

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА  
ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ**

А.А. Федорова, Ж.В. Фаустова

Научный руководитель: к.х.н., Т.Н. Матвеева

Национально исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [zhv.xf@mail.ru](mailto:zhv.xf@mail.ru)

**EFFECT OF ACID-BASE PROPERTIES OF THE CARRIER ON THE PROPERTIES OF SORBENTS  
CONTAINING CHELATES**

A.A. Fedorova, Zh. V. Faustova

Scientific Supervisor: Ph.D., T. N. Matveeva

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [zhv.xf@mail.ru](mailto:zhv.xf@mail.ru)

***Abstract.** The main ways of development getaccountinfo chromatography associated with the development of methods for directed synthesis of adsorbents with a given set of structural-sorption properties and methods of modification of solid surfaces. Sorbents based on various substrates of SiO<sub>2</sub> were synthesized. The acid-base properties of sorbents with layers of metal acetylacetonates were investigated. Shows the effect of the acid-base properties of the substrate on the properties of the obtained sorbents.*

**Введение.** Основные пути развития газоадсорбционной хроматографии связаны с разработкой методов направленного синтеза адсорбентов с заданным набором структурно-сорбционных свойств, а также способов модифицирования твердых поверхностей. Первое направление реализуется в создании новых адсорбентов как органической, так и неорганической природы. Современные подходы к синтезу новых материалов позволяют регулировать структурные характеристики и получать адсорбенты с заданным набором свойств.

Второе направление связано с разработкой способов модифицирования сорбентов путем химического связывания или нанесения адсорбционных слоев на поверхность исходного носителя. При этом модифицирующая добавка должна вносить существенные изменения в сорбционные процессы и селективность хроматографических материалов.

При выборе носителей для создания модифицированных сорбентов большое значение оказывают не только структурные характеристики исходных материалов, но и химические свойства поверхности, в частности их кислотность или основность. Именно количество и тип активных центров влияют на устойчивость модифицирующего слоя, а также на процесс газохроматографического разделения.

**Экспериментальная часть.** Объектами исследования являлись сорбенты, модифицированные ацетилацетонатами Ni (II) и Cu (II). Для создания вышеуказанных хроматографических материалов использовали минеральные носители промышленного изготовления, а также носитель полученный в лаборатории химической экологии [1,2] (табл. 1).

Таблица 1

Минеральные носители, использованные для приготовления хелатсодержащих сорбентов

№ п/п	Твердый носитель	Свойства	
		pH	S <sub>уд.</sub> м <sup>2</sup> /г
1.	Хроматон N (фракция 0,100–0,125 мм, СЕМАРОL Praha, Czechoslovakia)	9–11	1
2.	Хроматон N-AW (фракция 0,100–0,125 мм, СЕМАРОL Praha, Czechoslovakia)	6–8	1
3.	Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> (фракция 0,125–0,160 мм, ЛХЭ ТГУ)	7–8	133
4.	Силипор 075 (фракция 0,125–0,160 мм, LACHEMA n.p. Brno, СЕМАРОL Praha - Czechoslovakia)	6–7	75
5.	Силохром С-120 (фракция 0,20–0,355 мм)	5–6	120

Синтез хелатов осуществляли по методике, описанной в работе [3]. Состав и строение хелатов подтверждали данными элементного анализа и ИК-спектроскопии, полученными в диапазоне от 400 см<sup>-1</sup> до 4000 см<sup>-1</sup>. Модифицирующую добавку наносили на поверхность носителя из раствора хлороформа путём постепенного испарения летучего растворителя.

Изучение влияния носителей на проявление кислотно-основных свойств хелатсодержащими хроматографическими сорбентами осуществляли методом pH-метрии. Измерение pH среды проводили на иономере ЭСЛ 43–07. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 10 мл бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного электрода высыпали 0,1 г образца. Суспензия непрерывно перемешивалась.

**Результаты.** Результаты измерения pH промышленных образцов Хроматонов, Силипора, Силохрома полностью совпадают с литературными данными (табл 1.). Поверхность Силипора 075 и Силохрома 120 имеет слабокислый характер с pH 6,7 и 5,7 соответственно. На поверхности Хроматона N преобладают основные центры, на что указывает pH = 10,4. Хроматон N-AW в промышленных условиях обработан кислотой, что привело к блокированию его основных центров и формированию поверхности нейтрального характера. Синтезированный на основе Хроматона N-AW силикагель имеет нейтральную поверхность с pH = 7,5. Отсутствие сильных кислых или основных центров на поверхности носителя позволяет оценить вклад модифицирующей добавки на характер активных центров полученных хелатсодержащих сорбентов. Согласно полученным кривым изменения pH ацетилацетонат Ni(II) имеет основной характер (pH = 9,4), а ацетилацетонат Cu(II) – практически нейтральный (pH = 7,3).

Нанесение Ni(AA)<sub>2</sub> и Cu(AA)<sub>2</sub> на поверхность Хроматона N не позволяет в полной мере компенсировать влияние сильных основных центров носителя. Хроматон N содержит значительную долю примесей (5–25%) оксидов щелочных и щелочноземельных металлов [4], которые в значительной мере определяют основной характер поверхности Хроматона N и хелатсодержащих сорбентов на его основе. Сильные кислотные центры не экранируются и на Силохроме 120. Не смотря на нанесение на его поверхность ацетилацетонатов основного и нейтрального характера, сорбенты на его основе остаются кислыми и имеют pH < 6.

В большей степени природа модифицирующей добавки проявляется на поверхности Силипора 075 и синтезированного на основе Хроматона N-AW силикагеля (рис. 1, 2).

Изменение pH среды обусловлено влиянием многих процессов, среди которых диссоциация, адсорбция-десорбция, смачивание, растворение, гидролиз. Данные воздействия растворителя на поверхность сорбентов с течением времени претерпевают изменения. В первый момент контакта с

образцом вода минимально влияет на энергетическое состояние поверхности. Изменение pH суспензии в момент контакта с растворителем обусловлено процессами взаимодействия молекул воды с поверхностью образца и типом её диссоциации в зависимости от того, какой вид апротонных центров преобладает на поверхности.

Для исследуемых образцов наблюдается различный ход кривых изменения pH в начальный момент времени. Сорбенты на основе Хроматона N имеют резкий подъём в области начального момента контакта образцов с водой, не зависимо от типа модифицирующей добавки. Это указывает на преобладание основных центров Льюиса на поверхности сорбентов. Для сорбентов на основе Силипора 075 и Силохрома 120 наблюдается подкисление среды, за исключением тех случаев, когда на поверхность нанесен ацетилацетонат никеля (II). Сорбенты с  $Ni(AA)_2$  показывают присущую им льюисовскую основность. Характер первоначального взаимодействия с водой образцов на основе Хроматона N-AW с синтезированным слоем силикагеля определяется природой хелата. Модифицирование ацетилацетонатами и никеля (II) и меди (II) приводит к возникновению на поверхности основных центров Льюиса ( $\Delta pH_{10} = 0,3; 2,3; 0,5$  для исходного носителя и модифицированного  $Ni(AA)_2$  и  $Cu(AA)_2$  соответственно).

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что в случае силикагеля, синтезированного на основе Хроматона N-AW, а также Силипора 075 в большей степени проявляется кислотно-основная природа модифицирующей добавки, а в случае Хроматона N, Силохрома 120 – природа носителя. Из представленных хелатов,  $Ni(AA)_2$  наиболее значимо изменяет кислотно-основный профиль поверхности сорбентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – V. 26, N 1. – P. 62–69.
2. Faustova Zh. V., Slizhov Yu. G., Effect of Solution pH on the Surface Morphology of Sol–Gel Derived Silica Gel// Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53, No. 3. – P. 287–291.
3. Behrsinga T., Bonda A., Deacon G., Cerium acetylacetonates – new aspects, including the lamellar clathrate  $[Ce(acac)_4] \cdot 10H_2O$ // Inorganica Chimica Acta. – 2003. – Vol. 352. – P. 229–237.
4. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.: Химия, 1972. – 320 с.

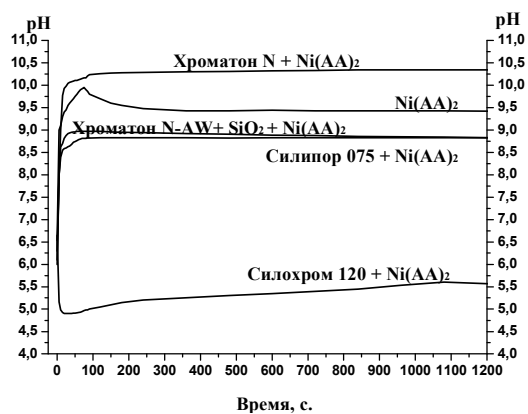


Рис. 1. Изменения pH водных суспензий во времени для сорбентов, модифицированных  $Ni(AA)_2$

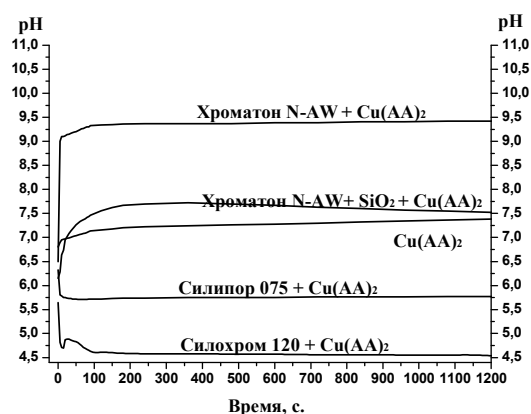


Рис. 2. Изменения pH водных суспензий во времени для сорбентов, модифицированных  $Cu(AA)_2$