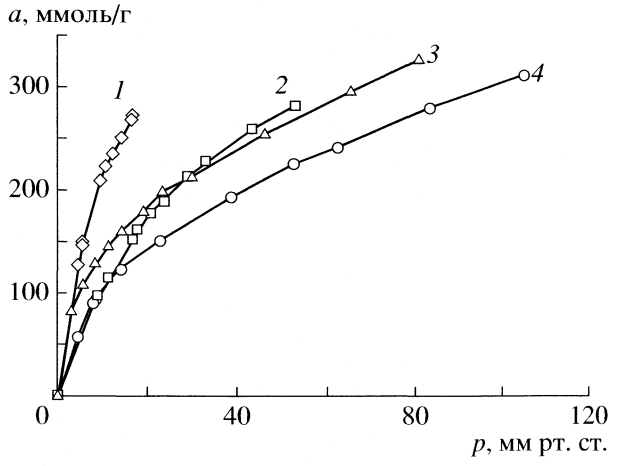


Рис. 2. Изотермы адсорбции *изо*-C_4H_9OH на γ-Al_2O_3 при 100 (*1*), 98.6 (*2*), 70 (*3*) и 80°C (*4*).

Изотермы *изо*-C_4H_9OH при 70, 80 и 100°C приведены на рис. 2. При 70 и 80°C имеет место обратимая физическая адсорбция (адсорбция уменьшается с увеличением температуры). При 100°C картина меняется – изотерма адсорбции идет выше, чем при 70°C, что указывает на хемосорбцию молекул *изо*-C_4H_9OH на активных центрах поверхности γ-Al_2O_3 (льюисовских кислотных центрах – координационно-ненасыщенных ионах Al^{3+}). Во второй серии измерений после прогрева образца при 200°C в токе He изотерма адсорбции *изо*-C_4H_9OH при 98.6°C идет ниже, чем при 100°C в первой серии измерений. Очевидно, часть активных центров на поверхности γ-Al_2O_3 остается блокированной молекулами спирта или продуктами его разложения.

Изотермы адсорбции *н*-C_6H_{14} хорошо спрямляются в координатах уравнения Ленгмюра:

$$p/a = 1/a_m K + (1/a_m)p, \quad (1)$$

где a_m – емкость монослоя, K – константа равновесия. В табл. 1 приведены величины α_m, K и удельная поверхность s исследуемого адсорбента, рассчитанная по уравнению:

$$s = \alpha_m N_A \omega, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, ω – площадь, занимаемая молекулой адсорбата в плотном монослое, для молекулы *н*-гексана она была принята равной 52 Å^2 (определена из плотности жидкости при плоском расположении молекул на поверхности) [25].

Теплоты адсорбции. Из изотерм были определены изостерические теплоты адсорбции (q_{st}) по уравнению:

$$d\ln p/dT = q_{st}/RT^2, \quad (3)$$

где p – равновесное давление паров сорбата. Зависимости значений q_{st} от величины адсорбции (a) приведены в табл. 2. Теплоты адсорбции *н*-алканов, гексена-1 и бензола почти не изменяются с заполнением поверхности сорбента. Теплоты адсорбции изобутанола (определенные из изостер в интервале температур 70–80°C, когда еще не происходит хемосорбции, а имеет место физическая адсорбция) падают с заполнением (см. рис. 3), что указывает на неоднородность активных центров (поверхностных гидроксильных групп и поверхностных атомов кислорода γ-Al_2O_3, с которыми молекулы спирта образуют водородную связь). При более высоких температурах и степени дегидроксилирования поверхности спирты хемосорбируются на γ-Al_2O_3 [5–7]. Так, при изучении адсорбции CH_3OH методами микрокалориметрии и ИК-спектроскопии на поверхности γ-Al_2O_3, активированной при 773 K (в течение 2 ч), обнаружены три различных формы адсорбции [7]. При очень малых степенях заполнения CH_3OH адсорбируется на самых сильных льюсовских кислотных центрах с теплотой адсорбции 220–140 кДж/моль, что приводит к его диссоциации на метоксид и H. С увеличением степени заполнения CH_3OH адсорбируется физически без разрушения молекулы с образованием прочных водородных связей с катионо-основной парой, обладающей сильными основными свойствами. При больших заполнениях CH_3OH адсорбируется на основных центрах с теплотой адсорбции, равной 70 кДж/моль [7].

Теплота адсорбции C_6H_6 почти не изменяется (в пределах ошибок опыта) с увеличением заполнения (q_{st} = 46.4–48.1 кДж/моль). Аналогичные результаты были получены в [13] при определении q_{st} из изотерм, измеренных так же, как и в нашем случае, методом ГХ в интервале температур

Таблица 1. Коэффициенты уравнения Ленгмюра (a_m, ммоль/г; K_p, ммоль/(г мм рт. ст.)) для *н*-гексана при разных температурах и рассчитанные по уравнению (2) значения удельной поверхности образца γ-Al_2O_3

t, °C	a_m	K_p	s, м^2/г
70.0	0.435	0.0120	136
80.0	0.400	0.0069	125
86.2	0.454	0.00584	140

Таблица 2. Зависимость q_{st}, кДж/моль, от величины адсорбции a, ммоль/г

Сорбат	a, ммоль/г					
	0.05	0.1	0.12	0.14	0.16	0.18
н-C_6H_{14}	34.3	33.9	35.6	35.1	35.1	35.1
н-C_7H_{16}	39.3	38.9	39.3	38.9	38.9	39.3
н-C_8H_{18}	43.5	43.9	45.6	44.8	44.8	44.3
н-C_9H_{20}	50.2	48.5	47.7	47.3	48.1	50.2
C_6H_6	48.1	46.8	47.3	48.1	48.1	48.1
C_6H_{12}-1	39.7	39.3	40.6	41.0	41.4	41.4
изо-C_4H_9OH	86.9	87.0	77.0	64.4	61.9	61.1

80–170°C (q_{st} = 48.1–45.7 кДж/моль). Между тем в других работах получены различные значения теплоты адсорбции C_6H_6 на γ-Al_2O_3: 49.7 [16], 42.4 [17], 46.8 [26], 39.0 кДж/моль [27]. Различные величины теплот адсорбции получены и для *н*-алканов; так, для *н*-гексана: 41 [16], 31.8 [17], 38.2 [26], 30.0 кДж/моль [27]. Эти расхождения, вероятно,

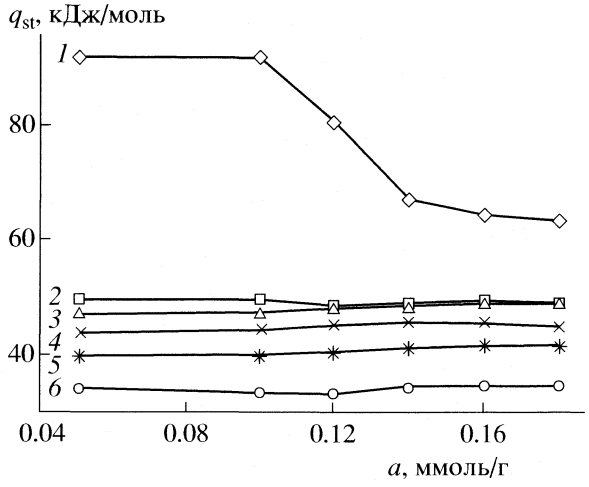


Рис. 3. Зависимости изостерических теплот адсорбции от величины адсорбции *изо*-C_4H_9OH (*1*), *н*-C_9H_{20} (*2*), C_6H_6 (*3*), *н*-C_8H_{18} (*4*), C_6H_{12}-1 (*5*) и *н*-C_6H_{14} (*6*).

Таблица 3. Изостерические теплоты адсорбции C_6H_{12}-1, C_6H_6 и *изо*-C_4H_9OH и вклады в них дисперсионных ($\Delta q_{дисп}$) и специфических ($\Delta q_{спец}$) составляющих, кДж/моль

Адсорбат	q_{st}	$\Delta q_{дисп}$	$\Delta q_{спец}$
C_6H_{12}-1	39.7	34.3	5.4
C_6H_6	46.4	30.9	15.5
изо-C_4H_9OH	86.9	28.3	58.6

могут быть объяснены различиями в способе получения, структурных характеристиках, в температуре дальнейшей обработки и в степени дегидроксилирования поверхности оксида.

Для выяснения вклада энергии специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции молекул, способных к такому взаимодействию, была рассчитана зависимость q_{st} (при малых степенях заполнения θ, когда еще не проявляются взаимодействия адсорбат–адсорбат) от общей поляризуемости молекул для *н*-алканов, определяющей вклад в энергию адсорбции неспецифических адсорбционных взаимодействий ($\Delta q_{дисп}$). Молекулы *н*-алканов способны только к дисперсионным взаимодействиям [24]. Эта зависимость $q_{st} = f(\alpha)$ линейна, также линейна зависимость q_{st} от числа атомов углерода (n_C):

$$q_{st} = 4.5489 + 2.5\alpha, \quad (4)$$

$$q_{st} = 3.8456 + 5.016n_C. \quad (5)$$

Вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta q_{спец}$ определяли как разность величин q_{st} и $q_{дисп}$, которую рассчитывали по уравнению (4), подставляя в него значение поляризуемости молекулы искомого компонента.

В табл. 3 приведены величины $\Delta q_{дисп}$ и $\Delta q_{спец}$ для C_6H_{12}-1, C_6H_6 и *изо*-C_4H_9OH. Видно, что в рассматриваемых условиях молекулы C_6H_{12}-1 адсорбируются в основном за счет дисперсионных взаимодействий. При адсорбции C_6H_6 величина $\Delta q_{дисп}$ в ~2 раза превышает $\Delta q_{спец}$, а при адсорбции *изо*-C_4H_9OH, наоборот, значение $\Delta q_{спец}$ в ~2 раза превышает $\Delta q_{дисп}$.

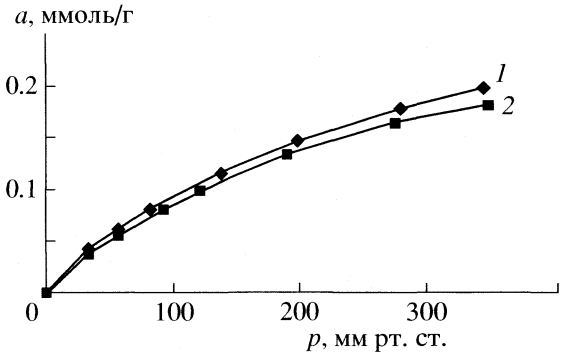


Рис. 4. Изотермы адсорбции *н*-C_6H_{14} на γ-Al_2O_3, измеренные при 100°C, *1* и *2* – первая и вторая серии измерений.

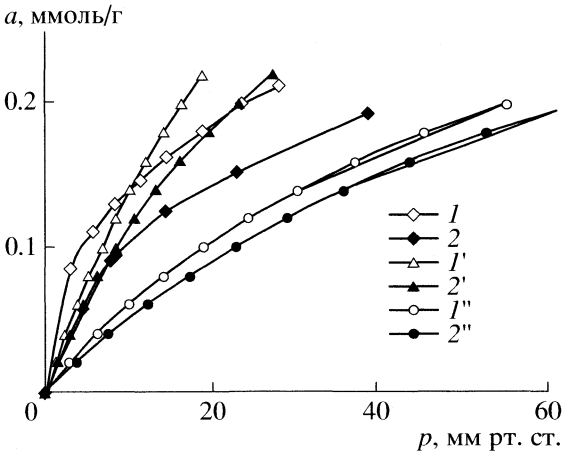


Рис. 5. Изотермы адсорбции *изо*-C_4H_9OH (*1*, *2*), C_6H_6 (*1'*, *2'*), C_6H_{12}-1 (*1"*, *2"*) на γ-Al_2O_3, измеренные при 70°C; первая (*1*–*1"*) и вторая (*2*–*2"*) серии измерений.

Во второй серии измерений после термообработки образца γ-Al_2O_3 при 200°C в течение 4 ч в газохроматографической колонке в токе гелия его адсорбционные свойства по отношению к *н*-алканам не изменились. Например, изотермы адсорбции *н*-C_6H_{14}, измеренные при 100°C в обеих сериях, практически совпадают (рис. 4). Совершенно иная картина наблюдается в случае гексена-1, бензола и особенно изобутанола, молекулы которых способны специфически взаимодействовать с гидроксильными группами поверхности оксида алюминия. Изотермы адсорбции этих веществ, полученные во второй серии измерений, идут ниже, чем в первой серии (величины адсорбции при одних и тех же равновесных давлениях уменьшаются) (см. рис. 5). Это, вероятно, связано с изменением концентрации свободных гидроксильных групп, вступающих во взаимодействие с адсорбирующимися молекулами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-33131-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peri J.B., Hannan R.B.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1526.
2. *Уваров А.В.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 1340.
3. *Бабушкин А.А., Уваров А.В.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. С. 581.
4. *Kagel R.O.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 844.
5. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука. 1972. 457 с.

6. *Possi P.F., Busca G.* // J. Therm. Anal. 1984. V. 29. № 4. P. 745.
7. *Busca G., Possi P.F., Lorenzel A.* // J. Phys. Chem., 1985, V. 82, P. 5433.
8. *Possi P.F., Rossi P.* // Adsorption Sci. and Technol. 1997. V. 15. № 1. P. 69.
9. *Шония Н.К., Ворошилова О.И., Никитин Ю.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1988. Т. 29. № 3. С. 492.
10. *Cremer E., Huber H.* // Angew. Chem. 1961. B. 73. S. 461.
11. *Cremer E.* // Z. Anal. Chem. 1959. B. 170. S. 219.
12. *Кубасов А.А., Смирнова Н.В., Топчиева К.В.* // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 520.
13. *Bravo M., Fuertes A.B.* // J. React. Kinet. and Catal. Lett. 1986. V. 31. № 1. P. 173.
14. *Okada K., Tomita T., Yasomori A.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 2863.
15. *Bogillo V.I., Shkilev V.D., Voelkel A.* // Ibid. 1998. V. 8. P. 1953.
16. *Bilgic C., Askin A.* // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1006. P. 281.
17. *Diaz E., Ordonez S., Vega A., Coca G.* // Ibid. 2004. V. 1049. P. 139.
18. *Ladas S., Poppa H., Boudart M.* // Surf. Sci. 1981. V. 102. P. 151.
19. *Rumpf F., Poppa H., Boudart M.* // Langmuir. 1988. V. 4. P. 722.
20. *Briot P., Auroux A., Jones D., Primet M.* // Appl. Catal. 1990. V. 59. P. 141.
21. *Kawi S., Chang J.-R., Gates B.C.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12978.
22. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 167.
23. *Цодиков М.В., Сливинский Е.В., Максимов Ю.В. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2666.
24. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Адсорбционная храматография. М.: Наука, 1967. 266 с.
25. *Choudhary Z.S., Menon P.G.* // J. Chromatogr. 1976. V. 116. P. 431.
26. *Baumgarten E., Weinstrauch F., Hoffkes H.* // Ibid. 1977. V. 138. P. 347.
27. *Todovic M., Kopecni M.M., Comor J.J., Laub R.G.* // Ibid. 1988. V. 442. P. 105.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 568–572

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

МОНОЛИТНЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТА В КАПИЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2007 г. А. Ю. Канатьева, А. А. Королев, Е. Н. Викторова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.

Проведено исследование влияния условий синтеза и состава полимеризационной смеси на параметры монолитных капиллярных колонок на основе этиленгликольдиметакрилата. Показано, что количество мономера в исходной смеси не оказывает решающего воздействия на эффективность получаемых колонок, однако заметно меняет их импеданс. Установлено, что температура синтеза монолита в свою очередь значительно влияет на оба эти параметра. Отмечено, что колонки, приготовленные в оптимальных условиях, по своей эффективности соответствуют колонкам, заполненным сорбентом зернением 5 мкм, но имеют значительно меньший импеданс. Приведен пример экспериментальной хроматограммы разделения тестовой смеси сорбатов.

Постоянное стремление хроматографистов достичь более высокого разрешения и, соответственно, лучшего разделения анализируемой смеси получило различное воплощение в высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) и высокоэффективной газовой (ВЭГХ) хроматографии. В то время как в ВЭЖХ наблюдается постоянная тенденция к использованию хроматографических колонок, заполненных все более мелкозернистыми сорбентами [1], в ВЭГХ наибольшее распространение получили полые капиллярные колонки, и повышение разрешения достигается за счет увеличения длины колонок (до 100 м и более) [1]. Поскольку в жидкостной хроматографии используется значительно более вязкая подвижная фаза, чем в газовой хроматографии, применение очень длинных колонок или колонок, заполненных очень мелкодисперсными частицами, приводит к значительному росту давления, необходимого для оптимального функционирования колонок. Хотя в последние годы в ВЭЖХ были разработаны приборы, способные создавать давление до нескольких тысяч атмосфер, и даже появился новый раздел – высокоэффективная хроматография при сверхвысоких давлениях [2], активно продолжается поиск альтернативных методов повышения разрешающей способности хроматографического разделения.

Одним из направлений является разработка и исследование так называемых монолитных хроматографических колонок. В отличие от заполненных хроматографических колонок монолитные колонки готовят не заполнением пустого капилляра заранее приготовленным и тщательно фракционированным сорбентом, а путем синтеза сорбента непосредственно в колонке [3–6]. В результате образующийся макропористый полимер (монолит) заполняет все внутреннее пространство колонки, и межгранульный объем у монолитных колонок отсутствует. Подвижная фаза в колонке перемещается по системе связанных между собой макропор (так называемые транспортные макропоры), размер которых может варьироваться в процессе синтеза в значительных пределах. Как следствие этого, монолитные колонки предоставляют уникальную возможность получения хроматографических колонок, в которых размер каналов, доступных для протекания подвижной фазы, оказывается независимым от размера частиц (доменов), формирующих структуру монолита.

Для монолитных колонок в ВЭЖХ и родственных методах разделения (капиллярный электрофорез, капиллярная электрохроматография) проведено большое количество разделений [7–9], демонстрирующих потенциальные возможности нового типа колонок. В ряде случаев было сообщено об очень высоких значениях достигнутой эффективности [10, 11], которые, однако, впоследствии не были подтверждены другими исследованиями [12]. Структура монолита формируется в процессе его синтеза и определяется условиями проведения полимеризации. Большое число факторов, оказывающих влияние на структуру получаемого монолита, приводит к значительной вариации хроматографических свойств приготовленных колонок. В связи с этим представляется необходимым изучение влияния условий синтеза на характеристики получаемого монолитного сорбента. Ранее авторами этой статьи были проведены исследования монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола [13] и изучена зависимость свойств получаемых капиллярных колонок от продолжительности и температуры синтеза.

Свойства приготовленных монолитных капиллярных колонок

Колонка	l, см	Условия полимеризации			ε, %		$C \times 10^2$, с
		t, °C	τ, мин	[M], %	I	II	
1	46.5	75	60	30	70	72.6	7.2
2	41.8	75	60	33	67	61.6	7.0
3	44.2	75	60	34	66	56.5	4.9
4	44.0	75	60	35	65	58.6	5.4
5	51.4	75	60	36	64	56.8	5.1
6	53.0	75	60	38	62	42.8	11.0
7	46.3	70	60	35	65	74.7	2.3
8	46.0	73	60	35	65	71.2	1.7
9	48.0	77	60	35	65	52.0	3.7
10	40.6	65	60	35	65	73.4	4.9

Обозначения: l – длина, τ – время, [M] – содержание мономера, ε – пористость (I – теоретическая, II – по данным хроматографии).

Целью настоящей работы является изучение влияния условий синтеза монолитов на основе этиленгликольдиметакрилата на свойства получаемых капиллярных колонок, в том числе на такие важные для практического использования параметры, как эффективность, пористость, проницаемость и импеданс (полное сопротивление потоку) колонки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже "ч.д.а." и использовались без предварительной очистки. Элюенты для хроматографии готовили смешением ацетонитрила (квалификации для хроматографии) и бидистиллированной воды. Стандартную смесь для тестирования колонок готовили из индивидуальных компонентов квалификации "ч.д.а.".

Синтез монолитных колонок. Синтез колонок проводили по методике, описанной в [2]. В качестве мономера использовали этиленгликольдиметакрилат, в качестве порообразователя – смесь додеканола-1 и толуола в соотношении 6.75 : 1 (по объему). В качестве инициатора радикальной реакции использовали 2,2'-азодиизобутиронитрил (АИБН) в количестве 1 мас. % от количества мономера. Все колонки были получены на основе кварцевого капилляра с внутренним диаметром 100 мкм и наружным диаметром 350 мкм. Внутреннюю поверхность капилляра перед проведением полимеризации гидроксилировали 1% HF, промывали водой и ацетоном, а затем модифицировали обработкой триметоксисилилпропилметакрилатом с целью ковалентного связывания монолита в колонке с поверхностью капилляра. После полимеризации колонки промывали метанолом для удаления порообразователя и остатков мономера и высушивали в токе гелия при 130°C. Свойства полученных колонок представлены в таблице.

Аппаратура. Все хроматографические эксперименты проводили на изократическом жидкостном хроматографе фирмы "Шимадзу" (Япония), скомпонованным из насоса высокого давления марки LC-10AD и УФ-детектора с переменной длиной волны SPD-10A в сочетании с капиллярной ячейкой. Пробу вводили с помощью кранадозатора фирмы "Реодайн" (США), модель 7125, снабженного петлей на 2 мкл. Так как насос может подавать подвижную фазу со скоростью не ниже 10 мкл/мин, то для получения меньшего расхода элюента через колонку и для уменьшения объема вводимой пробы перед колонкой был установлен делитель потока (соотношение 1 : 30). Сбор данных с детектора производился с помощью программного обеспечения "ChromStar" фирмы SCPA GmbH.

Определение пористости колонок. Пористость полученных монолитных капиллярных колонок определяли хроматографическим методом по времени выхода несорбирующегося вещества как среднее из пяти измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены свойства колонок, полученных полимеризацией диметакрилатэтиленгликоля в присутствии инициатора и порообразователя. Если принять, что 100% мономера включается в структуру монолита и весь порообразователь удаляется из структуры монолита в процессе промывки, а также пренебречь возможной контракцией монолита по сравнению с объемом использованного мономера, то теоретически ожидаемая величина пористости монолита (доля свободного объема внутри структуры монолита) должна соответствовать количеству использованного порообразователя. Как видно из рис. 1, экспериментально полученная величина пористости практически для всех колонок оказывается меньше теоретического значения. Это можно объяснить тем, что в ходе процесса полимеризации в структуре монолита образуются замкнутые

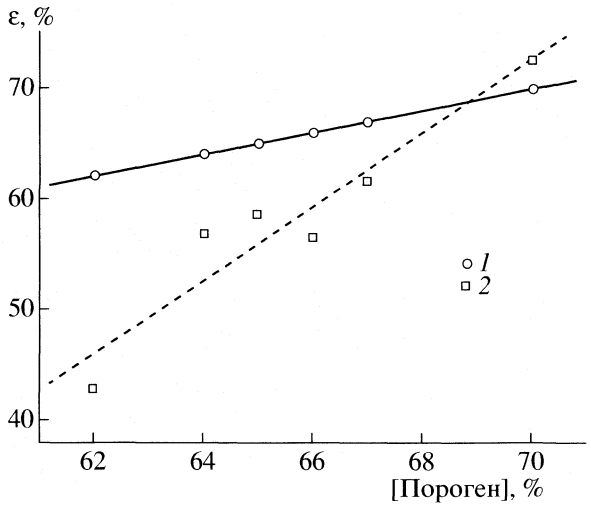


Рис. 1. Зависимости пористости монолитной колонки от количества порообразователя в полимеризационной смеси. Теоретические (*1*) и экспериментальные (*2*) данные.

области, заполненные порообразователем (замкнутые поры), недоступные подвижной фазе в процессе хроматографического анализа. Наличие подобных пор, по-видимому, ответственно за относительно длительное время первоначального кондиционирования колонок, которое в несколько раз превышает время кондиционирования колонок на основе дивинилбензола [13]. В подтверждение этого следует отметить, что пористость монолитных колонок на основе ДВБ всегда оказывалась выше, чем теоретически рассчитанные значения.

Колонки 7, 8 и 10, полученные при пониженной температуре полимеризации (таблица), имеют величины пористости, превышающие теоретические значения. Это может быть обусловлено, во-первых, неполной полимеризацией мономера. При этом часть мономера, остающаяся в колонке по окончании процесса полимеризации, вымывается из нее в ходе последующей обработки. Кроме того, причиной повышенной по сравнению с теоретической пористости может быть появление в процессе синтеза частиц полимера, не пришитых химически к стенкам капилляра, т.е. не связанных с монолитом. Подобные частицы также удаляются из колонки во время ее промывки. В то же время повышение температуры полимеризации с 75 до 77°C приводит к дальнейшему снижению пористости монолита. Таким образом, результаты этих экспериментов отчетливо показывают, что пористая структура монолита однозначно определяется условиями его синтеза: количеством взятого порообразователя, температурой и временем полимеризации. Оценить влияние пористости монолита на его хроматографические свойства позволяют кривые Ван-Деемтра, показывающие зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от линейной скорости подвижной фазы.

На рис. 2 приведены кривые Ван-Деемтера для тиомочевины (неудерживаемый сорбат), полученные на монолитных капиллярных колонках, синтезированных при 75°C (колонки 1–6, таблица). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что минимума ВЭТТ для колонок не удается достичь даже при минимальных использованных значениях линейной скорости подвижной фазы (~0.1 мм/с), т.е. не удается наблюдать левую восходящую ветвь кривой Ван-Деемтера. Вторая особенность приведенных графиков состоит в том, что правая ветвь кривой Ван-Деемтера для

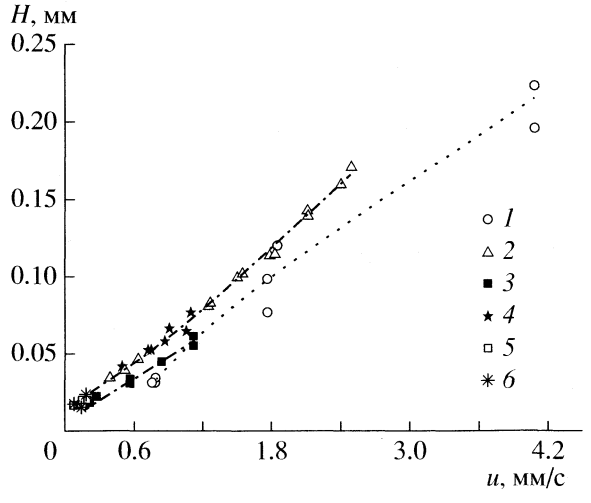


Рис. 2. Зависимости ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы для колонок 1–6 (*1–6* соответственно), полученных при различном содержании мономера в полимеризационной смеси. Подвижная фаза – ацетонитрил : вода = 3 : 1, сорбат – тиомочевина.

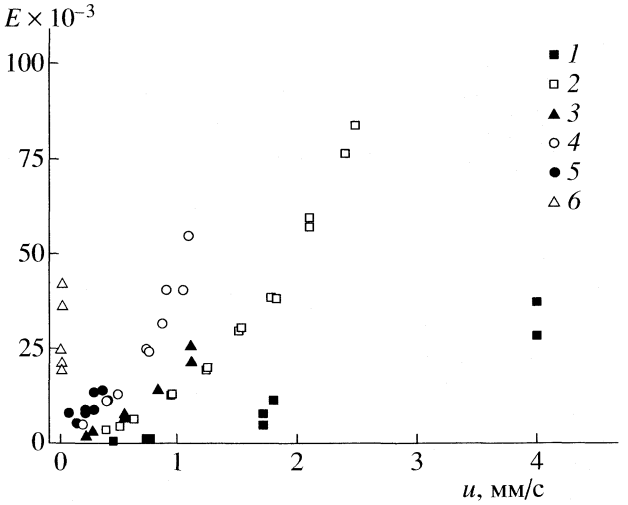


Рис. 3. Зависимости импеданса колонок 1–6 (*1–6* соответственно) от линейной скорости подвижной фазы для колонок с различным содержанием мономера в полимеризационной смеси.

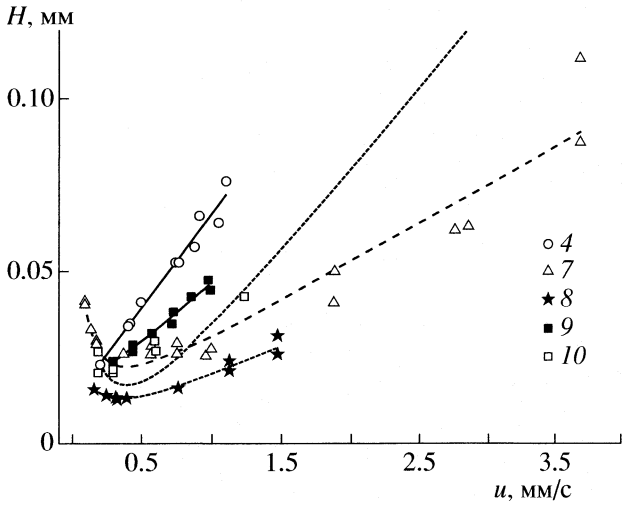


Рис. 4. Зависимости ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы (тиомочевина, подвижная фаза – ацетонитрил : вода = 3 : 1) для колонок 4, 7, 8, 9, 10 (*4*, *7*, *8*, *9*, *10* соответственно), синтезированных при 75 (*4*), 70 (*7*), 73 (*8*), 77 (*9*), 65°C (*10*).

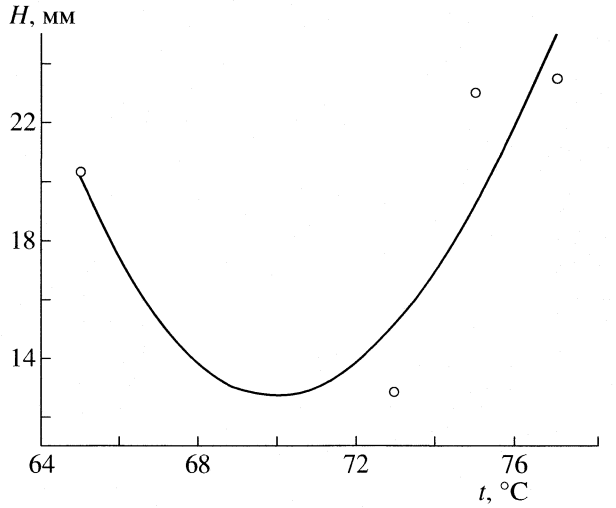


Рис. 5. Зависимость ВЭТТ от температуры проведения полимеризации.

них практически одинакова, т.е. форма кривой не зависит от пористости колонок. Наклон правой ветви кривой Ван-Деемтера, как известно, характеризует кинетику массообмена между подвижной и неподвижной фазами в колонке. Наблюдаемое значение тангенса угла наклона (так называемый параметр C уравнения Ван-Деемтера) составляет $\sim 4 \times 10^{-2}$ с для всех представленных на рис. 2 колонок. Это значение примерно на порядок выше, чем значения, наблюдавшиеся для некапиллярных монолитных колонок [14], и оно отражает более сильное влияние скорости потока элюента на эффективность капиллярных колонок, чем это наблюдается у некапиллярных колонок (диаметр 1 мм и более) [9].

На рис. 3 приведены зависимости импеданса (полного сопротивления разделению) E от линейной скорости подвижной фазы для тех же колонок, рассчитанные по известному выражению [15–17]:

$$E = t_0 \Delta p / N^2 \eta,$$

где t_0 – время удерживания несорбирующегося вещества, Δp – перепад давления в колонке, N – число теоретических тарелок, η – вязкость. Для колонки 1 эта величина в минимуме не превышает 700, что в 4 раза меньше минимального значения импеданса, приводимого в литературе для колонок, заполненных 5 мкм сорбентом [9]. Снижение пористости монолита в колонке приводит к росту угла наклона кривых зависимости импеданса от линейной скорости потока подвижной фазы, а также к увеличению минимального значения импеданса. Для колонки 6 величина импеданса в минимуме составляет ~20000, а кривая зависимости от линейной скорости проходит близко к вертикали.

Эти результаты указывают на то, что, хотя пористость колонок в рассматриваемом случае не оказывает заметного влияния на ВЭТТ, она может значительно изменять импеданс колонок, учитывающий изменение сопротивления перемещению подвижной фазы и массопереносу между фазами.

Важным фактором, оказывающим влияние на структуру получаемого монолита, является температура синтеза. На рис. 4 приведены кривые Ван-Деемтера для монолитных капиллярных колонок, полученных при использовании полимеризационной смеси постоянного состава при различных температурах. Из рис. 4 видно, что колонки 7 и 8, полученные при более низких температурах (70 и 73°C соответственно), характеризуются более пологими правыми ветвями кривых Ван-Деемтера, что делает возможным проведение анализа с достаточно хорошей эффективностью при повышенных скоростях подвижной фазы. Однако при дальнейшем понижении температуры синтеза наклон правой ветви кривой Ван-Деемтера вновь увеличивается, что хорошо видно на примере колонки 10, синтезированной при 65°C. Таким образом, в отличие от состава полимеризационной смеси изменение температуры полимеризации влияет не только на пористость монолита, но и на эффективность получаемой капиллярной колонки. Имеется четко выраженный оптимальный температурный режим получения монолита, отклонение от которого как в большую, так и в меньшую сторону приводит к ухудшению разделяющих свойств колонки.

Для колонок 7 и 8, полученных при пониженной температуре полимеризации, на кривых Ван-Деемтера удается наблюдать четкий минимум, позволяющий определить оптимальную скорость потока при проведении анализа. Наиболее эффективной среди приготовленных колонок явля-

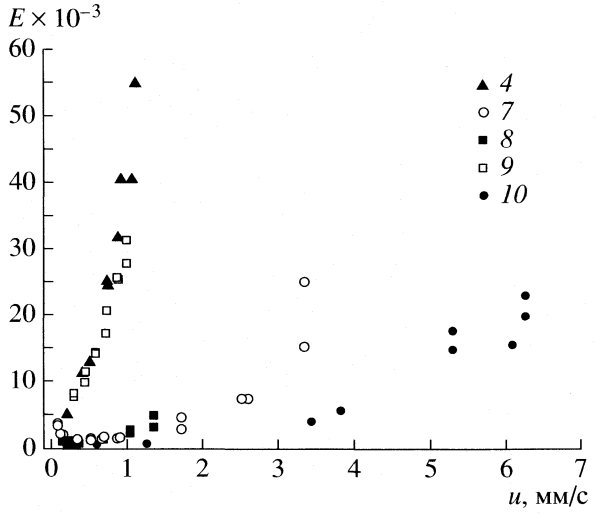


Рис. 6. Зависимости импеданса от линейной скорости подвижной фазы для колонок, синтезированных при различных температурах. Обозначения см. рис. 4.

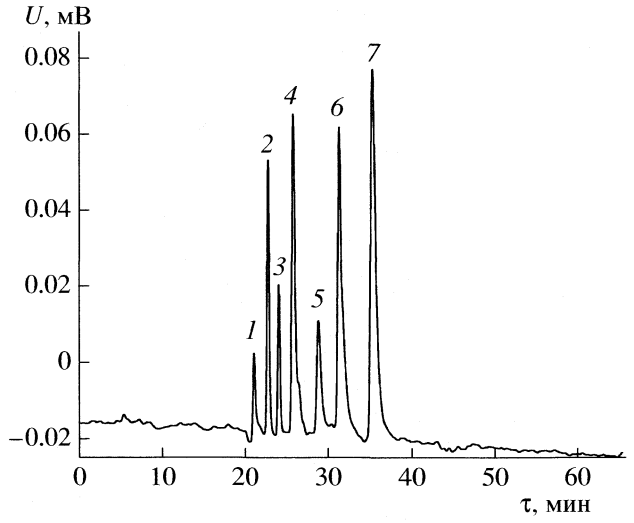


Рис. 7. Разделение тестовой смеси сорбатов на колонке 7. Элюент – ацетонитрил : вода = 3 : 1; линейная скорость потока 0.4 мм/с, сорбаты: *1* – тиомочевина, *2* – ацетон, *3* – метилэтилкетон, *4* – метилпропилкетон, *5* – бензол, *6* – толуол, *7* – этилбензол; *U* – сигнал детектора.

ется колонка 7, обладающая в оптимальных условиях значением ВЭТТ ~12–15 мкм (рис. 5). Одновременно она же обладает минимальной величиной параметра *C* (таблица), что позволяет использовать ее в более широком диапазоне линейных скоростей подвижной фазы.

Влияние температуры синтеза монолита на импеданс капиллярных колонок показано на рис. 6. Как видно из рисунка, импеданс колонок, синтезированных при 75°C и 77°C, значительно превышает импеданс колонок, синтезированных при низких температурах, для которых эти зависимости практически совпадают. Наблюдаемая для этих низкотемпературных колонок величина импеданса значительно меньше импеданса колонок, заполненных 5 мкм сорбентом [9]. Разделяющие свойства полученных колонок демонстрирует рис. 7, на котором показано разделение тестовой смеси соединений. В оптимальных условиях разделения ВЭТТ колонки 7 для метилэтилкетона составила 13.4 мкм, что примерно соответствует колонке, заполненной сорбентом с зернением ~5 мкм.

Таким образом, проведенные исследования монолитных капиллярных колонок на основе ДМЭГ показали, что количество мономера в исходной полимеризационной смеси не оказывает решающего воздействия на эффективность получаемых колонок, однако заметно меняет импеданс колонок. В то же время температура синтеза монолита влияет на оба этих параметра, и даже небольшие отклонения в температуре приводят к резкому изменению разделяющих свойств колонки. Колонки, приготовленные в оптимальных условиях, по своей эффективности соответствуют колонкам, заполненным сорбентом зернением 5 мкм, но имеют значительно меньший импеданс, учитывающий сопротивление потоку подвижной фазы и массопереносу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poole C., Poole S.* Chromatography today: Amsterdam, Elsevier, 1991.
2. *Xiang Y., Yan B., Yue B. et al.* //J. Chromatogr. A. 2003. V. 983. P. 83.
3. *Crowley R.P.* US Patent 3.422.605. January 1969.
4. *Ross W., Jefferson R.* // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 386.
5. *Schnecks H., Bieber O.* // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 109.
6. *Jefferson R., Salyer I.* U.S. Patent. 3.574.160. April. 1971.
7. *Pyell U.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 892. P. 257.
8. *Peters E.C., Petro M., Svec F., Fre'chet J.M.J.* // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 3646.
9. *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. P. 35.
10. *Ericson C., Liao J., Nakazato K., Hjerten S.* // Ibid. 1997. V. 767. P. 33.
11. *Fujimoto Ch., Fujise Y., Matsuzawa E.* // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 2753.
12. *Végvári Á., Mohabbati S., Westerlund D., Hjertén S.* // Presented at 29th Intern. Simp. on Capillary Chromatography. Plenary Lecture. Riva del Garda. Italy. May 25–June 3. 2006.
13. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48. А. № 8. С. 1373.
14. *Gritti F., Piatkowskii W., Guiochon G.* // J. Chromatogr. A. 2003. V. 983. P. 51.
15. *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // Ibid. 2002. V. 965. P. 35.
16. *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // Ibid. 2002. V. 960. P. 85.
17. *Motokawa M., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // Ibid. 2002. V. 961. P. 53.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 3, с. 573–576

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ КОЛОНКА С ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2007 г. Ю. В. Патрушев, Ю. Г. Вервекин, В. Н. Сидельников

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: patrush@catalysis.ru

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.

Приготовлена поликапиллярная газохроматографическая колонка с адсорбционным слоем на основе оксида алюминия. Колонка позволяет проводить экспрессное разделение легких углеводородов C_1–C_4 за 8–12 секунд. Показана возможность создания колонок с различной селективностью.

Одним из путей существенного ускорения процесса газохроматографического разделения является использование поликапиллярных колонок (ПКК). В настоящее время существуют ПКК с неподвижными жидкими фазами (НЖФ), что дает возможность использовать их в газожидкостном варианте экспрессной хроматографии [1]. Тем не менее существуют аналитические задачи, для успешного решения которых необходимо использовать газоадсорбционный вариант хроматографии. Типичным примером такой задачи является разделение легких углеводородов C_1–C_4.

В работе [2] нами впервые представлена поликапиллярная колонка с адсорбционным слоем политриметилсилилпропина (ПТМСП) в качестве неподвижной фазы. На данной колонке показана возможность разделения легких углеводородов и хлорсодержащих углеводородов. Однако на колонке с ПТМСП не удается удовлетворительно разделять предельные и непредельные углеводороды C_2–C_4. Известно [3], что наиболее подходящим сорбентом для разделения легких углеводородов являются материалы на основе оксида алюминия, который обладает уникальной селективностью по отношению к изомерам предельных и непредельных углеводородов. В связи с этим целью данной работы была разработка поликапиллярной колонки со слоем данного сорбента на внутренней поверхности капилляров.

Классическим способом получения адсорбционного слоя оксида алюминия на капиллярных колонках является так называемый суспензионный метод, когда на стенки капилляра из суспензии наносят уже готовый сорбент [4]. Однако при работе с суспензией возникают эффекты, связанные с агрегацией частиц, что приводит к невоспроизводимости толщины слоя сорбента вдоль капилляра, а в ряде случаев и к его закупорке. Ограничения суспензионного метода становятся еще более жесткими в отношении поликапиллярных колонок, что связано с малым диаметром капилляров ПКК (0.02–0.04 мм).

Поэтому нами разработана методика синтеза сорбента непосредственно внутри капилляров ПКК, основанная на использовании золь–гель-технологии. Использован подход, основанный на получении гибридных органо-неорганических сорбентов [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликапиллярные адсорбционные колонки с гибридными фазами были приготовлены на основе алкоксидов алюминия и полипропиленгликоля (ППГ). Гидролизом алкоксида алюминия в присутствии органической составляющей – ППГ – готовили золь.

Для приготовления золя гибрида использовали *втор*-бутоксид алюминия $Al(OC_4H_9)_3$ (Fluka Chemie AG, Buchs, Schweizland), ППГ со средней молекулярной массой 2025 (ППГ-2025) (Merck, Darmstadt, Germany), изопропиловый спирт, концентрированную соляную кислоту (НПО Экрос, Санкт-Петербург).

Втор-бутоксид алюминия $Al(OC_4H_9)_3$ растворяли в изопропиловом спирте в объемном соотношении 1 : 1. Поскольку готовили золи с различными соотношениями органической (ППГ) и неорганической (бутоксид) составляющей, то к раствору добавляли определенное количество полипропиленгликоля ППГ-2025 и перемешивали в круглодонной колбе 2 ч. В это время происходила реакция с образованием химических связей между терминальными ОН-группами полимера и алкоксидными группами $Al(OC_4H_9)_3$. Затем в колбу добавляли водный раствор соляной кислоты. Мольное соотношение бутоксид : вода составляло 1 : 4.2, бутоксид: HCl – 1 : 0.9. Перемешивание продолжали до получения прозрачного золя с pH 4.

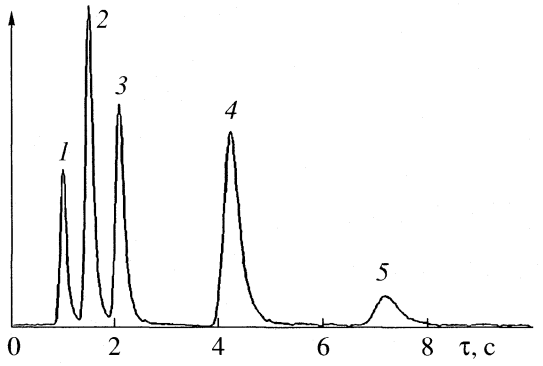


Рис. 1. Разделение углеводородов C_1–C_3 на газоадсорбционной ПКК. Колонка 30 см, сорбент: гибрид на основе алюминия, отношение ППГ/бутоксид = = 0.49; t = 35°C; газ-носитель – азот; детектор – ПИД; *1* – метан, *2* – этан, *3* – этилен, *4* – пропан, *5* – ацетилен.

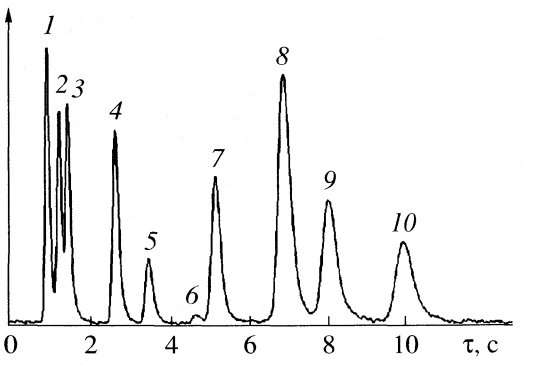


Рис. 2. Разделение углеводородов C_1–C_4 на газоадсорбционной ПКК. Колонка 30 см, сорбент: гибрид на основе алюминия, отношение ППГ/бутоксид = = 0.39; t = 45°C; газ-носитель – азот; детектор – ПИД; *1* – метан, *2* – этан, *3* – этилен, *4* – пропан, *5* – ацетилен, *6* – неидентифицированный компонент; *7* – пропилен, *8* – пропадиен, *9* – *изо*-бутан, *10* – бутан.

Готовый золь отстаивали в течение суток. Отношение (по массе) ППГ/бутоксид приведено ниже (α):

Образец	1	2	3	4	5
α	0.61	0.49	0.39	0.23	0.09

Во всех золях концентрация алкоксида алюминия оставалась постоянной, а содержание полипропиленгликоля изменялось.

Приготовленные таким образом золи длительное время сохраняли агрегативную устойчивость.

Отфильтрованным прозрачным золем заполняли поликапиллярную колонку. Нанесение гибридной органо-неорганической фазы на прямую многоканальную трубку длиной 90 см, содержащую 1400 капилляров диаметром 36 мкм, проводили статическим методом высокого давления согласно методике, описанной в [7].

По окончании нанесения неподвижной фазы колонку кондиционировали в потоке инертного газа (аргона) при температуре 200°C в течение 30 мин для удаления остатков растворителя. Затем длинную поликапиллярную заготовку разрезали на отрезки 25–30 см, каждый из которых представлял собой отдельную поликапиллярную колонку. Далее каждая короткая колонка подвергалась более длительной термообработке для удаления органической составляющей из адсорбционного слоя. Для этого ПКК продували инертным газом в термостате с программированием температуры 4 К/мин от 50 до 300°C и выдерживали при конечной температуре в течение 3 ч для удаления органической составляющей гибридного сорбента. После кондиционирования колонка была готова для использования.

Исследование хроматографических свойств полученных колонок проводили на газовом хроматографе Цвет-500 с пламенно-ионизационным детектором, модифицированном для возможности работы с поликапиллярными колонками. Технические параметры хроматографа описаны в [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показан пример разделения смеси углеводородов C_1–C_3 за время 8 с. Как видно, при 35°C все пики довольно хорошо разделены. На рис. 2 представлена хроматограмма разделения десятикомпонентной смеси предельных и непредельных углеводородов C_1–C_4.

Результаты по хроматографированию тестовых смесей газообразных углеводородов показали, что газоадсорбционные ПКК способны удовлетворительно разделять данные смеси при температурах выше 30°C, которые могут легко поддерживаться современными хроматографами. Было найдено, что эффективность колонок при длине 30 см достигает 2500 теор. тарелок при факторе емкости >5. Очевидно, что для решения некоторых задач такая эффективность может оказаться недостаточной. Поэтому для того, чтобы расширить диапазон возможных применений колонок, необходимо регулировать селективность сорбента. Это можно сделать на стадии приготовления золя путем изменения отношения ППГ/алкоксид, которое определяет свойства будущего адсорбента.

Для определения влияния органической составляющей на свойства конечного адсорбента приготовлены золи гибрида с различным содержанием ППГ-2025 (см. выше). С каждым из золей приготовлены поликапиллярные колонки. Все колонки имели одинаковую длину (30 см). Количество адсорбента, нанесенное на стенки капилляров (в пересчете на алкоксид алюминия), было также

одинаково. Различие состояло только лишь в содержании органической составляющей в исходном золе.

В таблице представлены результаты измерения фактора емкости для ПКК с различным содержанием органической составляющей в исходном золе. Условия хроматографирования: ПКК 30 см, диаметр капилляра 40 мкм, газ-носитель – азот, 74 мл/мин; температура 40°С. Видно, что практически для всех веществ наблюдается увеличение значения фактора емкости с уменьшением содержания ППГ в исходном золе. Причем наиболее значительно удерживание изменяется для непредельных углеводородов.

Значения факторов емкости для образцов 1–5 с различным содержанием органической составляющей в исходном золе

Вещество	1	2	3	4	5
Этан	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
Этилен	0.4	0.5	0.7	0.9	1.0
Пропан	1.6	1.6	2.0	2.0	2.1
Ацетилен	2.0	2.4	3.2	4.5	4.6
Пропилен	3.2	3.6	5.4	7.2	–
изо-Бутан	5.9	6.3	8.7	8.4	8.6
Бутан	7.7	7.8	11.3	10.5	10.7

Таким образом, можно регулировать селективность неподвижной фазы путем изменения относительного количества органической составляющей в исходном золе. Это позволяет приготавливать ПКК необходимой селективности для конкретной задачи разделения.

Известно, что основным преимуществом ПКК по сравнению с другими типами колонок является высокая скорость разделения [1]. Поэтому необходимо оценить, в каком диапазоне скоростей потока газа-носителя колонка будет иметь максимальную эффективность. На рис. 3 представлена зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от скорости потока газа-носителя. Оптимальное значение потока газа-носителя лежит в области 70–80 мл/мин. Это отличается от данных, полученных для колонок со слоем НЖФ, а также со слоем сорбента ПТМСП. В случае колонок с полисилоксановыми НЖФ было найдено, что в области объемных скоростей 100–250 мл/мин ВЭТТ колонки становится минимальным и меняется незначительно [8]. Для колонки с ПТМСП [2] оптимальные значения ВЭТТ находятся в области потоков газа-носителя 100–120 мл/мин при наличии нерезко выраженного минимума. Относительно низкие значения оптимальных скоростей для колонки с сорбентом на основе алюминия, а также их узкий интервал дает основание предполагать, что величина внутренней диффузии в синтезированном на поверхности капилляров сорбенте существенно выше, чем в слое НЖФ и близким к ней по своим свойствам ПТМСП. В ряде случаев такое поведение колонки несколько ограничивает ее скоростные возможности за счет потери эффективности при скорости носителя, превышающей оптимальную, но, как видно из приведенных в работе хроматограмм, колонка обеспечивает высокую скорость разделения по сравнению с колонками других типов и при оптимальной скорости газа-носителя.

Важной характеристикой хроматографической колонки является ее загрузочная емкость, т.е. количество введенного вещества, при котором эффективность разделения уменьшается незначительно. Для исследования загрузочной характеристики ПКК в колонку длиной 30 см (сорбент с отношением ППГ/бутоксид = 0.49) вводили различное количество пентана и наблюдали изменение эффективности хроматографического пика в зависимости от величины пробы.

Оценку загрузочной способности колонки проводили следующим образом. Определяли максимальную эффективность колонки (N_{max}) при самом низком значении величины пробы, введенной в колонку. Затем определяли эффективности (N) при различных величинах загрузки и полученные значения делили на N_{max}. Таким образом, исследовали изменение эффективности по отношению к максимальной эффективности колонки N/N_{max}.

На рис. 4 представлены зависимости относительной эффективности газожидкостной и газоадсорбционной ПКК от величины вводимой про-

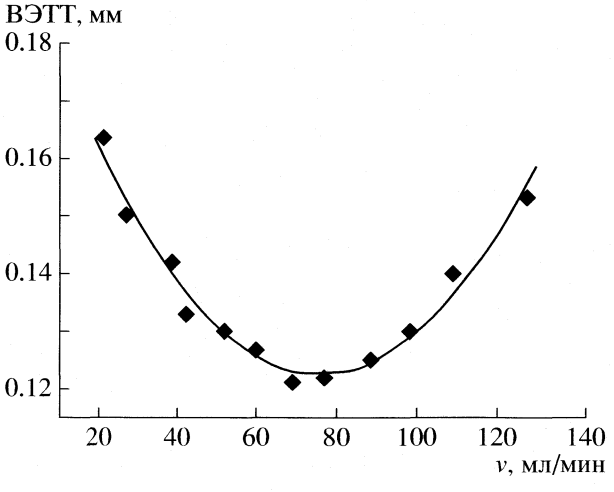


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ от скорости потока (v) газа-носителя для адсорбционной ПКК с гибридом на основе алюминия по пентану; колонка 30 см, отношение ППГ/бутоксид = 0.39; t = 70°С, газ-носитель – азот.

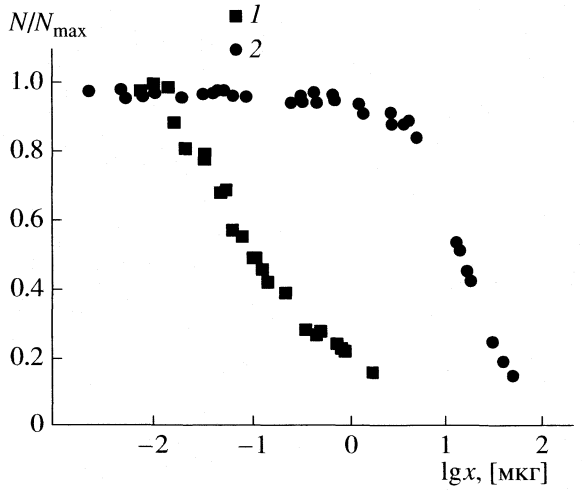


Рис. 4. Зависимость относительной эффективности колонки от величины пробы (пентан) для газожидкостной ПКК и газоадсорбционной ПКК; t = 60°C; *1* – ПКК с сорбентом на основе алюминия: 30 см, отношение ППГ/бутоксид = 0.49; *2* – ПКК с НЖФ SE-30: 25 см, толщина пленки НЖФ 0.5 мкм; x – величина загрузки.

бы. Нетрудно увидеть, что газоадсорбционная колонка более чувствительна по сравнению с газожидкостной колонкой к величине вводимой пробы. Так, для ПКК с адсорбционным слоем на основе алюминия снижение эффективности на 20% происходит уже при введении ~0.03 мкг вещества, в то время как в колонку с НЖФ SE-30 для аналогичного снижения эффективности требуется ввести 10 мкг вещества. Такое различие колонок вполне предсказуемо, поскольку известно, что загрузочные возможности газоадсорбционных капиллярных колонок гораздо скромнее, чем газожидкостных [3].

Объяснение этого явления, по-видимому, заключается в том, что число вакантных сорбционных мест в слое сорбента на единицу длины колонки позволяет сорбировать меньшее количество молекул, чем то, растворение которых возможно в НЖФ, находящейся на той же длине колонки.

Таким образом, путем синтеза на основе золь–гель-технологии возможно приготовление пористого слоя на капиллярах ПКК. Данный способ приготовления колонок позволяет готовить сорбент на основе алюминия, обладающий различной селективностью по отношению к разделяемым веществам. Показано, что эффективность приготовленных описанным способом ПКК достигает 2500–3000 теор. тарелок при длине колонки 25–30 см и позволяет удовлетворительно разделять углеводороды C_1–C_4 за времена ~10 с. Найдено, что оптимальная объемная скорость газа-носителя для колонки соответствует потокам 60–90 мл/мин, а величина пробы, при которой перегрузка колонки не оказывает существенного влияния на качество разделения, составляет 0.03 мкг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В.* // Журн. Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. 47. № 1. С. 23.
2. *Березкин В.Г., Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Хотимский В.С.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 520.
3. *Majors Z. Ji, R.E., Guthrie E.J.* // J. Chromatography A. 1999. V. 842. P. 115.
4. *Schneider W., Frohe J.C., Brudereck H.* // J. Chromatography. 1978. V. 155. P. 311.
5. *Corriu R.* // Polyhedron. 1998. V. 17. № 5–6. P. 925.
6. *Nakanishi K.* // J. Porous Materials. 1997. V. 4. P. 67.
7. *Zhdanov V.P., Sidelnikov V.N., Vlasov A.A.* // J. Chromatography A. 2001. V. 928. P. 201.
8. *Cooke W.S.* // Todays Chemist at Work. 1996. № 1. P. 16.

Сдано в набор 15.09.2006 г. Подписано к печати 10.01.2007 г. Формат бумаги 60 × 88$^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.0 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 324 экз. Зак. 2148

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099, Москва, Шубинский пер., 6