

УДК 543.544.45

ПОЛУЧЕНИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Макарычева А.И., Слизов Ю.Г.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Томск, e-mail: sandra_tsu@mail.ru

Методом гидротермальной обработки осуществлено геометрическое модифицирование поверхности силикагеля, синтезированного путем обработки серной кислотой раствора жидкого стекла. Исследованы структурные характеристики модифицированных образцов, показано, что проводимая обработка водяным паром при повышенных температурах и давлениях приводит к уменьшению удельной поверхности и расширению пор силикагеля, что позволяет получать геометрически однородные материалы для газовой хроматографии с заданными структурными характеристиками. Проведена количественная оценка параметров хроматографического удерживания, полярности и селективности полученных сорбентов в сравнении с промышленными марками силикагелей и силикагелями, полученными золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана. Показана возможность их применения в газовой хроматографии в качестве сорбентов для разделения гомологических рядов углеводородов и кислородсодержащих органических соединений.

Ключевые слова: газовая хроматография, силикагель, геометрическое модифицирование, гидротермальная обработка, золь-гель синтез

OBTAINING AND GEOMETRICAL MODIFICATION OF SILICA GELS FOR GAS CHROMATOGRAPHY

Makarycheva A.I., Slizhov Y.G.

National research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: sandra_tsu@mail.ru

The geometrical modification of the surface of silica gel was executed by method of hydrothermal treatment. Initial silica gel was synthesized by adding of the sulphuric acid to the solution of liquid glass. Structural characteristics of modified specimens were investigated. It is established that the conducted treatment with water steam under elevated temperature and pressure decreases the surface area and leads to widening of silica gel's pores. Thus we can obtain geometrically uniform materials for gas chromatography. The quantitative assessment of chromatographic properties, polarity and selectivity of obtained silica gels in comparison with brands of bought silica gels as well as silica gels obtained using the sol-gel process were executed. Potentials of their application in gas chromatography as sorbents for separation of hydrocarbons and organic oxygen-containing compounds were shown.

Keywords: gas chromatography, silica gel, geometrical modification, hydrothermal treatment, sol-gel synthesis

В настоящее время в качестве адсорбентов и носителей неподвижных фаз для газовой хроматографии широко используются аморфные пористые силикагели, среди достоинств которых, прежде всего, следует отметить возможность варьирования в широких пределах их структурных характеристик: размера частиц, величины удельной поверхности, диаметра и объема пор. Геометрическое модифицирование силикагелей, проводимое путем гидротермальной обработки, позволяет получить материалы с ценными для хроматографического применения свойствами – малой удельной поверхностью и крупными порами, что практически неосуществимо в условиях простой термической обработки в отсутствии водяного пара [1, 5].

В настоящей работе представлены результаты изучения характера изменения геометрической структуры силикагелей под действием водяного пара при повышенном давлении и температуре с целью выбора оптимальных условий модифицирования для дальнейшего применения получаемых материалов в газохроматографическом ана-

лизе в качестве сорбентов. Также проведена сравнительная оценка параметров хроматографического удерживания, разделения, полярности и селективности для ряда промышленных силикагелей и силикагелей, синтезированных согласно различным методикам.

Эксперименты по изучению влияния условий гидротермальной обработки на величину удельной поверхности и характеристик пористости силикагеля проведены с использованием образцов, синтезированных [6] путем обработки серной кислотой раствора жидкого стекла, отмытых от солей, высушенных при 120°C и просеянных до однородной фракции 0,14 – 0,20 мм. Силикагель с добавлением дистиллированной воды помещался в герметичный металлический реактор, нагревался и выдерживался при заданной температуре в течение определенного времени. При этом давление паров воды в реакторе становилось равным равновесному давлению водяного пара при данной температуре. Затем образцы просушивались на воздухе при температуре 120°C в течение трех часов для удаления воды.

Количественная оценка структурных характеристик полученных силикагелей осуществлялась с помощью анализатора «TriStar 3020» (Micromeritics, USA). Для расчета удельной поверхности использовался многоточечный метод БЭТ [7]. Определение среднего размера и объема пор проводилось по анализу десорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции с использованием метода BJH-Desorption.

Результаты, представленные в табл. 1, позволяют сделать вывод о том, что структуру силикагеля можно существенно изменять путем варьирования температуры, давления и продолжительности обработки, что приводит к сокращению удельной поверхности, сопровождающемуся увеличением среднего диаметра и уменьшением суммарного объема пор силикагеля в сравнении с исходным.

Таблица 1

Условия гидротермальной обработки и структурные характеристики силикагелей

Образец	Условия обработки			Структурные характеристики		
	P , МПа	τ , мин	T , °C	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	d , нм
1	-	-	-	410	0,60	10
2	0,5	15	250	31	0,20	11
3	0,5	30	250	26	0,09	17
4	0,5	45	250	6	0,02	23
5	0,7	15	300	8	0,01	25
6	0,7	45	300	6	0,01	28

Методом растровой электронной микроскопии на приборе «Hitachi TM-3000» с микроанализатором «QUANTAX» показано, что проводимое модифицирование также повышает геометрическую однородность поверхности силикагеля, что является важным фактором для последующего его применения в газовой хроматографии.

Для сравнительной оценки хроматографических свойств был выбран образец силикагеля, полученный на основе жидкого стекла и затем гидротермально обработанный в условиях достижения необходимых в целях хроматографирования легко- и среднелетучих органических соединений значений удельной поверхности и размера пор. Также были изучены силикагель, синтезированный золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана в присутствии порообразователя и кислотного катализатора гидролиза (предоставлен сотрудниками химического факультета ТГУ Изаак Т.И., Мартыновой Д.О.), и промышленные силикагели марок Силохром С-120 и Силипор 200. Структурные характеристики данных сорбентов представлены в табл. 2.

Сравнение параметров хроматографического удерживания и разделения при различных температурах насадочных колонок, выполненное на газовом хроматографе «Chrom 5», для гомологических рядов углеводородов и кислородсодержащих органических соединений на изученных сорбентах показало, что с уменьшением удельной поверхности силикагелей наблюдается сокращение параметров удерживания тестовых

соединений всех гомологических рядов. При этом оно особенно значительно для насыщенных одноатомных спиртов в ряду Силипор 200, Силикагель $S_{уд} = 140$ м²/г, Силохром С-120, Силикагель $S_{уд} = 40$ м²/г (в частности, приведенные времена удерживания этанола составляют 9,25; 2,08; 1,51 и 0,34 мин соответственно).

Таблица 2

Удельная поверхность и пористость исследуемых сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	d , нм
Силикагель, синтезированный на основе жидкого стекла	40	0,2	23
Силикагель, синтезированный по золь-гель технологии	140	0,9	24
Силохром С-120	112	1,0	37
Силипор 200	184	0,7	14

Для количественной оценки полярности и селективности сорбентов были рассчитаны коэффициенты полярности Роршнайдера по отношению к Карбопаку В. Результаты представлены в табл. 3, из которой видно, что происходит существенное увеличение полярности геометрически модифицированного силикагеля ($S_{уд} = 40$ м²/г) по отношению к другим видам силикагелей. Силикагель, полученный по золь-гель методу, характеризуется отличительно вы-

сокой способностью к специфическому донорно-акцепторному комплексообразованию с молекулами сорбатов, на что ука-

зывает высокое значение коэффициента Роршнайнера по бутанону-2 (z) для данного сорбента.

Таблица 3

Индексы удерживания Ковача (RI) и коэффициенты полярности Роршнайнера (x, y, z, u) для тестовых соединений при 150°C

Сорбент	Бензол		Бутанон-2		Нитрометан		Этанол	
	RI	x	RI	z	RI	u	RI	y
Силипор 200	730	1,69	1154	6,68	1059	7,01	1075	7,79
Силикагель $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$	685	1,24	1612	11,36	700	3,42	880	5,84
Силохром С-120	641	0,80	1013	5,37	860	5,02	862	5,66
Силикагель $S_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$	834	2,73	1387	9,02	1117	8,19	990	6,94

С целью более детального определения способности данных газохроматографических материалов к селективным взаимодействиям были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (дифференциальные молярные свободные энергии адсорбции (ΔG), парциальные молярные энтальпии адсорбции (ΔH) и изостерические теплоты адсорбции (ΔQ)) ряда тестовых соединений [2–4]. Полученные данные (табл. 4–6) указывают на достаточно высокую адсорбционную способность всех силикагелей по отношению к электронодонорным молекулам спиртов, кетонов,

что обусловлено тенденцией к образованию водородных связей и к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами сорбатов. Очевидно, сорбционная активность сорбентов в большой мере зависит и от их структурных характеристик. Так, для промышленных силикагелей и силикагеля, полученного по золь-гель методике, которые характеризуются большими значениями удельной поверхности и числа мезопор, возрастает вклад физической адсорбции, на что указывают сравнительно высокие значения рассчитанных термодинамических характеристик.

Таблица 4

Дифференциальные молярные свободные энергии адсорбции на силикагелях при 150°C

Сорбент	$-\Delta G, \text{ кДж/моль}$			
	Бензол	Бутанон-2	Нитрометан	Этанол
Силипор 200	7,1	15,9	13,5	14,1
Силикагель $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$	4,2	12,5	5,9	10,6
Силохром С-120	6,3	12,3	9,7	9,8
Силикагель $S_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$	1,3	8,5	4,9	5,6

Таблица 5

Парциальные молярные энтальпии адсорбции на силикагелях при 150°C

Сорбент	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$			
	Бензол	Бутанон-2	Нитрометан	Этанол
Силипор 200	61,3	73,5	35,2	69,2
Силикагель $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$	22,7	81,8	8,0	38,6
Силохром С-120	53,2	64,6	31,9	54,7
Силикагель $S_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$	31,8	41,6	45,2	19,2

Таким образом, выбор того или иного сорбента определяется целями предстоящего хроматографического анализа, спецификой анализируемых соединений. Например, на полученном силикагеле с $S_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$ успешно осуществляется разделение легких

олефиновых углеводородов (рисунок), при этом компоненты разделяемой смеси, состоящей из первых представителей непредельных углеводородов ряда этилена, выходят из колонки в порядке, отвечающем увеличению их температур кипения. Специфические

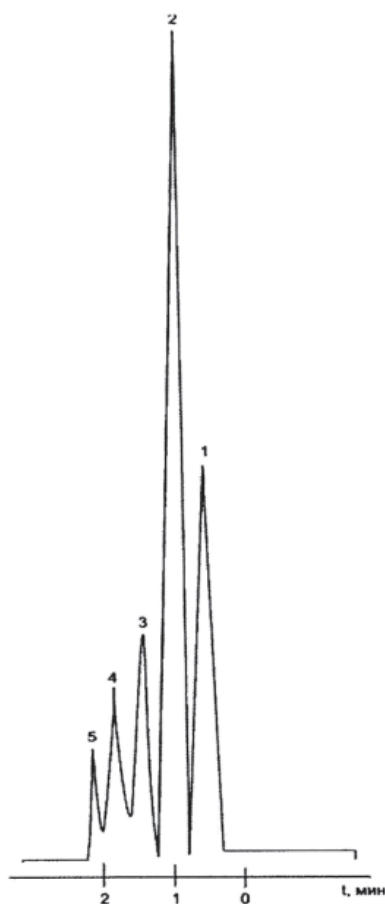
силы взаимодействия π -электронов кратной связи алкенов и полярной поверхности силикагеля наряду с дисперсионными взаимо-

действиями вносят основной вклад в энергетику процессов сорбции-десорбции при их хроматографическом разделении.

Таблица 6

Изостерические теплоты адсорбции на силикагелях при 150°C

Сорбент	ΔQ , кДж/моль			
	Бензол	Бутанон-2	Нитрометан	Этанол
Силипор 200	6,9	9,8	6,1	7,7
Силикагель $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$	0,1	10,1	1,4	5,0
Силохром С-120	6,8	9,1	5,3	7,0
Силикагель $S_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$	4,3	5,5	5,9	2,8



Хроматограмма смеси легких непредельных углеводородов на силикагеле с $S_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$:
1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — бутен-1;
4 — цис-бутен-2; 5 — транс-бутен-2

В результате работы была проведена оптимизация условий гидротермального модифицирования силикагелей, которое позволяет в широких пределах варьировать пористость и хроматографические свойства данных материалов, получая тем самым геометрически однородные сорбенты с заданными структурными характеристиками. Также показана возможность эффективного использования полученных сорбентов в га-

зовой хроматографии для аналитического разделения предельных, олефиновых, ароматических углеводородов, спиртов, кетонов и других кислородсодержащих соединений.

Список литературы

1. Геометрическое модифицирование скелета ксерогелей / Н.В. Акшинская [и др.] // Журн. физ. химии. — 1962. — Т. 36. — С. 2277–2280.
2. Вяхирев Д.А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова. — М.: Высш. шк., 1987. — 335 с.
3. Головня Р.В., Термодинамическая оценка полярности и селективности неподвижных фаз в газовой хроматографии / Р.В. Головня, Т.А. Мишарина // Успехи химии. — 1980. — Т. XLIX. — Вып. 1. — С. 171–191.
4. Лейбниц Э. Руководство по газовой хроматографии / Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. — М.: Мир, 1988. — 480 с.
5. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин [и др.]; под ред. Г.В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986. — 248 с.
6. Неймарк И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. — М.: Научная думка, 1973. — 201 с.
7. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. — 414 с.

References

1. Akshinskaja N.V., Beznogova V.E., Kiselev A.V., Nikitin J.S., Zhurn. fiz. himii, 1962, no. 36, pp. 2277–2280.
2. Vjahirev D.A., Shushunova A.F. Rukovodstvo po gazovoj hromatografii. [Gas chromatography guide]. Moscow, Vyssh. shk., 1987, 335 p.
3. Golovnja R.V., Misharina T.A., Uspehi himii, 1980, Vol. XLIX, no. 1, pp. 171–191.
4. Lejbic Je., Shtrauppe H.G. Rukovodstvo po gazovoj hromatografii. [Gas chromatography guide]. Moscow, Mir, 1988, 480 p.
5. Lisichkin G.V., Kudrjavcev G.V., Serdan A.A., Staroverov S.M., Juffa A.Ja. Modificirovannye kremnezemy v sorbicii, katalize i hromatografii [Modified silica in sorption, catalysis and chromatography]. Moscow, Himija, 1986, 248 p.
6. Nejmark I.E., Shejnfajn R.Ju. Silikagel', ego poluchenie, svojstva i primenenie [Silica gel's obtaining, properties and use]. Moscow, Naukova dumka, 1973, 201 p.
7. Fenelonov V.B. Vvedenie v fizicheskiju himiju formirovanija supramolekul'noj struktury adsorbentov i katalizatorov [Introduction into physical chemistry of formation of supramolecular structure of adsorbents and catalysts]. Novosibirsk, SB RAS, 2002, 414 p.

Рецензенты:

Колпакова Н.А., д.х.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Отмахов В.И., д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 03.06.2013.