

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3-4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 541.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ
НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА КРЕМНИЯ

Л. Ю. КАБАЛЯН, М. Е. ЗУРНАЧЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН,
Д. С. ГАЙБАКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 IX 1998

Исследовано влияние химической и стимулированной лазером и γ -облучением модификации на адсорбционные свойства оксида кремния. Показано, что предварительное лазерное облучение приводит к увеличению адсорбционной активности образца. Установлено, что при непосредственном облучении системы адсорбент-адсорбат наблюдается дополнительная хемосорбция.

Модифицированные образцы силикагелевых пластин марок "Silufol", "Merck" и "Армсорб" применялись в тонкослойной хроматографии (ТСХ) для разделения ионов редких элементов, а именно, ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- . Показано, что модифицированные образцы можно применять в ТСХ для эффективного разделения указанных ионов.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 7.

Известна возможность модификации кремнезема за счет поверхности функциональных групп. В результате химического и радиационного модифицирования поверхности удалось создать новые адсорбенты, катализаторы, обладающие высокой селективностью, активные наполнители полимеров, представляющие большую практическую значимость [1]. В последние годы интерес к модифицированным кремнеземам, в особенности к активированным матрицам на основе функциональных органокремнеземов, еще более возрос в связи с благоприятными перспективами их использования в хроматографии независимо от ее типа. Очень важным является выяснение роли различных поверхностных групп в хемосорбции и химических реакциях. Одной из наиболее перспективных реакций химического модифицирования оксидов,

в частности кремнезема, является реакция поверхностных гидроксильных групп с хлор- и аминоксодержащими веществами [2, 3].

Ранее нами было исследовано влияние лазерного и γ -облучения на поверхностные свойства оксида кремния [4, 5] и показано, что облучение приводит к существенному изменению адсорбционных свойств в результате качественного и количественного изменения поверхностных реакционноспособных групп.

Целью данной работы является исследование влияния химической и стимулированной лазером и γ -облучением химической модификации на адсорбционные и хроматографические свойства оксида кремния.

Экспериментальная часть

Методика исследования. В качестве модификаторов использовали триэтиламин, диэтиламин, хлористые сульфурил и тионил, аммиак, а в качестве адсорбента – аэросил (марки А-175с с удельной поверхностью $160 \text{ м}^2/\text{г}$) и готовые пластины марок "Silufol", "Merck" и "Армсорб". Использовались также подвижные фазы (ПФ), которые не способствуют разделению ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и VO_3^- на указанных немодифицированных пластинах, а именно, растворы соляной кислоты, а также гидроксида аммония с пропанолом различных соотношений. Адсорбционные и десорбционные характеристики изучали весовым методом на адсорбционно-вакуумной установке Макбена и методом ИКС. ИК спектры образцов снимались на спектрометре "UR-20". Использовался Со-60 в качестве источника γ -облучения мощностью 150 Гр , со скоростью облучения $0,5 \text{ Гр/с}$. В качестве источника лазерного облучения использовался импульсный рубиновый лазер "Арзни-210" с частотой повторения импульсов 2 Гц , $\lambda=694,3 \text{ нм}$, длительность импульса $\approx 10^{-9} \text{ с}$, мощность – 10 МВт .

Перед экспериментом аэросил обрабатывали в специальных ампулах в вакууме при 773 К , давлении 10^{-3} Торр в течение 3 ч . Далее при той же температуре в среде O_2 также в течение 3 ч производился отжиг примесей, затем при той же температуре и давлении оксид оставлялся в системе на 1 ч , после чего его насыщали водяными парами при 298 К в течение 18 ч .

Хроматографическое разделение ионов редких элементов проводилось по следующей методике. С помощью микрошприца на пластинку размером $10(14 \text{ см}$ на расстоянии $1,0 \text{ см}$ от ее края наносили стандартные растворы, содержащие $1-2 \text{ мкг}$ изучаемых элементов. Пластинку погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии $0,5 \text{ см}$. Камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекались из камеры, высушивались при

комнатной температуре и проявлялись хроматограммы, опрыскивая слои с помощью пульверизатора насыщенным раствором хлорида олова (II), раствором конц. соляной кислоты, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония или калия. При этом зоны исследуемых элементов окрашивались в следующие цвета: Re – в оранжевый, Mo – в розовый, V – в желтый, W – в зеленый.

Изучались адсорбционные и десорбционные характеристики хлористых сульфурила и тионила, а также триэтиламина на контрольных и модифицированных оксидах кремния.

Полученные результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны изотермы адсорбции и десорбции паров SO_2Cl_2 на контрольных и предварительно облученных аэросилах. Предварительное облучение приводит к увеличению адсорбции SO_2Cl_2 по сравнению с контрольным образцом. Это может быть связано с тем, что предварительное облучение приводит к увеличению числа поверхностных активных центров (гидроксильных групп) [4]. При адсорбции хлористого сульфурила на аэросиле протекает следующая реакция [6]:

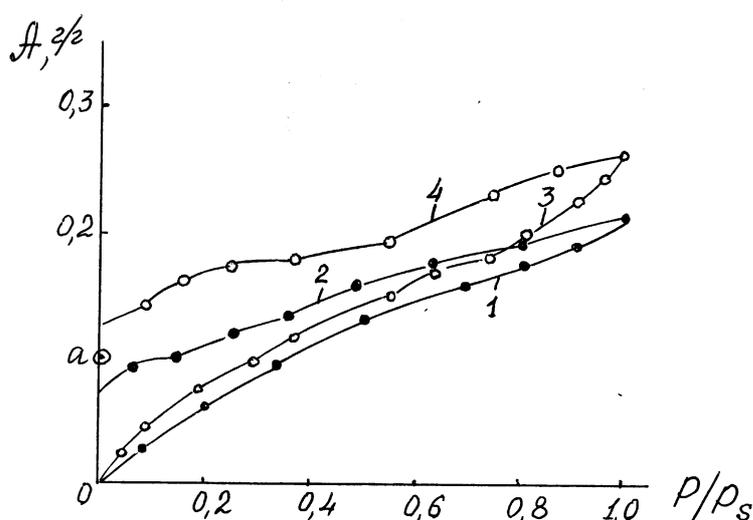


Рис.1. Изотермы адсорбции (A) и десорбции SO_2Cl_2 на контрольном (1,3) и облученном (доза 125 *имп*) (2,4) аэросилах. Точка "а" соответствует оставшемуся SO_2Cl_2 после десорбции с образца, облученного в адсорбированном состоянии.

Весовым методом установлено, что при десорбции в условиях 293 К и остаточного давления $<10^{-3}$ *Torr* на контрольном образце остается около 73 *мг/г* SOCl_2 . Аналогичная картина получена и с хлористым тионом (SO_2Cl_2).

Результаты ИК спектроскопических исследований образцов, полученных после адсорбции и десорбции SO_2Cl_2 с поверхности предельно гидратированного SiO_2 , представлены на рис.2. После адсорбции SO_2Cl_2 на этом образце при $p/p_s=0,2$ наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3750 см^{-1} , что можно объяснить протеканием реакции (1). Полоса поглощения валентных колебаний связи Si-Cl не была зафиксирована вследствие наличия интенсивных полос поглощения оксида кремния в этой же области спектра ($600-700 \text{ см}^{-1}$). Замещение поверхностных OH-групп атомами хлора сильно влияет на адсорбцию аммиака на оксиде кремния. Адсорбция NH_3 на хлорированном SiO_2 сопровождается реакцией с поверхностными атомами хлора, в результате чего Cl заменяется на NH_2 -группу. Эта аминная группа дальше реагирует с выделившимся хлористым водородом [6].

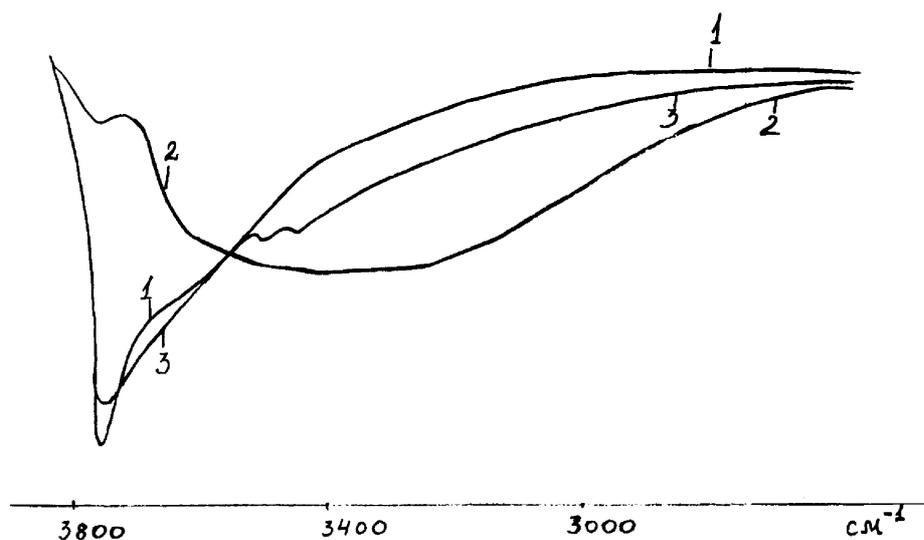


Рис.2. ИК спектры SO_2Cl_2 на аэросиле; 1 – исходный аэросил (вакуумная обработка 3 ч при 473 К и 10^{-3} Торр); 2 – после адсорбции SO_2Cl_2 ($p/p_s=0,2$) и десорбции при 473 К и 10^{-3} Торр ; 3 – после адсорбции NH_3 и десорбции при 473 К и 10^{-3} Торр .

После вакуумирования при 473 К на спектре остаются только полосы поглощения аминогруппы ($3520, 3445 \text{ см}^{-1}$). Эти данные подтверждают, что на поверхности SiO_2 фиксируются аминные группы.

Опыты показали, что триэтиламин (ТЭА) слабо взаимодействует с поверхностью аэросила. С увеличением парциального давления ТЭА наблюдается закономерное уменьшение интенсивности полосы поглощения OH-групп, взамен усиливается поглощение полос $2860, 2950$ и 2980 см^{-1} , характеристичных для C-H. При откачке системы при комнатной температуре восстанавливается начальное состояние, что указывает на то, что взаимодействие ТЭА с поверхностными OH-группами слабое. По всей

вероятности, оно имеет равновесную природу. Однако, когда облучается образец, содержащий предварительно адсорбированный ТЭА, видно, что после откачки системы при 473 К (остаточное давление $< 10^{-3}$ Торр) в ИК спектре остаются полосы характерного поглощения С-Н группы. Это объясняется тем, что ТЭА, вероятно, химически связывается с поверхностью. Интересно отметить, что этот эффект отсутствует, когда ТЭА адсорбируется на предварительно облученной поверхности.

Изучалась возможность нанесения атома хлора на поверхность с использованием хлора. Хлорирование поверхности проводилось с образцами, предварительно обработанными метанолом. Это привело к тому, что сначала часть поверхностных ОН групп заменялась на метоксильную группу. На ИК спектрах, снятых после обработки образца при 673 К и давлении 10^{-3} Торр, имеются характерные для С-Н группы полосы поглощения (2858, 2959 и 3000 см^{-1}). В данном случае Cl_2 легко реагирует с метильной группой на свету, что доказано двумя независимыми экспериментами.

1. С обработанной хлором поверхностью реагирует NH_3 с образованием групп NH_2 на поверхности (характерное поглощение в областях 3445 и 3520 см^{-1}).

2. Весовым методом. Установлено, что масса 1 г обработанного аэроила увеличивается на 20 мг.

Вторая часть данного сообщения посвящена изучению сорбционных свойств модифицированных химическим путем и облучением образцов готовых пластинок "Армсорб", "Silufol" и "Merck", которые изготовлены на основе аэросила.

Для решения поставленной задачи использовался метод ТСХ, а в качестве объектов исследования – возможность разделения ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и VO_3^- при тех же условиях, при которых они практически не разделяются на немодифицированных образцах. Принято, что эффективность разделения определяется соответствующим значением R_f . Оно измеряется линейкой, поэтому точность его определения можно принять (0,05 см).

Детально исследовано поведение каждого из трех указанных марок пластинок, модифицированных вышеописанным методом.

Пластинка "Армсорб". 1. Обработка ТЭА. Наилучшие результаты получены при использовании 6 N раствора соляной кислоты. В этом случае получен следующий ряд значений R_f : $\text{Re} > \text{Mo} > \text{V} > \text{W}$. Следует отметить, что когда пластинка не модифицирована в присутствии 6 N раствора соляной кислоты, практически отсутствует разделение этих элементов.

2. Обработка SO_2Cl_2 и SOCl_2 . Значение R_f MoO_4^{2-} и VO_3^- резко уменьшается. Когда пластинка не модифицирована, ионы остаются на линии старта.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Зависимость R_f ионов от химической модификации поверхности адсорбента "Армсорб"

ПФ, модификаторы	R _f			
	ReO ₄ ⁻	MoO ₄ ²⁻	WO ₄ ²⁻	VO ₃ ⁻
ПФ 1(10 ⁻⁴ HCl)				
Контр.	0,87	1	0–0,06	0
обработанный				
SOCl ₂	0,98	0–0,1	0–0,1	0
SO ₂ Cl ₂	0,9	0,3–0,46	0,08–0,21	0
ТЭА	0,98	0,81	0,23–0,41	0
SOCl ₂ +NH ₃	0,9	0,72	0,07	0,23
SO ₂ Cl ₂ +NH ₃	0,78	0–0,23	0	0
ПФ 7.5 N NH ₄ CH:С ₃ Н ₇ ОН (1:9)				
Контр.	0,92	0,25–0,9	0	0
обработанный				
SO ₂ Cl ₂ +NH ₃	0,75	0	0	0
SO ₂ Cl ₂	0,86	0	0	0
ТЭА	0,96	0,1	0	0
ДЭА	0,99	0,16	0	0

Платинка "Merck". Те же опыты повторились и в этом случае. Лучшие результаты получились, когда поверхность модифицирована SO₂Cl₂ и ТЭА, но ПФ является 6 N соляная кислота.

Такое положительное влияние кислотности среды может быть обусловлено амфотерностью Мо и V. В сильно кислой среде Мо (VI) образует хлоридные анионные комплексы, которые плохо поглощаются на силикагеле. Однако при обработке поверхности SOCl₂ (а также SO₂Cl₂) кислотный характер поверхности увеличивается, вследствие чего сорбция молибдена (VI) увеличивается, а R_f в некоторой степени уменьшается.

Пластика "Silufol". В этом случае использовались следующие ПФ: а) 1(10⁻² N HCl: б) 0,25 N HCl+*n*-C₃H₇ОН(1:9); в) 1 N NH₄ОН+ *n*-C₃H₇ОН(1:9) и г) 7,5 N NH₄ОН+ *n*-C₃H₇ОН(1:9). Во всех случаях VO₃⁻ и WO₄²⁻ оставались на линии старта. В солянокислой среде оказалось возможным разделение тройных систем: Re+Mo+V или Re+Mo+W, если адсорбент модифицирован SOCl₂, SO₂Cl₂ или ТЭА.

Таблица 2

Зависимость R_f ионов от химической модификации поверхности адсорбента "Merck". ПФ 6 НС

Модификаторы	R_f			
	ReO_4^-	MoO_4^{2-}	VO_3^-	WO_4^{2-}
Контрольная	0,91	0,86	0,08–0,25	0
SO_2Cl_2	0,81	0,63	0,34	0
ТЭА	0,92	0,72	0,18	0

Пластинка "Армсорб" и "Merck", обработанные γ -облучением. В табл.3 приведены лучшие с практической точки зрения результаты.

Таблица 3

Зависимость R_f от природы ПФ

ПФ	R_f								Сорбент
	ReO_4^-		MoO_4^{2-}		VO_3^-		WO_4^{2-}		
	γ обл.	Контр.							
10% $NH_4OH + n - C_3H_7OH$ (1:3)	0,85	0,9	0,55	0,2	0	0	0,4–0,5	0,15	Армсорб
6 N HCl	0,90	0,91	0,7	0,86	0,25	0,18	0	0	Merck

Пластинка "Merck", модифицированная способом $SO_2Cl_2 + \gamma$ -облучение. Если учесть, что указанные ионы практически не разделяются на немодифицированной пластинке, то, судя по данным, приведенным в табл.4, можно прийти к заключению, что модифицирование приводит к некоторым существенным результатам.

Таблица 4

Слой сорбента "Merck", модифицированные $SO_2Cl_2 + \gamma$ -облучение

ПФ	R_f							
	ReO_4^-		MoO_4^{2-}		VO_3^-		WO_4^{2-}	
	$SO_2Cl_2 + \gamma$	Контр.						
10^{-4} N HCl	0,7	0,9	0,3	0,85	0	0	0	0
H_2O (дист.)	0,65	0,9	0,6	0,85	0,6	0,75	0,4	0,85
$NH_4OH + C_2H_5OH$	0,95	0,9	0,75	0,8	0,15	0	0,8	0,7

Таким образом, можно заключить, что, кроме использования химического способа, модифицирование поверхностных свойств силикагеля можно осуществлять малой дозой радиации, а также сочетанием химического способа с радиацией. Это дает возможность найти те условия, которые представят возможность с использованием одного и того же

сорбента решать различные задачи, связанные с его применением и, в частности, в ТСХ.

**ՏԱՐԲԵՐ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ՍՈՂԻՖԻԿԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻՂԻ ԱՂՍՈՐԲՅՈՒՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Լ. Յու. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Մ. Ե. ԶՈՒՐՆԱԶՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ,

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քիմիական, լազերային և γ -ճառագայթման ազդեցությունը սիլիցիումի դիօքսիդի ադսորբցիոն և քրոմատոգրաֆիական հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ նախնական ճառագայթումը բերում է նմուշների ադսորբցիոն ակտիվության մեծացման: Հաստատված է, որ ադսորբենտ-ադսորբատ համակարգի նախնական ճառագայթման ժամանակ նկատվում է լրացուցիչ խեմոսորբցիա:

Միլիկազեի "Silfol", "Merck", "Արմսորբ" թիթեղները, կիրառվել են նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայում հազվագյուտ էլեմենտների ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- իոնների բաժանման համար: Ցույց է տրված, որ մոդիֆիկացված թիթեղները կարելի է օգտագործել ՆՇԲ-ում նշված իոնների էֆեկտիվ բաժանման համար:

**STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT MODES
OF MODIFICATION ON ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA**

L. You. KABALYAN, M. E. ZOURNADJYAN, R. H. CHALTYKYAN,

D. S. GAIBAKYAN and N. M. BEYLERYAN

The influence of chemical modification stimulated by laser and gamma irradiation on the adsorptive properties of silica has been studied. It has been shown that preliminary irradiation brings about an increase of adsorption activity of studied samples.

The direct irradiation of adsorbent – adsorbate system results in an additional chemisorption.

Modified samples of silica ("Silufol", Merck" and "Armsorb"), have been used in thin layer chromatography for separation of some rare elements ions, namely: ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} and VO_3^- . It has been established that when modified silica is being used the efficiency of the above mentioned ions separation by TLC method becomes higher.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тертых В.А., Белякова Л.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1989, №3, с. 395.
- [2] Давыдов В.Я., Журавлев Л.Т., Кисилев А.В. // Журнал физической химии, 1964, т. 38, №8, с. 2047.
- [3] Чуйко А.А., Тертых В.А., Чуйко Е.А., Неймари И.Е. // ДАН СССР, 1969, т. 186, №10, с. 386.
- [4] Чалтыкян Р.О., Зурначян М.Е., Бейлерян Н.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1987, т. 16, №22, с. 101.
- [5] Баклачев Э.А., Бейлерян Н.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1985, №3 (160), с. 153.
- [6] Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, с. 307.
- [8] Чалтыкян Р.О., Зурначян М.Е., Бейлерян Н.М. О взаимодействии лазерного излучения с твердыми поверхностями. Ереван, ЕГУ, препринт., ДСП, 1985, с. 1.