

11. Егоров Ю. П., Киселенко А. А., Пеньковский В. В. Электронная структура изопанатов фосфора.— Там же, 1972, 8, № 5, с. 612—616.
 12. Майнц Л. С., Попов Е. М., Кабачник М. И. Расчет характеристических колебаний сосдиненный фосфора.— Оптика и спектроскопия, 1959, 6, № 5, с. 589—593.

Киевский государственный университет
 им. Т. Г. Шевченко

Поступила 06.12.82

УДК 543.544+541.183

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ОБЛАДАЮЩИХ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

Л. С. Лысюк, Л. А. Бондарь, В. Л. Стружко

В практике газо-адсорбционной хроматографии широко используются силикагели различной геометрической структуры с диаметром пор от 60 (крупнопористые) до 2 нм (мелкопористые) [1]. Большинство исследований посвящено макропористым силикагелям [2—4], их получению, а также различным способам химического и геометрического модифицирования [5—9]. Принято считать, что мелкопористые адсорбенты пригодны лишь для разделения газов и низкокипящих углеводородов [3]. Поэтому, чтобы расширить область применения силикагелей — хроматографических сорбентов целесообразно исследовать мелкопористые силикагели, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами. Цель данной работы — изучить влияние эффективного радиуса пор на сорбционные свойства мелкопористого силикагеля в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Исследованный нами силикагель обладал развитой поверхностью (~ 600 м²/г) и средним диаметром пор 0,6 нм. Были изучены образцы, содержащие 3,6 и 8 % диоксида циркония, контрольный образец мелкопористого силикагеля (полученный в одинаковых условиях с исследованными образцами) и для сравнения промышленный макропористый силикагель КСК, очищенный от примесей железа и алюминия (табл. 1). Структурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции паров метилового спирта (рис. 1), измеренных на весовой установке [10]. Величины удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ [11]. Эффективный диаметр пор находили методом молекулярных щупов.

Таблица 1
 Характеристики изучаемых силикагелей

Номер образца	Условия получения	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем пор по метанолу, м ³ /г
1	Контрольный (осаждение при pH 2)	624	0,23
2	Добавление 3,6 % ZrO ₂	597	0,23
3	Добавление 8 % ZrO ₂	718	0,26
4	Промышленный КСК	290	0,66

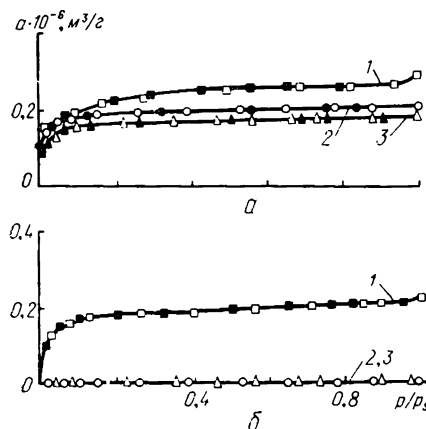
Хроматографические исследования проводили на хроматографе «Хром-31» с детектором по теплопроводности. Газ-носитель — гелий, скорость его составляла 30 мл/мин. Были использованы стеклянные колонки внутренним диаметром 0,3 см. Длину колонки выбирали опытным путем (25 см), с ее увеличением сильно возрастало время удерживания и ширина хроматографических пиков. Следует отметить, что при одинаковой длине колонки, то есть при одинаковых объемах сор-

бентов, их насыпной вес различался в зависимости от типа силикагеля. Сорбенты предварительно измельчали, отбирали фракцию с диаметром зерна 0,25—0,5 мм и прогревали в колонке в токе гелия 8—10 ч при 250°, поверхность силикагеля частично дегидроксилировалась. Измерения проводили при 200°. В качестве адсорбатов были выбраны *n*-алканы C₅—C₇, циклогексан, циклогексен, бензол и четыреххлористый углерод, то есть были представлены два типа молекул по классификации А. В. Киселева [1]. В табл. 2 указаны размеры молекул используемых сорбатов [12].

Взаимодействие адсорбатов с поверхностью силикагелей оценивали по величине удельного объема удерживания V_g , рассчитанного по формуле [13]

$$V_g = \frac{(t_x - t_0)u}{m} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p/p_0)^2 - 1}{(p/p_0)^3 - 1} \cdot \frac{273}{T}$$

Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта (1), бензола (2) и четыреххлористого углерода (3) на исходном силикагеле (а) и с добавлением 3,6% ZrO₂ (б).



где t_x — время удерживания сорбата; t_0 — время удерживания несорбирующегося газа; u — объемная скорость газа-носителя; m — масса адсорбента в колонке; p, p_0 — давление газа, соответственно, у входа в колонку и на выходе из нее; T — температура колонки (табл. 3).

Таблица 2

Размеры молекул используемых сорбатов

Сорбат	Критический диаметр, 10 ⁻¹ нм	Длина молекулы, 10 ⁻¹ нм	Сорбат	Критический диаметр, 10 ⁻¹ нм	Длина молекулы, 10 ⁻¹ нм
Пентан	4,89	9,04	Циклогексен	6,8	—
Гексан	4,9	10,34	Бензол	6,5—6,8	5,7
Гептан	4,3—4,9	11,5	Четыреххлористый углерод	6,8—6,9	7,1
Циклогексан	6,7	—			

Таблица 3

Объемы удерживания сорбатов на различных силикагелях при 200°, рассчитанные на 1 г сорбента

Сорбат	$V_g \cdot 10^{-6}$ (м ³ /г) на образцах				
	1	2	3	4	4*
Пентан	4,55	3,7	2,7	0,1	5,6
Гексан	11,0	7,4	6,0	0,2	13,5
Гептан	25,5	15,2	12,6	0,3	30,8
Циклогексан	10,0	6,4	0,01	0,2	14,0
Циклогексен	21,8	7,4	0,24	0,4	26,6
Бензол	35,6	19,3	28,0	0,6	42,0
Четыреххлористый углерод	13,6	0,5	0,01	0,2	13,7

* Температура колонки 50°.

По механизму взаимодействия с поверхностью силикагеля, обусловленному размерами и адсорбционными свойствами молекул, использованные сорбаты можно разделить на три группы: *n*-алканы, адсорбирующиеся неспецифически с диаметрами молекул 0,43—0,49 нм, отличающиеся молекулярным весом; циклогексан, CCl_4 , характеризующиеся критическим диаметром молекул 0,67—0,69 нм, адсорбирующиеся неспецифически, отличаются формой молекул; циклогексен, бензол с диаметром молекул 0,65—0,68 нм, адсорбирующиеся специфически. Удерживание первых двух типов молекул на микропористом силикагеле связано с наличием пор, диаметр которых сопоставим или немного больше критического диаметра молекул. В случае макропористого силикагеля удерживание вызвано геометрической неоднородностью поверхности для этих молекул. Удерживание третьего типа молекул помимо геометрических свойств поверхности обусловлено ее химическими свойствами — наличием гидроксильных групп и других адсорбционных центров. Как видно из табл. 3, вещества, способные лишь к неспецифическим межмолекулярным взаимодействиям (*n*-алканы, циклогексан), характеризуются намного большими объемами удерживания на мелкопористом контрольном силикагеле по сравнению с крупнопористым образцом. Этот эффект отчасти можно объяснить разной

Таблица 4
Объемы удерживания сорбатов на различных силикагелях при 200°, рассчитанные на 1 м² поверхности сорбента

Сорбат	$V_g \cdot 10^{-8}$ (м ³ /м ²) на образцах			
	1	2	3	4
Пентан	0,7	0,6	0,4	0,03
Гексан	1,8	1,2	0,8	0,07
Гептан	4,1	2,5	1,8	0,1
Циклогексан	1,6	1,1	0,001	0,07
Циклогексен	3,5	1,2	0,03	0,14
Бензол	5,7	3,2	3,9	0,34
Четыреххлористый углерод	2,2	0,1	0,001	0,07

удельной поверхностью силикагелей. Из табл. 4 видно, что адсорбционные свойства контрольного образца силикагеля по отношению к углеводородам выше, чем у КСК. Эта хорошо согласуется с литературными данными [14], согласно которым энергия адсорбции углеводородов на силикагелях увеличивается с уменьшением радиуса пор. Минимальный радиус пор силикагелей, описанных в работе [14], составлял 2 нм, тогда как даже у контрольного образца преобладают поры диаметром меньше 0,7 нм. При введении в силикагель диоксида циркония были получены более однородно- и мелкопористые силикагели (см. табл. 1). Объемы удерживания углеводородов на этих образцах немного уменьшаются (см. табл. 3, 4). По-видимому, это связано с образованием более тонких пор, объем которых в условиях хроматографической колонки недоступен для углеводородов, то есть диаметр этих пор $\leq 0,5$ нм. Интересно, что мелкопористые силикагели более селективны по отношению к углеводородам, чем крупнопористые. На рис. 2 приведена зависимость логарифма объема удерживания *n*-алканов C_4 — C_7 от количества атомов углерода в их молекулах на мелкопористом (I—III) и макропористом (IV) силикагелях. Приращение $\Delta \lg V_g$ на метиленовую группу для мелкопористых силикагелей в 1,5—2 раза больше, чем для макропористого образца. По характерис-

тикам удерживания циклогексана и четыреххлористого углерода можно судить о наличии в силикагеле пор с радиусом 0,67—0,7 нм. В случае КСК объем удерживания этих веществ примерно соответствует объему удерживания *n*-гексана. На контрольном микропористом силикагеле удерживание повышается, но соотношение объемов удерживания сохраняется. На образце с 3,6 % ZrO₂ объем удерживания CCl₄ резко уменьшается по сравнению с циклогексаном. Это свидетельствует об уменьшении числа пор, объем которых доступен молекуле CCl₄.

На образцах силикагеля с 8 % ZrO₂ циклогексан и CCl₄ практически не удерживаются. Следовательно, подавляющее большинство пор этого образца характеризуется величиной диаметра меньше 0,67 нм. Молекулы третьей группы (циклогексен, бензол) удерживаются сильнее, чем углеводороды на гидроксильной поверхности силикагеля за счет специфического взаимодействия π-связей с гид-

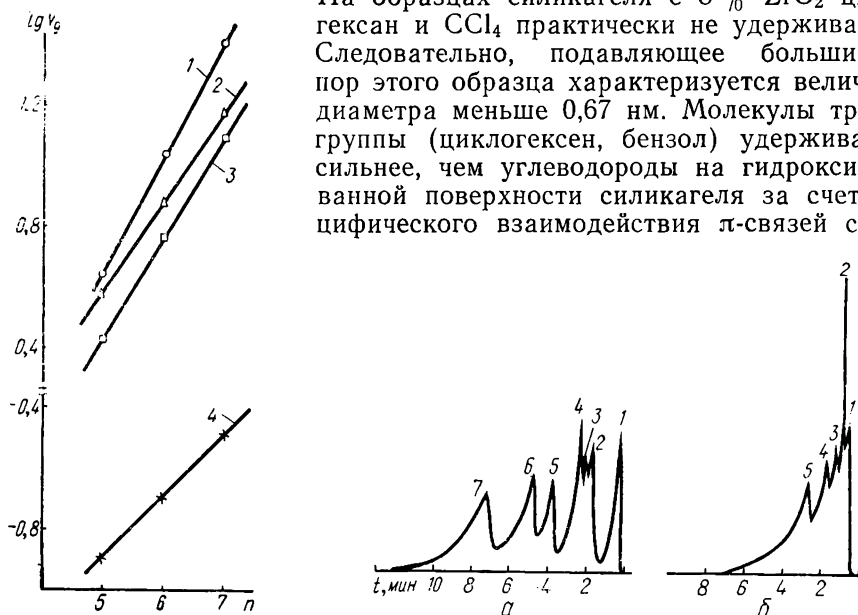


Рис. 2. Зависимость логарифма объема удерживания углеводородов от количества атомов углерода в молекуле (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

Рис. 3. Хроматограмма смеси органических соединений на микропористом (а) и крупнопористом (б) силикагелях. а: 1—пентан; 2—циклогексан; 3—гексан; 4—CCl₄; 5—циклогексен; 6—гептан; 7—бензол. б: 1—пентан; 2—гексан, циклогексан, CCl₄; 3—гептан; 4—циклогексен; 5—бензол. Колонка 25×0,3 см, программирование температуры колонки от 150° до 250° со скоростью 10°/мин.

роксильными группами поверхности. Поэтому в данном случае введение ионов металла в силикагель сопровождается двойственным эффектом: уменьшает удерживание в результате создания мелких пор, недоступных молекулам бензола и циклогексана; увеличивает удерживание за счет дополнительных центров адсорбции.

Вклад каждого из эффектов в объем удерживания можно проиллюстрировать простым сопоставлением отношений объемов удерживания бензола и циклогексана к объему удерживания циклогексана для исследованных образцов:

контрольный силикагель — $V_g C_6 H_{10} / V_g C_6 H_{12} = 2,2$, $V_g C_6 H_6 / V_g C_6 H_{12} = 3,6$;
 силикагель, содержащий 8 % ZrO₂ — $V_g C_6 H_{10} / V_g C_6 H_{12} = 24$, $V_g C_6 H_6 / V_g C_6 H_{12} = 2800$;

силикагель КСК — $V_g C_6 H_{10} / V_g C_6 H_{12} = 2$, $V_g C_6 H_6 / V_g C_6 H_{12} = 3$.

Из этого следует, что относительные удерживаемые объемы циклогексана и бензола при введении ZrO₂ увеличились, тогда как абсолютные величины (см. табл. 3, 4) уменьшились. Селективность сорбента при этом увеличилась. Таким образом, несмотря на то, что в общем случае введение металлов на поверхность сорбентов в хроматографии нежелательно (они могут вызывать каталитическое разложение углеводородов или сильное уширение пиков на хроматограммах), в данном случае наблюдается положительное влияние ZrO₂ на хрома-

тографические свойства силикагеля. На рис. 3 приведены хроматограммы смеси использованных сорбатов на образцах крупно- и микропористого силикагелей. Сравнение двух хроматограмм указывает на принципиальную возможность использования микропористых силикагелей для анализа парафинов C_5-C_7 в смеси с циклическими и ароматическими углеводородами. При одинаковых условиях анализа на микропористом образце наблюдается лучшее разделение смеси, хотя следует отметить, что длительность опыта при этом увеличивается.

Таким образом, на примере микропористого силикагеля продемонстрировано влияние эффективного диаметра преобладающих пор на удерживаемые объемы веществ, различающихся размерами молекул и способностью к специфическому взаимодействию. Показана двойственная роль ионов Zr^{+4} , использованного для модифицирования силикагеля, проявляющаяся в понижении удерживания ряда веществ вследствие образования более мелкопористой структуры, то есть уменьшения количества доступных для адсорбции пор, а также в повышении удерживания молекул бензола и циклогексена за счет создания новых адсорбционных центров на поверхности силикагеля. Доказана возможность использования микропористых силикагелей для хроматографического анализа парафинов C_5-C_7 в смеси с циклическими и ароматическими углеводородами.

1. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография.— М.: Химия, 1977.—287 с.
2. Никитин Ю. С. Микропористые адсорбенты на основе кремнезема для газовой и жидкостной хроматографии молекул и полимеров: Автореф. дис. д-ра хим. наук.— М., 1975.—38 с.
3. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии.— М.: Химия, 1975.—200 с.
4. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях.— М.: Химия, 1975.—383 с.
5. *Modifikacja powierzchniowych właściwości zeli krzemionkowych pod kątem wykorzystania ich chromatografii gazowej* / A. Waksmundzki, R. Leboda, Z. Suprunowicz, A. Ksiezycki.— Chem. anal. (PRL), 1976, 21, N 6, s. 1323—1327.
6. *Leboda R., Sokolowski S. Modifikacja własności powierzchniowych zeli krzemionkowych pod kątem ich wykorzystania w chromatografii gazowej.*— Ibid., 1977, 22, N 1, s. 139—149.
7. *Leboda R., Sokolowski S. Investigations of the influence of chemical modification of adsorbents on their adsorption properties; Adsorption of cyclohexane and cyclohexene on silica gels.*— J. of Colloid and Interface Sci., 1977, 61, N 2, p. 365—374.
8. Модифицированные силикагели, их адсорбционные свойства и применение в газовой хроматографии / А. И. Брук, Д. А. Вяхирев, А. В. Киселев и др.— Нефтехимия, 1967, 7, № 1, с. 145—152.
9. *Cadogan D. F. Sawyer D. T. Gas-solid chromatography using various thermally activated and chemically modified silicas.*— Anal. Chem., 1970, 42, N 2, p. 190—195.
10. Синтез силикагелей с молекулярно-ситовыми свойствами / В. Л. Стружко, Л. А. Бондарь, В. М. Шамриков и др.— Адсорбция и адсорбенты, 1981, вып. 9, с. 32—34.
11. *McSellan A. L., Harsberger H. F. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surface.*— J. of Colloid and Interface Science, 1967, 23, N 3, p. 607—620.
12. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.— М.: Мир, 1976.—780 с.
13. Физико-химическое применение газовой хроматографии / А. В. Киселев, А. В. Иогансен, К. И. Сакодынский и др.— М.: Химия, 1973.—256 с.
14. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения.— М.: Химия, 1976.—214 с.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
АН УССР, Киев

Поступила 22.12.82