

УДК 543.544.45

А.И. МАКАРЫЧЕВА, Ю.Г. СЛИЖОВ, Г.Л. РЫЖОВА

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В связи с разнообразием задач, стоящих перед газовой хроматографией, по-прежнему актуальной является проблема целенаправленного создания сорбентов для разделения сложных органических смесей различного состава. В настоящей работе проведено изучение физико-химических свойств сорбента Силохром С80, адсорбционно модифицированного дитизонатом меди(II). Методом термического анализа установлен верхний предел диапазона рабочих температур полученного хроматографического материала, содержащего хелатный комплекс меди, небольшая термическая устойчивость которого определяет круг аналитических возможностей сорбента для разделения низкокипящих органических соединений различных классов. Проведена количественная оценка полярности нового сорбента; установлено, что проводимое модифицирование приводит к снижению величины дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции на 29 и 17 % по отношению к бензолу и ацетону соответственно, что указывает на снижение его полярности к ароматическим и электронодонорным соединениям. Показана возможность применения Силохрома С80, модифицированного дитизонатом меди(II), для разделения легкокипящих углеводородов C_1 – C_4 , их определения в различных аналитических объектах, в частности экспрессного газохроматографического контроля качества сырьевых материалов производства полиолефинов.

Ключевые слова: газовая хроматография, хелатсодержащие сорбенты, дитизонат меди(II).

Введение

Метод газовой хроматографии, благодаря своим уникальным возможностям варьирования диапазона концентраций и классов определяемых компонентов, успешно и широко применяется для аналитического разделения смесей природного и техногенного происхождения [1]. Однако по-прежнему актуальной является проблема поиска и целенаправленного создания сорбентов для разделения сложных органических смесей различного состава [2, 3].

Разнообразные варианты модифицирования поверхности хроматографических материалов обеспечивают возможность управления скоростью и порядком элюирования разделяемой смеси, что позволяет создавать сорбенты с заданным комплексом свойств для решения конкретных аналитических задач. В частности, внутрикомплексные соединения переходных металлов, способные к специфическим взаимодействиям с молекулами сорбатов, являются перспективными модифицирующими агентами для повышения разделяющей способности хроматографических сорбентов [3]. В качестве носителей, на поверхность которых наносится комплексное соединение, широко применяются силикагели благодаря своей механической прочности, возможности варьирования структурных характеристик, а также каталитической инертности, позволяющей использовать для их модифицирования даже лабильные органические соединения [4].

Реакции образования внутрикомплексных соединений дитизона со щелочными, щелочноземельными, а также с 18 различными ионами переходных металлов широко используются в аналитической химии для их экспрессного визуального определения [5, 6]. Применение дитизонатов переходных металлов в качестве модифицирующих агентов для газохроматографических сорбентов не изучено и представляется весьма интересным ввиду наличия в их структуре [5] центров, способных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям.

Целью настоящей работы являлось изучение хроматографических свойств сорбента, приготовленного на основе силикагеля марки Силохром С80, адсорбционно модифицированного дитизонатом меди(II), и оценка разделяющей способности полученного материала по отношению к низкокипящим алифатическим углеводородам.

Экспериментальная часть

В ходе работы был проведен синтез однозамещенного дитизоната меди(II) ($Cu(HDz)_2$). Для этого 0,04 М раствор сульфата меди(II) в 0,1 М соляной кислоте встряхивали в течение 30 минут с 0,04 М раствором дитизона в хлороформе. После отстаивания органическую фазу отделяли и по-

сле испарения растворителя при комнатной температуре выделяли кристаллы $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ насыщенного красно-фиолетового цвета.

Структура синтезированного хелата меди была изучена методом ИК-спектроскопии в диапазоне 3000 до 400 см^{-1} с использованием фурье-спектрометра фирмы «Nicolet».

Термическая стабильность большинства комплексных соединений металлов значительно ниже термической стабильности модифицируемых ими носителей, поэтому диапазон рабочих температур получаемых сорбционных материалов определяется свойствами хелата. Так, полученный дитизонат меди(II) был исследован методом термического анализа, проведенного на приборе «Netzsch STA 449C». Кривая ДСК была получена в интервале температур $25\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 град/мин в воздушной атмосфере.

Дитизонат меди(II) наносили на поверхность Силохрома С80 из раствора хлороформа с последующим испарением растворителя. Затем сорбент выдерживали в сушильном шкафу при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, а после заполнения им насадочной колонки кондиционировали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч.

Изучение хроматографических свойств исходного Силохрома С80 и Силохрома С80 с нанесенным дитизонатом меди(II) проводилось на газовом хроматографе «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовались металлические насадочные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм.

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектре синтезированного дитизоната меди(II) (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, связанные с наличием в молекуле бензольных колец, а именно отвечающие валентным колебаниям $\nu(\text{C-H})$ -связей в области 3000 см^{-1} , деформационным колебаниям $\delta(\text{C-H})$ ароматического кольца в области ниже 900 см^{-1} и колебаниям C-C -связей бензольного кольца с максимумами $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Также полученный спектр содержит полосы поглощения, относящиеся к колебаниям $\nu(\text{C=S})$, $\nu(\text{C-N})$ и $\nu(\text{Cu-N})$ в областях $1217\text{--}1176\text{ см}^{-1}$, $1330\text{--}1305\text{ см}^{-1}$, $468\text{--}500\text{ см}^{-1}$ соответственно. Указанные характеристические полосы поглощения, обусловленные основными связями в молекуле однозамещенного дитизоната меди(II) [7], в целом подтверждают строение синтезированного комплекса.

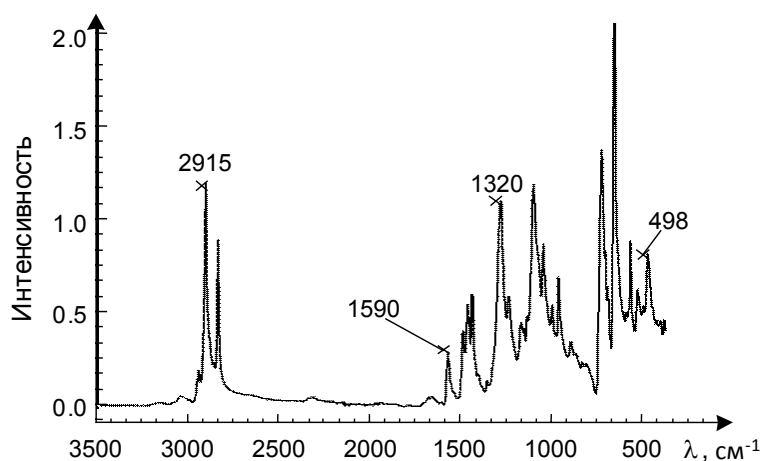


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного дитизоната меди(II)

Согласно полученным данным термического анализа (рис. 2), температура начала разложения дитизонатного комплекса меди составляет $100\text{ }^\circ\text{C}$. Второй этап термической деструкции протекает в интервале температур $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается сгоранием органического лиганда. Таким образом, верхний предел диапазона рабочих температур полученного хроматографического материала, содержащего $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ на поверхности Силохрома С80, составляет $100\text{ }^\circ\text{C}$. Такая небольшая термическая устойчивость сорбента определяет круг его аналитических возможностей для разделения низкокипящих органических соединений различных классов.

Газохроматографическую полярность полученного сорбента как способность к различным видам межмолекулярных взаимодействий оценивали величиной дифференциальной мольной сво-

бодной энергии адсорбции [8]. В качестве тест-веществ использовали бензол, этанол, нитропропан, ацетон и гептен-1 (таблица).

Согласно полученным данным, модифицирование Силохрома С80 дитизонатом меди(II) приводит к изменению полярности сорбента по отношению к тестовым веществам и к соединениям соответствующих классов. Наиболее заметно величина мольной энергии адсорбции снижается для ацетона и бензола, что свидетельствует о меньшей склонности модифицированного сорбента к проявлению таких межмолекулярных взаимодействий с молекулами сорбатов, как донорно-акцепторное и π -комплексобразование. В целом же, вклад энергии донорно-акцепторного комплексобразования в общую энергию сорбции для рассматриваемых сорбентов является максимальным, на что указывают величины ΔG для ацетона. Для остальных тестовых веществ ΔG в результате модифицирования незначительно увеличивается. Как исходный Силохром С80, так и полученный на его основе хелатсодержащий сорбент, наименее склонны к проявлению дисперсионных взаимодействий согласно низким значениям $\Delta G(-CH_2-)$.

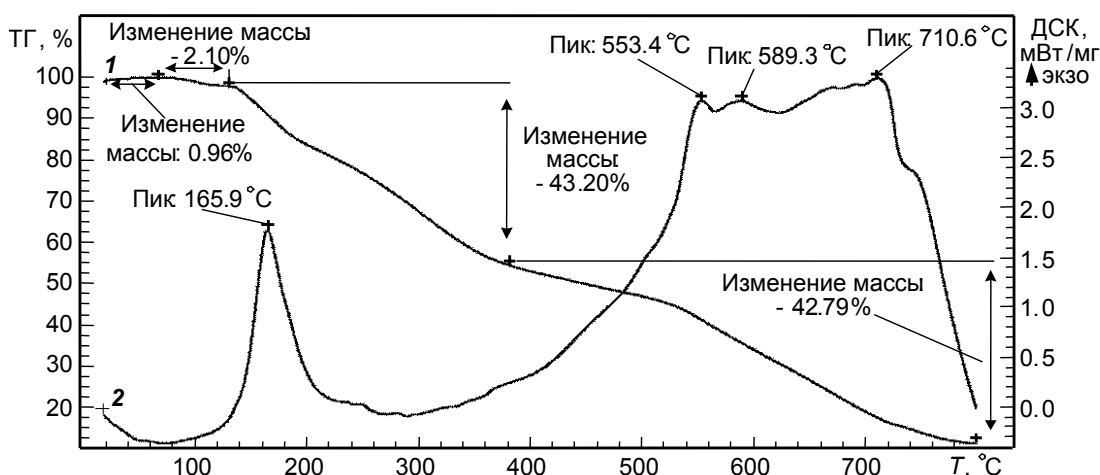


Рис. 2. Термограмма дитизоната меди(II)

Дифференциальная мольная свободная энергия адсорбции при 80 °C

Сорбент	$-\Delta G$, кДж/моль					
	Бензол	Этанол	Ацетон	Нитропропан	Гептен-1	$-CH_2-$
Силохром С80	14,8	15,4	35,2	16,7	14,5	2,1
Силохром С80 + 4% Cu(HDz)2	10,5	15,8	29,5	17,6	16,0	2,5

На полученном сорбенте Силохром С80, модифицированном дитизонатом меди(II), при температуре 40 °C осуществляется достаточно селективное разделение смеси насыщенных и ненасыщенных легких углеводородов (рис. 3 и 4).

Результаты исследований свидетельствуют о повышении разделяющей способности модифицированного сорбента по отношению к удерживаемым веществам в сравнении с исходным Силохромом С80. Компоненты смеси, состоящей из первых представителей углеводородов гомологических рядов алканов и алкенов, выходят из колонки в порядке, отвечающем росту их температур конденсации. При этом специфические силы взаимодействия π -электронов кратной связи алкенов и активных центров нанесенного дитизонатного комплекса наряду с дисперсионными взаимодействиями вносят свой вклад в энергетику процесса хроматографического разделения. Благодаря этому, на модифицированном сорбенте в отличие от исходного силикохрома С80 удается разделить этан и пропилен, изобутан и изобутилен. Приведенная хроматограмма демонстрирует возможность применения Силохрома С80, модифицированного дитизонатом меди(II), для разделения легкокипящих углеводородов C1 – C4 предельного и непредельного рядов, их определения в различных аналитических объектах, в частности экспрессного газохроматографического контроля качества сырьевых материалов производства полиолефинов.

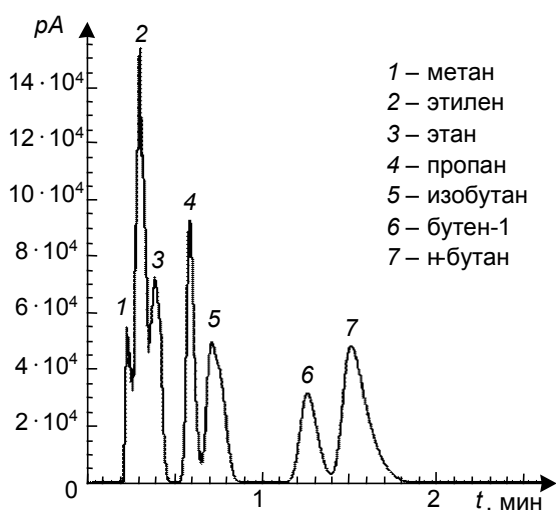


Рис. 3. Хроматограмма смеси легких предельных и непредельных углеводородов на Силохроме С80

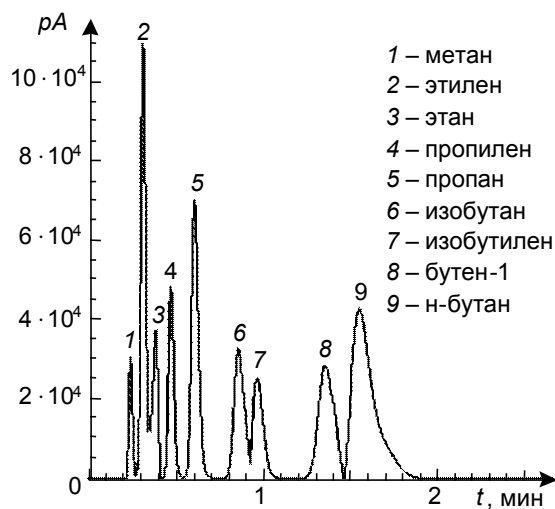


Рис. 4. Хроматограмма смеси легких предельных и непредельных углеводородов на Силохроме С80, модифицированном дитизонатом меди(II)

Заключение

В работе предложен вариант модифицирования Силохрома С80 дитизонатом меди(II) с целью повышения его разделяющей способности. Определен диапазон рабочих температур, исследованы хроматографические свойства полученного сорбента, проведена оценка его полярности. Показано, что Силохром С80, модифицированный дитизонатом меди(II), обладает достаточно высокой разделяющей способностью по отношению к легким предельным и этиленовым углеводородам и может быть успешно использован для аналитического разделения их смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы, биосред. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний Физматлит, 2009. – 752 с.
2. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
3. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: Спецлит, 2003. – 140 с.
4. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 595 с.
5. Иванчев Г. Дитизон и его применение / под ред. И.Б. Супруновича. – М.: ИЛ, 1961. – 450 с.
6. Яновская Э.С., Трофимчук А.К., Арендарюк Е.Н., Циганович Е.А. // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47. – № 3. – С. 404–408.
7. Kalidhasan S., KrishnaKumar A.S., Vidya Rjesh, Rajesh N. // Spectrochimica Acta Part A. – 2011. – V. 79. – P. 1681–1687.
8. Головня Р.В., Мишарина Т.А. // Успехи химии. – 1980. – Т. XLIX. – Вып. 1. – С. 171–191.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: sandra_tsu@mail.ru

Поступила в редакцию 05.08.14.

A.I. MAKARYCHEVA, Y.G. SLIZHOV, G.L. RYZHOVA

PREPARATION AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED SILICA GEL FOR GAS CHROMATOGRAPHY

Because of the large variety of gas chromatography's tasks the issue of sorbent purposeful creation for the separation of complex organic mixtures of different compositions is still urgent. In this work the study on physicochemical and chromatographic properties of the sorbent Silochrom C80 modified by copper(II) dithizonate was conducted. Through the TG-DSC analysis the upper temperature limit of thermal decomposition of the obtained chromatographic material containing copper(II) dithizonate was found out – its amount is 100 °C. Such small thermal stability of the sorbent determines the range of its analytical capabilities for the separation of low-boiling organic compounds of different classes. It was found that the modification results in decreasing of amount of differential molar free energy of adsorption at 29% and 17% to benzene and acetone respectively, that indicates the modified sorbent has less affinity to aromatic and electron donating compounds. The studies have shown that at a temperature of 40°C the selective separation of a saturated and unsaturated light hydrocarbons mixture carried out on the modified sorbent, in contrast to the original Silochrom C80. The possibility of the Silochrome C80 modified with copper(II) dithizonate usage for the separation of low-boiling hydrocarbons C₁ – C₄ and its determination in the various analytical objects, in particular, in the express gas chromatographic quality control of raw materials manufacture of polyolefins was shown.

Keywords: gas chromatography, chelating sorbents, copper(II) dithizonate.

REFERENCES

1. Drugov Ju.S., Zenkevich I.G., Rodin A.A. *Gazokhromatograficheskaya identifikatsiya zagryazneniy vozduha, vody, pochvy, biosred.* Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Fizmatlit Publ., 2009, 752 p.
2. Lisichkin G.V., ed. *Modifitsirovannye kremnezemy v sorbtsii, katalize i khromatografii.* Moscow, Himiya Publ., 1984, 248 p.
3. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. *Primenenie vnutrikompleksnykh soedineniy v gazovoy khromatografii.* San-Peterburg, Speclit, 2003, 140 p.
4. Lisichkin G.V., ed. *Himiya privitykh poverhnostnykh soedineniy.* Moscow, Fizmatlit Publ., 2003, 595 p.
5. Suprunovicha I.B., ed. *Ditizon i ego primeneniye.* Moscow, Izd-vo inostrannoy literatury, 1961, 450 p.
6. Yanovskaya E.S., Trofimchuk A.K., Arendaryuk E.N., and Tsiganovich E.A. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, vol. 47, no. 3, p. 349.
7. Kalidhasan S., KrishnaKumar A.S., Vidya Rjesh, Rajesh N. *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, vol. 79, pp. 1681–1687.
8. Golovnya R.V., Misharina T.A. *Uspehi himii*, 1980, vol. XLIX, no. 1, pp. 171–191.