

КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТОМ ЕВРОПИЯ

© Ж. В. Фаустова, В. В. Хасанов, Ю. Г. Слизов, Е. А. Пахнута

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 г. Томск, пр. Ленина, д. 36
E-mail: zhv.xf@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 мая 2023 г.
После доработки 26 октября 2023 г.
Принята к публикации 24 ноября 2023 г.

Изучены сорбционные свойства капиллярных хроматографических колонок с мезопористым слоем SiO_2 , модифицированным бензоилацетонатом европия 1–5 мас%. Методом термического анализа определена температура устойчивости бензоилацетоната европия 268°C. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показано, что модифицирование поверхности мезопористого слоя SiO_2 приводит к незначительному снижению площади удельной поверхности от 256 до 201 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Газохроматографическим методом установлено, что при увеличении количества модификатора более 4 мас% адсорбционная способность колонок снижается. Нанесение комплексов бензоилацетоната европия приводит к увеличению полярности полученных образцов, при этом наибольшие значения характерны для органических соединений, склонных к донорно-акцепторным и протонно-акцепторным взаимодействиям. На капиллярных колонках с мезопористым слоем SiO_2 , модифицированным 2 мас% бензоилацетоната европия, достигнуто селективное разделение алифатических спиртов, ароматических углеводов, а также изомерных лактидов: мезо-, D- и L-форм, что может быть использовано для газохроматографического контроля содержания лактидов в аналитических объектах.

Ключевые слова: бензоилацетонат европия; мезопористый диоксид кремния; капиллярные колонки; газовая хроматография

DOI: 10.31857/S0044461823050055; EDN: RMSPEE

Одной из задач развития аналитических методов, основанных на селективной сорбции, является совершенствование сорбционных материалов. В практике газовой хроматографии широко применяются материалы на основе мезопористого диоксида кремния. Успешное использование SiO_2 обусловлено термостойкостью, химической инертностью, а также возможностью создания на его основе материалов с определенными текстурными характеристиками, которые регулируются условиями синтеза этих материалов. Увеличение селективности сорбентов на основе диоксида кремния можно достичь модифицированием их поверхности.

Перспективными модификаторами являются хелатные β -дикарбонильные комплексы редкоземельных элементов. Способность таких соединений принимать дополнительные донорные молекулы во внешнюю координационную сферу лантаноида обе-

спечивает селективное комплексообразование при разделении органических соединений [1–3].

Цель работы — изучение сорбционных свойств мезопористого слоя SiO_2 , модифицированного бензоилацетонатом европия.

Экспериментальная часть

Колонки получали на основе кварцевых капилляров, покрытых алюминием длиной 5 м и диаметром 0.21 мм (капилляр из необработанного плавленого кварца, покрытый алюминием, 5 м × 0.21 мм, Agilent Technologies).

На внутренней поверхности капилляра золь-гель методом синтезировали слой мезопористого диоксида кремния. Для приготовления золя использовали тетраэтоксисилан (ос.ч., АО «ЭККОС-1»), цетилтриметиламмоний бромид (≥ 99 мас%, AMRESCO), HCl

(х.ч., АО «ЭКОС-1»), спирт этиловый (96.32 мас%, ООО «Ардымский спиртзавод»), бидистиллированную воду. Бидистиллят получали с помощью системы очистки воды Sartorius arium Pro UV (Sartorius Corporate). Компоненты использовали в следующем мольном соотношении: 1.0 тетраэтоксисилан:0.16 цетилтриметиламмоний бромид:0.1 HCl:5.4 H₂O:20.0 C₂H₅OH [4]. Золя на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра наносили динамическим методом спустя 24 ч от начала смешивания компонентов золя. Сущность динамического метода заключается в продавливании через колонку раствора золя под действием повышенного давления инертного газа (0.02 МПа). При этом на стенке капилляра остается слой золя. При продувании капилляра инертным газом растворитель испаряется и покидает колонку через газовую фазу. На стенке капилляра остается тонкий слой неподвижной фазы. Далее колонку прогревали при постоянной продувке гелием (ос.ч. марка «6.0» 99.9999%, ООО «АльфаГаз») в режиме программирования температуры от 26 до 350°C со скоростью нагрева 1.5 град·мин⁻¹ и выдерживали при 350°C в течение 4 ч для удаления цетилтриметиламмоний бромида и образования пористого слоя. Затем полученный слой мезопористого SiO₂ модифицировали бензоилацетонатом европия, который наносили динамическим методом из раствора хлористого метилена (х.ч., ООО «Химпром-М»).

Для изучения текстурных характеристик SiO₂ на внутренней поверхности капилляра колонку нарезали на отрезки длиной по 5–8 см и проводили исследование методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на газоадсорбционном анализаторе Tristar 2030 (Micromeritics). Удельную площадь поверхности мезопористого слоя SiO₂ рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера, объем и размер пор определяли по данным десорбционной ветви изотермы методом Баррета–Джойнера–Халенды.* Образцы предварительно подвергали дегазации в вакууме при 423 К в течение 2 ч.

Толщину исходного мезопористого слоя SiO₂ и SiO₂, модифицированного бензоилацетонатом европия, определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 (Hitachi).

Термическая устойчивость бензоилацетоната европия исследована на термоанализаторе Netzsch STA 449C (Netzsch), сопряженном с квадрупольным

масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos (Netzsch), в интервале температур 25–1000°C в инертной атмосфере аргона (ос.ч. марка «6.0» 99.9999%, ООО «АльфаГаз»).

Газохроматографические исследования проводили на газовом хроматографе МАЭСТРО (7820) (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором, газом-носителем являлся гелий (ос.ч. марка «6.0» 99.9999%, ООО «АльфаГаз»).

В качестве образцов адсорбатов были выбраны соединения, способные к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий: бензол (х.ч., ООО «ХромЛаб») — π–π-взаимодействие, алканы (х.ч., АО «ЭКОС-1») — дисперсионные взаимодействия, бутанон-2 (х.ч., ООО «ХромЛаб») — донорно-акцепторные взаимодействия с донорами электронов, нитропропан (х.ч., ООО «ХромЛаб») — донорно-акцепторные взаимодействия с акцепторами электронов, этанол (х.ч., ООО «ХромЛаб») — образование водородных связей, пиридин (х.ч., ООО «ХромЛаб») — проявление сильной водородной связи с акцепторами электронов. При малых объемах пробы, вводимой в колонку, удельные объемы удерживания (V_{g1} , см³·г⁻¹), определенные при разных температурах, отнесенные к единице поверхности адсорбента, представляют собой константы Генри адсорбции ($K_{1,C}$, см³·м⁻²). Изменения стандартной дифференциальной мольной энтропии ($\Delta\bar{S}_{1,C}^{\circ}$) и дифференциальной мольной теплоты адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) рассчитывали исходя из линейной зависимости

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,C}^{\circ}}{R} + 1, \quad (1)$$

где $\bar{q}_{dif,1} = -\Delta U$ — дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\circ}$ — изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии адсорбции, R — коэффициент корреляции.

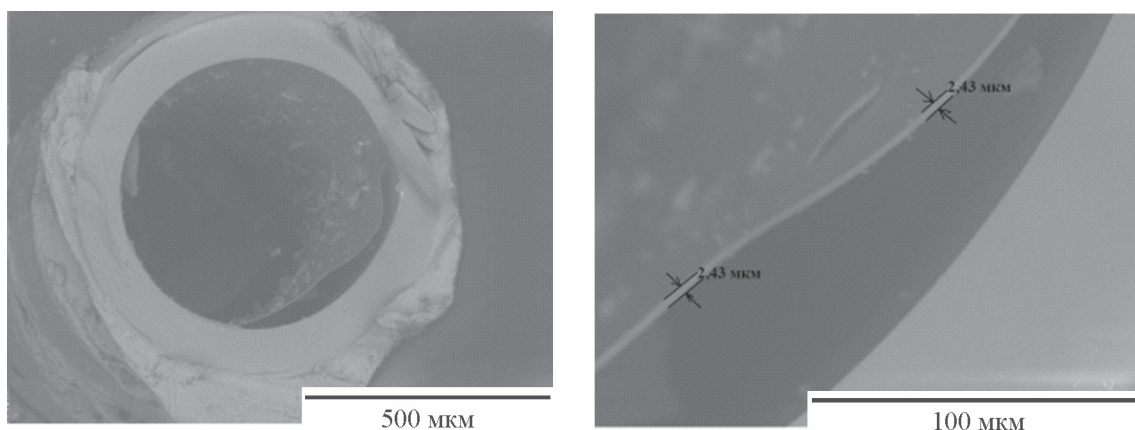
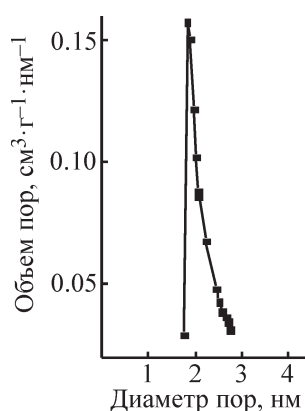
Для всех тестовых соединений погрешность определения V_{g1} не превышала 2%, $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\circ}$ — ±2 кДж·моль⁻¹ и ±5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно.

Обсуждение результатов

По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что толщина синтезированного слоя диоксида кремния составляет 2.43–2.70 мкм по всей длине колонки (рис. 1).

По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная площадь поверхности пористого слоя SiO₂ капиллярной колонки составляет 256 м²·г⁻¹, средний размер пор — 2.2 нм (рис. 2).

* Баннов А. Г., Попов М. В. Инструментальные методы анализа: термический анализ и низкотемпературная адсорбция азота. Учеб. пособие. Новосибирск. Изд-во Новосиб. гос. техн. ун-та, 2019. С. 37–39.

Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза капиллярной колонки с пористым слоем SiO₂.Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для SiO₂, синтезированного на внутренней поверхности капиллярной колонки.

Нанесение комплексов бензоилацетоната европия способствует формированию новых центров адсорбции поверхности мезопористого слоя, при этом существенно не изменяются морфология поверхности и структура пор [5]. После модифицирования колонки наблюдали незначительное уменьшение удельной

площади поверхности и объема пор, размер пор не изменился. Также для модифицированных колонок наблюдается увеличение значений энергетической константы уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера, которая характеризует силу взаимодействия сорбата с поверхностью полученных сорбентов (табл. 1).

Для определения эффективности полученных хроматографических колонок со слоем SiO₂ и SiO₂, модифицированного 2 мас% бензоилацетоната европия, были построены кривые Ван-Деемтера (рис. 3). При малых скоростях газа-носителя (15–22 см·с⁻¹) значения высоты эквивалентной теоретической тарелки уменьшаются с ростом скорости потока газа-носителя, и эффективность колонки увеличивается. Преобладающую роль в размывании хроматографической полосы играет молекулярная диффузия в газовой фазе. Работа в области малых скоростей газа-носителя нецелесообразна, даже незначительные изменения скорости потока газа-носителя приводят к изменению эффективности колонки. Кроме того, при низких скоростях газа-носителя хроматографический анализ протекает слишком медленно.

Таблица 1

Текстурные характеристики капиллярных колонок на основе SiO₂, модифицированного бензоилацетонатом европия

Содержание бензоилацетоната европия, мас%	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Средний размер пор, нм	Константа С уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера	Емкость монослоя, ммоль·г ⁻¹
0	256	0.08	2.2	38	2.63
1	245	0.08	2.2	48	2.52
2	238	0.07	2.3	69	2.31
4	224	0.06	2.2	66	2.13
5	201	0.04	2.3	52	2.05

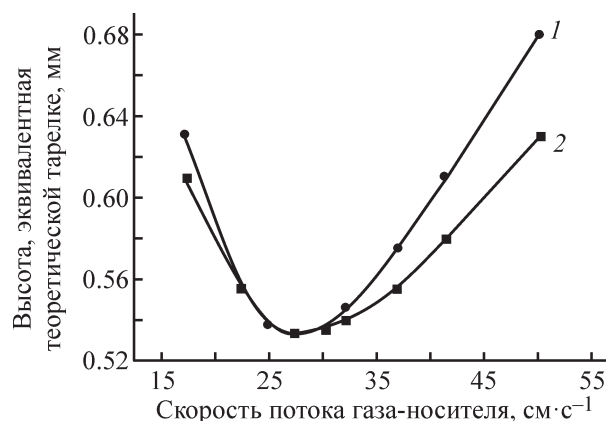


Рис. 3. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки от скорости потока газа-носителя на капиллярных колонках со слоем SiO₂ (1) и SiO₂, модифицированного 2 мас% бензоилацетоната европия (2); T = 100°C, газ-носитель — гелий.

В области средних скоростей потока газа-носителя преобладающую роль в размывании хроматографической полосы играет вихревая диффузия. Значения высоты эквивалентной теоретической тарелки минимальные и практически не зависят от скорости потока газа-носителя. При значениях 25–30 см·с⁻¹ достигается максимальная эффективность колонки.

При скоростях потока газа-носителя больше 33 см·с⁻¹ эффективность колонки ухудшается. Основной вклад вносит диффузия массообмена. Процесс размывания хроматографической полосы определяется кинетикой перехода вещества на границе раздела фаз [6].

При модифицировании SiO₂ комплексами бензоилацетоната европия наблюдали увеличение диффе-

ренциальных мольных теплот адсорбции и уменьшение энтропии адсорбции молекул сорбатов по сравнению с их теплотой и энтропией адсорбции на исходном сорбенте с немодифицированным мезопористым слоем SiO₂ (табл. 2).

Небольшое количество модификатора (~2 мас% бензоилацетоната европия) вносит определенный вклад в удерживание адсорбатов, при этом комплексы бензоилацетоната европия не перекрывают мезопоры SiO₂. Увеличение количества бензоилацетоната европия от 2 до 5 мас% приводит к уменьшению адсорбционной способности полученных материалов. При увеличении количества бензоилацетоната европия до 5 мас% значения дифференциальных мольных теплот адсорбции в большинстве случаев уменьшаются. Это связано с ассоциацией комплексов модификатора

Таблица 2

Термодинамические характеристики адсорбции капиллярных колонок на основе SiO₂, модифицированного бензоилацетонатом европия

Адсорбат	Дифференциальная мольная теплота адсорбции, кДж·моль ⁻¹					Изменения стандартной дифференциальной мольной энтропии адсорбции, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				
	содержание бензоилацетоната европия, мас%									
	0	1	2	4	5	0	1	2	4	5
н-Гексан	24 ± 1	25 ± 1	32 ± 1	33 ± 1	34 ± 1	72 ± 3	77 ± 5	112 ± 5	115 ± 5	118 ± 5
н-Гептан	29 ± 1	31 ± 1	34 ± 1	34 ± 1	32 ± 1	81 ± 2	104 ± 3	114 ± 3	115 ± 3	109 ± 3
н-Нонан	46 ± 1	50 ± 2	52 ± 2	48 ± 1	46 ± 1	116 ± 3	149 ± 3	151 ± 3	147 ± 3	136 ± 3
н-Декан	55 ± 2	56 ± 2	57 ± 2	54 ± 2	53 ± 2	134 ± 3	155 ± 4	159 ± 4	151 ± 3	147 ± 3
Бензол	25 ± 1	28 ± 1	32 ± 1	30 ± 1	26 ± 1	74 ± 3	82 ± 4	110 ± 4	107 ± 4	96 ± 4
Этанол	22 ± 1	23 ± 1	26 ± 1	28 ± 1	26 ± 1	65 ± 3	78 ± 4	98 ± 4	103 ± 5	100 ± 5
Бутанон-2	28 ± 1	28 ± 1	31 ± 1	30 ± 1	28 ± 1	80 ± 3	96 ± 5	116 ± 5	110 ± 5	108 ± 5
Нитропропан-1	33 ± 1	33 ± 1	35 ± 1	35 ± 1	34 ± 1	89 ± 4	98 ± 5	114 ± 5	112 ± 5	110 ± 5
Пиридин	42 ± 2	41 ± 2	43 ± 2	41 ± 2	40 ± 2	108 ± 4	124 ± 5	129 ± 4	126 ± 5	122 ± 5

Таблица 3

Индексы удерживания Ковача и факторы полярности Роршнайдера на капиллярных колонках с мезопористым слоем SiO₂, 100°C

Тестовое соединение	SiO ₂		SiO ₂ + 2 мас% бензоилацетоната европия	
	индексы удерживания Ковача	константы Роршнайдера	индексы удерживания Ковача	константы Роршнайдера
Бензол (x)	622	0.01	650	0.10
Этанол (y)	659	2.75	664	2.80
Бутанон-2 (z)	650	1.19	670	1.39
Нитропропан (u)	758	3.01	778	3.21
Пиридин (s)	855	1.60	888	1.93
Σ(x,y,z,u,s)		8.28		9.34

между собой, что приводит к уменьшению их адсорбционных способностей к молекулам адсорбатов и увеличению геометрической однородности поверхности сорбента.

Значения индексов Ковача и факторов полярности Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) для SiO₂, модифицированного бензоилацетонатом европия, возрастают для всех тестовых соединений, наиболее существенно в случае молекул адсорбатов, склонных к донорно-акцепторным и протонно-акцепторным взаимодействиям (табл. 3).

На капиллярных колонках с мезопористым слоем SiO₂, модифицированным бензоилацетонатом европия, достигнуто успешное разделение легких предельных и непредельных углеводородов C₁–C₄ (рис. 4), алифатических спиртов, преимущественно

за счет образования водородных связей с молекулами модификатора (рис. 5, а) и ароматических углеводов (рис. 5, б).

В медицине широко применяется биоразлагаемый полимер полилактид, который получают путем полимеризации лактида [7, 8]. Мономер лактид имеет три изомерные формы: мезо-, D- и L-лактид. Значительное количество мезо-лактида в мономере приводит к уменьшению степени кристалличности полимерного материала, поэтому необходим аналитический контроль содержания мезо-формы мономера лактида. На капиллярных колонках с мезопористым слоем SiO₂, модифицированным 2 мас% бензоилацетоната европия, удалось разделить мезолактид и D-, L-формы лактида (рис. 6).

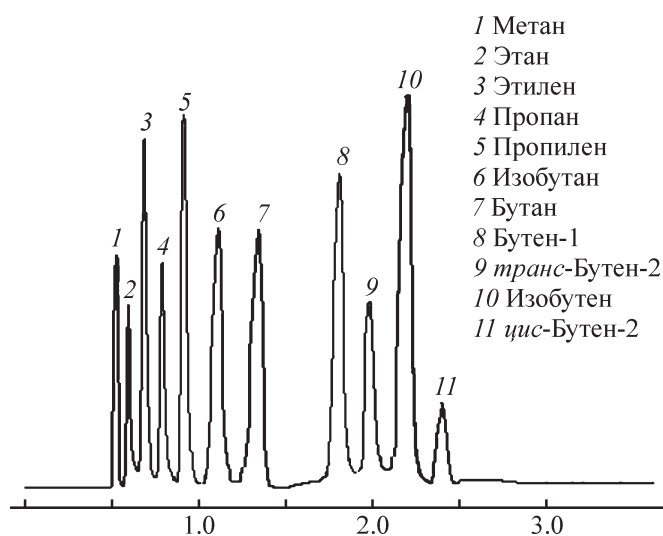


Рис. 4. Хроматограмма смеси углеводородов C₁–C₄, полученная на капиллярной колонке с мезопористым слоем SiO₂; длина колонки 5 м, диаметр 0.21 мм; *t* = 40°C; газ-носитель — гелий; пламенно-ионизационный детектор.

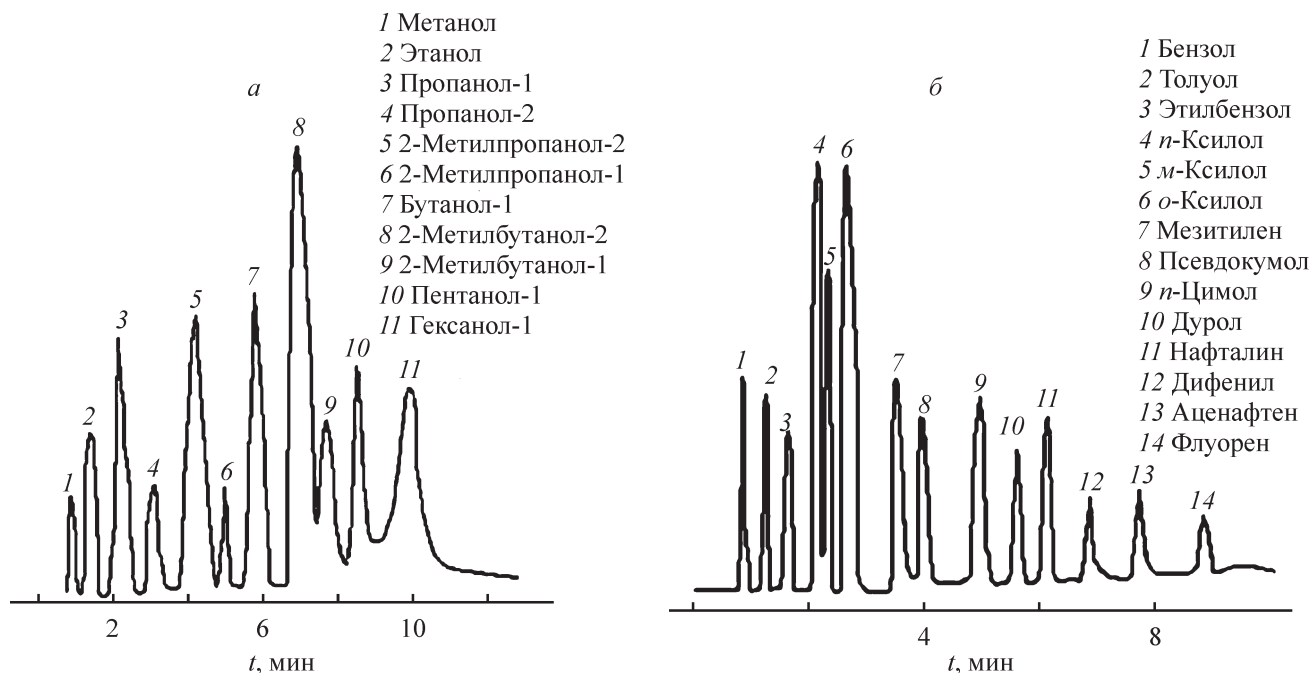


Рис. 5. Хроматограммы смеси спиртов (а) и ароматических углеводородов (б), полученные на колонке с мезопористым слоем $\text{SiO}_2 + 2\%$ бензоилацетоната европия; длина колонки 5 м, диаметр 0.21 мм; режим программирования температуры: 60–170°C, скорость нагрева 12 град·мин⁻¹; газ-носитель — гелий; пламенно-ионизационный детектор.

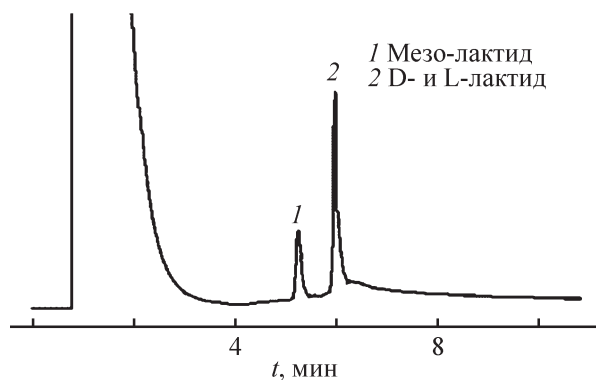


Рис. 6. Хроматограмма изомеров лактида на колонке $\text{SiO}_2 + 2 \text{ мас}\%$ бензоилацетоната европия; длина колонки 5 м, диаметр 0.21 мм; режим программирования температуры: 50 (4 мин) — 170°C, скорость нагрева 35 град·мин⁻¹; газ-носитель — гелий; пламенно-ионизационный детектор.

Выводы

Газохроматографическим методом анализа экспериментально установлено, что модифицирование мезопористого слоя SiO_2 комплексами бензоилацетоната европия приводит к увеличению значений дифференциальных мольных теплот адсорбции и уменьшению энтропии адсорбции тестовых молекул адсорбатов. Оптимальное количество модификато-

ра не должно превышать 4 мас%. При большем содержании бензоилацетоната европия адсорбционная способность колонок снижается вследствие ассоциации β -дикарбонильных комплексов и перекрывания мезопор SiO_2 . В результате модифицирования мезопористого SiO_2 бензоилацетонатом европия увеличивается полярность полученных капиллярных колонок. Наибольшее увеличение характерно по отношению к молекулам адсорбатов, проявляющих донорно-акцепторные и протонно-акцепторные взаимодействия. На капиллярных колонках с мезопористым слоем SiO_2 , модифицированным комплексами бензоилацетоната европия, достигнуто разделение модельных смесей гомологов и изомеров алифатических спиртов, ароматических углеводородов, изомеров мезо-лактида и D-, L-форм лактида.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0037.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Фаустова Жанна Владимировна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6751-6568>

Хасанов Виктор Вазикович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9508-4216>

Слижов Юрий Геннадьевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0066-7107>

Пахнutowa Евгения Андреевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8771-7802>

Список литературы

- [1] *Rykowska I.* Complexes of transition metals bonded to silica via β -diketonate groups — synthesis, structure, and catalytic activity // *Chem. Papers*. 2008. V. 62. P. 255–259.
<http://dx.doi.org/10.2478/s11696-008-0022-2>
- [2] *Gavrilenko M. A., Slizhov Yu. G., Faustova Zh. V., Kasyanova T. A.* Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1040. P. 448–452. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.448>
- [3] *Harvey S. D., Wenzel T. J.* Selective retention of explosives and related compounds on gas-chromatographic capillary columns coated with lanthanide(III) β -diketonate polymers // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 6417–6423.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.008>
- [4] *Patrushev Yu. V., Sidelnikov V. N.* The properties of capillary columns with silica organic-inorganic MCM-41 type porous layer stationary phase // *J. Chromatogr. A*. 2014. V. 1351. P. 103–109.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.042>
- [5] *Фаустова Ж. В., Слижов Ю. Г.* Синтез, изучение состава и структуры хелатных комплексов бензоилацетонатов редкоземельных элементов и их применение в газовой хроматографии // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 9. С. 1115–1120. <https://www.elibrary.ru/dereox>
[*Faustova Z. V., Slizhov Y. G.* Synthesis and study of the composition and properties of chelate complexes of benzoyl acetonates of rare-earth elements and use of these in gas chromatography // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 9. P. 1409–1413.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216090044>].
- [6] *Ettre L. S.* Chromatography: The separation technique of the 20th century // *Chromatographia*. 2000. V. 51. N 1–2. P. 7–17. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02490689>
- [7] *Глотова В. Н., Заманова М. К., Иженбина Т. Н., Новиков В. Т.* Очистка лактида методом перекристаллизации // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. № 11. С. 63–65.
<https://www.elibrary.ru/tnvsqr>
- [8] *Стойков И. И., Падня П. Л., Мостовая О. А., Вавилова А. А., Горбачук В. В., Шурпик Д. Н., Евтюгин Г. А.* Олиго- и полилактиды на основе макроциклов: синтез и перспективы применения // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 11. С. 1962–1982.
<https://www.elibrary.ru/kcziid>
[*Stoikov I. I., Padnya P. L., Mostovaya O. A., Vavilova A. A., Gorbachuk V. V., Shurpik D. N., Evtugin G. A.* Macrocycle-based oligo- and polylactides: Synthesis and prospects of application // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 11. P. 1962–1982.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2655-4>].