

*Работа выполнена при поддержке гранта У.М.Н.И.К. № 9/14278 от 1.02.2012.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.S. Thian, J. Huang, S.M. Best. Silicon-substituted hydroxyapatite: The next generation of bioactive coatings // J. Mater. Sci. and Eng. 2007. Vol. 27. P. 251-256.  
 2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука. 2005. – 204 с.

3. Porter A.E.. Nanoscale characterization of the interface between bone and hydroxyapatite implants and the effect of silicon on bone apposition // J. Micron. 2006. Vol. 37. P. 681–688.  
 4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир. 1965. – 216 с.  
 6. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. –Томск: Изд-во Томск. Унта. 1980. – 110 с.

УДК 620.22:621:539.3

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ ХЕЛАТОВ АЦЕТОУКСУСНОГО И МАЛОНОВОГО ЭФИРОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Е.А. Пахнутова, Ю.Г. Слижов, Г.Л. Рыжова

*Синтезированы хелатсодержащие хроматографические сорбенты с привитыми слоями никель - малонового и ацетоуксусного эфиров методом последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля. Исследованы их структурные и хроматографические характеристики физико-химическими методами. Показано, что полученные сорбенты могут применяться в газовой хроматографии для разделения легких олефиновых, ароматических, насыщенных углеводородов, а также спиртов, альдегидов и кетонов.*

*Ключевые слова: газровая хроматография, ацетоуксусный эфир, малоновый эфир.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Комплексообразовательная газровая хроматография является одним из методов разделения веществ, основные направления развития которой связаны с разработкой методов направленного синтеза сорбентов с заданным набором структурно-сорбционных свойств, а также способов модифицирования их поверхности.

Комплексные соединения хелатного типа используют для модифицирования минеральных хроматографических сорбентов с целью повышения их разделяющей способности, селективности и эффективности, а также улучшения ряда других важных хроматографических характеристик [1].

Варьирование природы модифицирующего комплекса за счет центрального атома металла или смены лигандов и использование носителей с различными структурно-сорбционными свойствами поверхности позволяет изменять хроматографическую емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему расширяется круг аналитических возможностей

разделения сложных смесей органических соединений [2,3].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве матрицы использовали силикагель отечественного производства марки Силипор 200. Поверхность Силипора покрыта гидроксильными группами, что обуславливает его способность к целенаправленному модифицированию. Активацию поверхности сорбента проводили кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 2 часов с последующей сушкой при 200 °С в течение 6 часов [4]. После этого поверхность Силипора подвергали хлорированию при комнатной температуре и постоянном перемешивании с использованием тионилхлорида в растворе хлористого метилена, предварительно осушенного хлористым кальцием с последующей перегонкой при нагревании на водяной бане. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении [5].

В качестве лигандов - модификаторов использовали ацетоуксусный (АУЭ) и малоновый (МЭ) эфиры, при этом для проведения

химической реакции на поверхности сорбента, синтезировали их натриевые соли. На стадии введения лиганда полученные натриевые соли растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и наносили на поверхность хлорированного силикагеля путем постепенного испарения растворителя. Данный метод обеспечивает наиболее равномерное покрытие поверхности носителя.

На заключительном этапе модифицированный сорбент обрабатывали этанольным раствором хлорида никеля.

С помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II (3020) производства Micromeritics (США) проводили оценку параметров удельной поверхности и пористости сорбентов. Использовали объемный вариант сорбционного метода. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 200 °С в течение 2 часов по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота.

ИК-спектры исходного и химически модифицированных сорбентов записывали на спектрофотометре Thermo Nicolet NEXUS FT-IR (Nicolet, США)..

Термическую устойчивость хроматографических материалов определяли по результатам термогравиметрического анализа на приборе Netzsch STA 449 C в интервале температур 25-1000°С.

Равномерность распределения и структуру комплексов на поверхности Силипора 200 оценивали с помощью растрового электронного микроскопа HITACHI TM 3000 с микроанализатором QUANTAX 70 в условиях ускоряющего напряжения 15 kV.

Хроматографические исследования полученных сорбентов осуществляли на хроматографе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными колонками 1,2м\*3 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа удельной поверхности, пористости, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что нанесение на поверхность носителя комплексных соединений хелатного типа приводит к уменьшению удельной поверхности и, соответственно, пористости, что связано с удерживанием комплексов краями крупных пор и закрытием мелких. При этом установлено, что наименьшей удельной поверхностью обладает сили-

кагель, модифицированный никель-ацетоуксусным эфиром.

Таблица 1 - Удельная поверхность и пористость полученных образцов

Сорбент	Суд, м <sup>2</sup> /г (относ. погрешность Δ ±10%)	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Силипор	184	0,7	14
Силипор +Ni(АУЭ)	169	0,7	12
Силипор +Ni(МЭ)	174	0,7	12

Данные термогравиметрического анализа позволили оценить область максимально допустимых рабочих температур синтезированных материалов. Хелаты на основе никель-ацетоуксусного и малонового эфиров полностью разлагаются при 210 и 220 °С соответственно.

Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям определены индексы Ковача и коэффициенты полярности Роршнайдера, рассчитанные по отношению к Карбопаку В (табл.2).

Таблица 2 - Индексы удерживания (RI) и коэффициенты полярности тестовых веществ на исследуемых сорбентах при 150 °С

Сорбент	Бензол		МЭК		Нитрометан		Этанол	
	RI	X	RI	Z	RI	U	RI	Y
Силипор	730	1,69	1154	6,78	1059	7,01	1075	7,79
Силипор +Ni(АУЭ)	722	1,61	1135	6,59	923	5,65	986	6,90
Силипор +Ni(МЭ)	728	1,67	1144	6,68	946	5,88	998	7,02

Тестовые вещества, применяемые для определения полярности, характеризуют различные типы специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент-сорбат: бензол (X) – π-π взаимодействие, этанол (Y) – образование водородной связи с электронно-донорными функциональными группами сорбента, метилэтилкетон (Z) – ориентационное взаимодействие, донорно-акцепторное комплексообразование, нитрометан (U) – ориентационное, протонно-акцепторное взаимодействие.

Газохроматографическая полярность, как способность сорбента к различным видам межмолекулярных взаимодействий, оценивается также величинами термодинамических характеристик. С этой целью рассчитаны изостерические теплоты адсорбции, парциальные мольные энтальпии растворения, характеризующие удерживание сорбатов (табл. 3, 4) [6].

Таблица 3 - Изостерическая теплота адсорбции ( $\Delta Q$ , кДж/моль) веществ на полученных сорбентах

Сорбент	Бензол	Нитрометан	МЭК	Этанол
Силипор	6,94	6,12	9,81	7,75
Силипор +Ni(AУЭ)	6,51	4,50	8,48	7,32
Силипор +Ni(МЭ)	6,85	5,34	8,83	7,57

Таблица 4 - Парциальная мольная энтальпия растворения ( $\Delta H$ , кДж/моль) веществ на полученных сорбентах

Сорбент	Бензол	Нитрометан	МЭК	Этанол
Силипор	61,32	35,25	73,54	69,22
Силипор +Ni(AУЭ)	57,37	33,84	65,29	54,96
Силипор +Ni(МЭ)	59,12	34,19	71,98	68,23

Полученные данные по коэффициентам полярности Роршнайдера, индексам удерживания Ковача и термодинамическим параметрам тестовых веществ (табл. 2-4) указывают на то, что при модифицировании Силипора комплексами никеля происходит уменьшение суммарной полярности. При этом сорбенты на основе хелатов малонового эфира проявляют большую полярность к органическим веществам по сравнению с хелатами никель-ацетоуксусного эфира, что связано с изменением природы лиганда в структуре хелата. Наиболее сильные взаимодействия выявлены для спиртов, метилэтилкетона и нитрометана.

Молекулы ацетоуксусного и малонового эфиров удерживают электрофильные соединения за счет образования водородной связи с неподеленными электронными парами атомов кислорода сложноэфирной группировки. Металл в структуре хелата способен удерживать молекулы с избытком электронной плотности, атомы которых со-

держат неподеленные электронные пары или склонны к  $\pi$ -комплексобразованию.

Таким образом, способность хелатсодержащих фаз специфически взаимодействовать с компонентами анализируемой смеси, обуславливающая высокую селективность разделения, прежде всего, зависит от химической природы координационного соединения в составе фазы, а именно, от природы лиганда и центрального атома металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые сорбенты для газоадсорбционной хроматографии на основе Силипора 200 с привитыми слоями никель-ацетоуксусного и малонового эфиров методом последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля.

Определена удельная поверхность и пористость полученных образцов, показано, что при модифицировании сорбентов удельная поверхность уменьшается от 184 до 174 м<sup>2</sup>/г.

Методом ИК-спектроскопии доказано закрепление комплексов на поверхности Силипора. По результатам термического анализа проведена оценка термической устойчивости хелатов, определен интервал рабочих температур синтезированных сорбентов. Полученные материалы обладают значительной термической стабильностью, их использование возможно до 200 °С без разрушения комплекса.

Рассчитаны характеристики удерживания тестовых соединений Роршнайдера, проведена оценка полярности полученных сорбентов, рассчитаны изостерические теплоты адсорбции, энтальпии растворения тестовых веществ. Показана возможность использования полученных хроматографических материалов в широком интервале температур для газохроматографического разделения насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов и других классов органических соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 122 с.
- 2.Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. –М.: Физматлит, - 2003. – 592 с.

3.Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: Спецлит - 2003. – 140 с.

4.Способ получения сорбента: пат. Рос. Федерация, 2384363. / Гавриленко М.А, Малышева Ж. В., Кузьмина А. Г.; заявитель и патенто-обладатель Томский гос. Университет. – опубл. 20.03.2010, Бюл. № 8. – 6 с.

5.Hitendra N. Karade, Manisha Sathe and M. P. Kaushik Synthesis of 4-Aryl Substituted 3,4-Dihydropyrimidinones Using Silica-chloride Under Solvent Free Conditions. Discovery Center, Process Technology Development Division // Molecules. 2007. № 12. P.1341-1351.6.

6.Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. - М.: Мир, 1978. – 248 с.

УДК 620.22:621:539.3

## КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С ВИСМУТОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, К.В. Шапоренко

*Разработан способ потенциометрического титрования висмута(III), цинка(II), меди(II), свинца(II) с использованием широко распространенной динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. В качестве индикаторного электрода используется металлический висмут. Рабочие диапазоны pH указанных методик гораздо шире, чем для визуальных. Диапазоны определяемых концентраций составляют 13 - 420 мкг/мл висмута(III) с ошибками до 1%, 4 - 13 мкг/мл с ошибками до 3%; 14 - 708 мкг/мл цинка(II) с ошибкой единичных определений не более 1%; 0,14 – 2,3 мг/мл свинца(II) с ошибкой не более 1%; 32 - 660 мкг/мл меди(II) с ошибкой не более 1%.*

*Висмут, цинк, медь, свинец, титриметрия, потенциометрия, комплексонометрия, ЭД-ТА натрия, висмутовый электрод.*

### ВВЕДЕНИЕ

Комплексонометрическое определение висмута (III), цинка(II), меди(II), свинца(II) в растворе путем его титрования комплексоном (III) с использованием металлоиндикаторов, представлено обширным рядом методик, использующих в качестве органического индикатора различные вещества и смеси, такие как эриохром черный Т, мурексид, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, цинкон, смесь комплексоната меди(II) и ПАН и прочие [1-7]. Данные способы позволяют определять висмут (III) в растворах при его содержании от 5 мкг/мл до 900 мг/мл (в различных вариантах), цинк(II) при содержании до 250 мкг/мл, до 240 мкг/мл свинца (II), медь (II) при ее содержании в растворах до 200-300 мкг/мл титрованием динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭД-ТА).

К недостаткам представленных методик с визуальным контролем конечной точки титрования является сложность регистрации последней в мутных или окрашенных посторонними ионами растворах и побочные реакции металлоиндикатора.

Устранить указанные недостатки при-

званы инструментальные методы регистрации аналитического сигнала. Потенциометрический способ определения широкого круга катионов титрованием ЭДТА на ртутном микроэлектроде изучался различными коллективами авторов с 1950-х гг [8-12]. В большинстве вариантов представленных методик используется потенциометрическое обратное титрование нитратом ртути (II) при добавлении в ячейку соответствующего комплексоната ртути (II).

К основным недостаткам данного способа можно отнести:

- несоответствие требованиям «зеленой химии» в связи с использованием металлической ртути и ее солей;
- необходимость введения дополнительного реагента (комплексоната ртути (II));
- увеличение ошибки и времени анализа из-за применения обратного титрования;
- обратное титрование приводит к усложнению дифференцированного титрования многокомпонентных смесей из-за необходимости смены буферной смеси после каждой точки эквивалентности;