



УДК 541

Строение и взаимодействие с растворами металлоиндикаторов силикагелей, модифицированных моноэтаноламином

Шаров А.В., Филистеев О.В.

Курганский государственный университет, Курган

Поступила в редакцию 18.02.2010 г.

Аннотация

Для исследования строения поверхностного слоя силикагелей с разным размером пор, модифицированных моноэтаноламином, а также взаимодействия поверхностных структур с водными растворами ионов кальция и металлоиндикаторов кальмагита и арсеназо I использованы методы ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Установлено, что молекулы моноэтаноламина ковалентно связываются с поверхностью силикагелей с образованием сложноэфирных связей Si–O–C. Полученные поверхностные аминоэтоксигруппы обладают свойствами слабого основания и способны создавать pH = 9 в водных суспензиях модифицированных силикагелей.

Ключевые слова: моноэтаноламин, силикагель, аминоэтоксигруппы, кривые титрования, инфракрасная спектроскопия

For investigation of a surface layer structures of silica gels with the different pore size, modified by monoethanolamine and as interactions of the superficial structures with water solutions of calcium ions both metalloindicators calmagite and arsenazo I are used IR-spectroscopy and potentiometric titration methods. It is positioned, that monoethanolamine molecules covalently contact a surface of silica gels with formation of ester groups Si-O-C. Received surface aminoethoxy groups possess properties of mild base and are capable to create pH = 9 in aqueous slurries of the modified silica gels.

Keywords: monoethanolamine, silica gel, aminoethoxy groups, curve titration, infrared spectroscopy

Введение

Тест-системы становятся все более распространенным инструментом определения концентрации компонентов окружающей среды благодаря доступности, простоте и экспрессности анализа, без проведения существенной пробообработки [1,2]. Существует достаточно большое количество работ, посвященных приложению линейно-колористического метода к тест-определению ионов металлов в водах [1,2]. Однако, для анализа некоторых металлов, таких, как кальция и магний, применение данного метода затруднено, вследствие необходимости создания основной среды при использовании большинства металлохромных индикаторов на ионы этих металлов. В этих условиях в качестве носителя возможно использование силикагеля с поверхностью, оптимизированной для создания основной среды в растворе,

граничащем с ней, и сорбции окрашенных продуктов реакции. Известно, что моноэтаноламин взаимодействует с поверхностью аэросилов по своим гидроксогруппам с выделением молекул воды [3]. При этом аминогруппы оказываются «пришитыми» к поверхности, придавая ей основные свойства.

Исходя из сказанного выше, целесообразным является рассмотрение процессов взаимодействия моноэтаноламина с поверхностью силикагелей с разным диаметром пор, строения и кислотно-основных свойств полученных поверхностных структур, а также процессов их взаимодействия с растворами индикаторов и смеси индикатор, ионы кальция.

Эксперимент

В работе исследовались силикагели марок КСКГ и КСМГ, модифицированные предварительно перегнанным моноэтаноламином из паровой и жидкой фазы с соблюдением заданных значений температуры и времени контакта. Структурные характеристики исходных силикагелей, определенные ранее, представлены в табл. 1 [4].

Таблица 1. Структурные характеристики использованных в работе силикагелей

Марка силикагеля	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Размер пор d, нм
КСКГ	232	12
КСМГ	460	3,5

Вследствие меньшего размера пор силикагели КСМГ имеют большую величину удельной поверхности, большее содержание гидроксогрупп в единице массы и большее количество вицинальных силанольных групп по сравнению с силикагелями КСКГ.

После модифицирования образцы несколько раз промывались в дистиллированной, а затем в бидистиллированной воде и высушивались на воздухе при комнатной температуре. Перед снятием инфракрасных спектров образцы силикагелей прокаливались при температуре 150 °С до постоянной массы.

Использовались индикаторы кальмагит «for metal titration» австрийского производства и арсеназо I квалификации ч.д.а. (Россия). Водные растворы индикаторов готовились путем растворения точной навески в дистиллированной воде. Растворы ионов кальция готовились в день исследования путем растворения безводного хлорида кальция в дистиллированной воде с последующей стандартизацией по методу комплексонометрического титрования (ГОСТ Р 52407-2005).

Взаимодействие поверхности модифицированного моноэтаноламином силикагеля с компонентами водного раствора смеси ионов кальция и индикаторов исследовалось методом ИК-спектроскопии. Для этого суспензии модифицированных силикагелей в растворах смеси индикаторов и ионов кальция замораживались и подвергались лиофильному высушиванию.

Инфракрасные спектры модифицированных образцов, а так же лиофилизатов системы модифицированный силикагель-раствор смеси ионов кальция и индикатора, получали с тонкой пленки пасты в вазелиновом масле на спектрометре ИКС-40 российского производства и с использованием таблеток бромида калия на

инфракрасном спектрометре Thermo Nicolet. Концентрация привитых аминогрупп изучались методами потенциометрического кислотно-основного титрования. Применяли титрование 0,1000 Н соляной кислотой (фиксанал) с применением иономера И-500 (Россия). Индикаторным электродом служил стеклянный, электродом сравнения – хлорсеребряный. Образцы исследовались в виде суспензий в 1 М растворе хлорида калия для поддержания постоянного значения ионной силы [6] в термостатируемом стакане при температуре 25 °С.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены инфракрасные спектры исходных и модифицированных моноэтаноламином силикагелей марок КСКГ и КСМГ. На спектрах немодифицированных образцов (рис. 1, спектры 1) выделяются полосы слабой интенсивности при 3750 см^{-1} , соответствующие поглощению свободных гидроксильных групп поверхности. Гораздо более интенсивным поглощением ИК-излучения характеризуются гидроксогруппы, связанные водородной связью, наличие которых на поверхности соответствует широкая полоса с максимумом при 3400 см^{-1} [6,7]. Площади описанных полос (3400 см^{-1}) силикагелей КСМГ отличаются большей интенсивностью, по сравнению с КСКГ. Причиной этого являются различные структурные характеристики образцов (табл. 1).

На спектрах модифицированных моноэтаноламином силикагелей, прокаленных при температуре 150 °C , (рис. 1, спектры 2) полосы поглощения свободных гидроксогрупп отсутствуют, а пики, соответствующие поглощению связанных водородными связями гидроксильных группировок характеризуются гораздо меньшей интенсивностью по сравнению со спектрами исходных силикагелей.

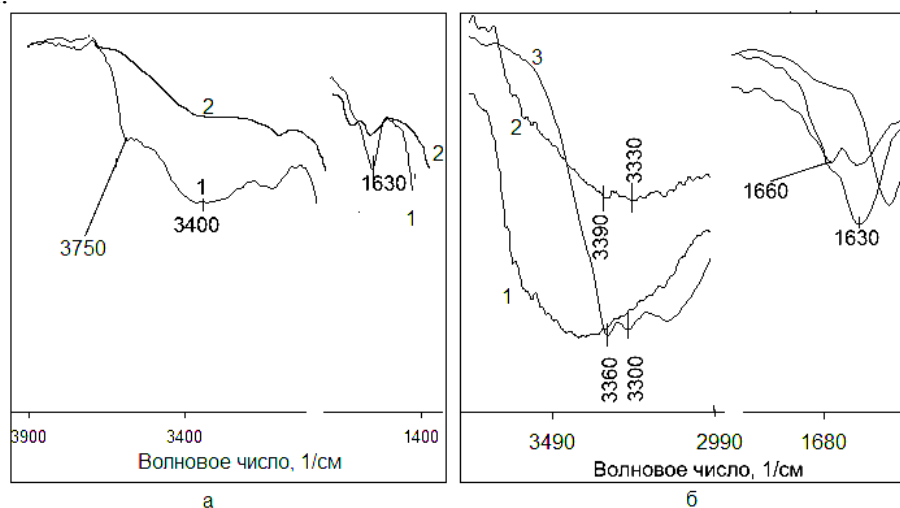


Рис. 1. Участки инфракрасных спектров силикагелей КСКГ (а) и КСМГ (б), модифицированных моноэтаноламином. 1 – спектр силикагеля; 2 – спектр силикагеля, модифицированного моноэтаноламином; 3 – спектр жидкой пленки моноэтаноламина

Этот эффект служит доказательством химического механизма адсорбции моноэтаноламина с участием всех геминальных и части вицинальных силанольных групп (вероятно обладающих меньшей силой связывания друг с другом вследствие достаточно большого расстояния между ними). Доказательством участия

гидроксогрупп аминспирта в поверхностном взаимодействии выступает так же появление новых полос поглощения поверхности силикагеля КСМГ, вызванных симметричным и антисимметричным валентными ($3390, 3330 \text{ см}^{-1}$) и деформационными (1660 см^{-1}) колебаниями связей N–H в аминогруппах [3] (рис. 1, 3). Перечисленные спектральные характеристики указывают на ковалентное связывание МЭА с поверхностью силикагелей с образованием сложноэфирной связи Si–O–C.

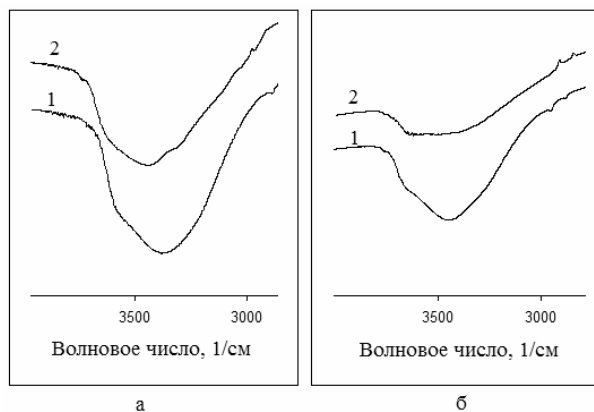


Рис. 2. ИК-спектры модифицированных моноэтаноламином силикагелей. а – КСМГ, б – КСКГ; 1 – исходный образец, 2 – модифицированный образец

Ранее в работах А. В. Киселева и В. И. Лыгина [3] зафиксировано связывание МЭА с поверхностью аэросилов за счет ковалентного взаимодействия со свободными поверхностными гидроксогруппами. Силикагели в отличие от аэросилов обладают меньшей поверхностной концентрацией геминальных силанольных групп по причине высокой пористости и большей кривизны поверхности и, как следствие, меньшим средним расстоянием между силанольными группами. Вероятно, указанные характеристики поверхности являются объяснением участия викалиальных силанольных групп во взаимодействии с молекулами моноэтаноламина.

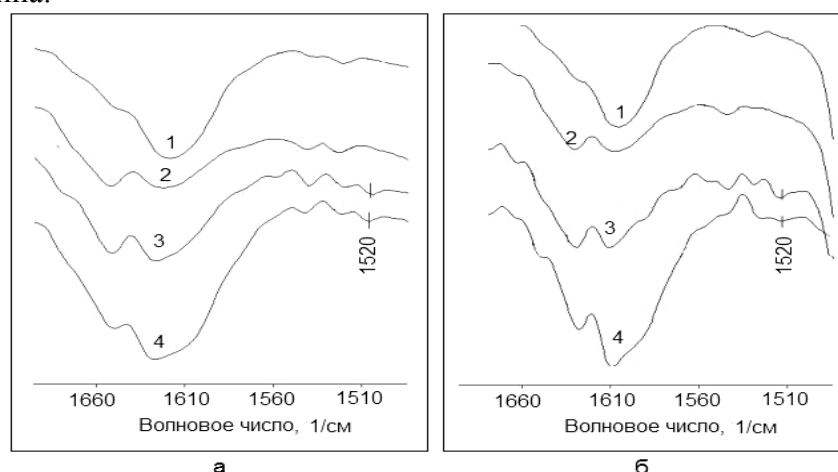


Рис. 3. ИК-спектры поглощения модифицированных МЭА силикагелей КСМГ с адсорбированными продуктами реакций ионов Ca^{2+} с индикаторами кальмагит (а) и арсеназо I (б). 1 – силикагель КСМГ; 2 – силикагель КСМГ, модифицированный МЭА; 3 – модифицированный МЭА силикагель с адсорбированными основными формами индикаторов; 4 – модифицированный МЭА силикагель с адсорбированными соединениями индикаторов и ионов кальция

Обоснованность сравнительной оценки площадей полос поглощения поверхностного слоя подтверждается видом ИК-спектров исходных и модифицированных силикагелей, полученных с применением таблеток бромида калия (рис. 2).

На ИК-спектрах модифицированных МЭА силикагелей КСМГ с адсорбированными на них основными формами индикаторов и соединений индикаторов с ионами кальция и магния (рис. 3) заметно появление новых полос при 1520 см^{-1} .

Инфракрасные спектры силикагелей КСКГ, модифицированных моноэтаноламином с сорбированными индикаторами и продуктами их реакций с ионами кальция не исследовались, вследствие их незначительного отклика на изменения в поверхностном слое соответствующего силикагеля. Предположение о том, что полоса 1520 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям группы NH_3^+ , экспериментально подтверждается формой спектра силикагеля, модифицированного моноэтаноламином, и обработанного соляной кислотой (рис. 4, спектр 2), на котором так же присутствует полоса поглощения 1520 см^{-1} . Одновременно с возникновением полосы 1520 см^{-1} на спектре 2 (рис. 4) наблюдается существенное уменьшение полосы поглощения 1660 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связей N–H привитых аминоэтоксигрупп. Площади пиков 1630 см^{-1} на спектрах силикагелей с адсорбированными основными формами индикаторов (рис. 3, спектры 3) не претерпевают существенных изменений по сравнению с теми же пиками на спектрах КСМГ, модифицированных моноэтаноламином (рис. 3, спектры 2). Этот эффект объясняется отсутствием участия гидроксогрупп силикагеля, не связанных с МЭА, во взаимодействии с молекулами индикаторов. Увеличение площади этой же полосы поглощения на спектрах адсорбированных соединений индикаторов и ионов кальция является следствием гигроскопичности хлорида кальция, использованного для синтеза указанных соединений.

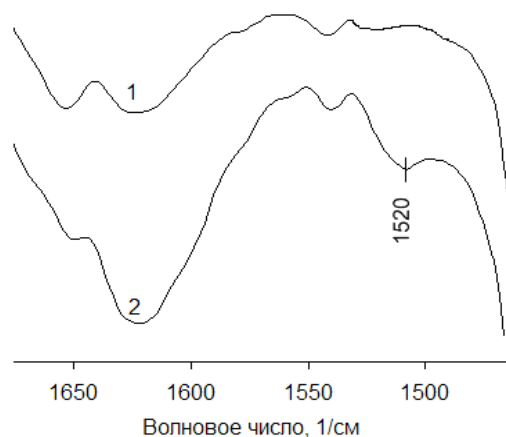


Рис. 4. Спектр силикагеля КСМГ-МЕА, обработанного соляной кислотой.
1 – КСМГ, модифицированный моноэтаноламином; 2 – тот же силикагель, обработанный соляной кислотой

На рис. 5, 6, 7, 8 представлены кривые потенциометрического титрования, а так же дифференциальные кривые титрования силикагелей КСКГ и КСМГ, модифицированных моноэтаноламином при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение разного времени. На рис. 5 и 7 заметно смещение скачков на кривых в сторону увеличения объема титранта, что является очевидным следствием увеличения количества аминогрупп в поверхностном слое.

По виду кривых титрования (рис. 5 и 7) делается вывод о слабой силе привитого основания. Такое утверждение основано на положении скачка кривых относительно оси рН (приблизненно от 6 до 3). В пользу этого же утверждения свидетельствует наклон скачка, не являющийся характерным для сильных оснований.

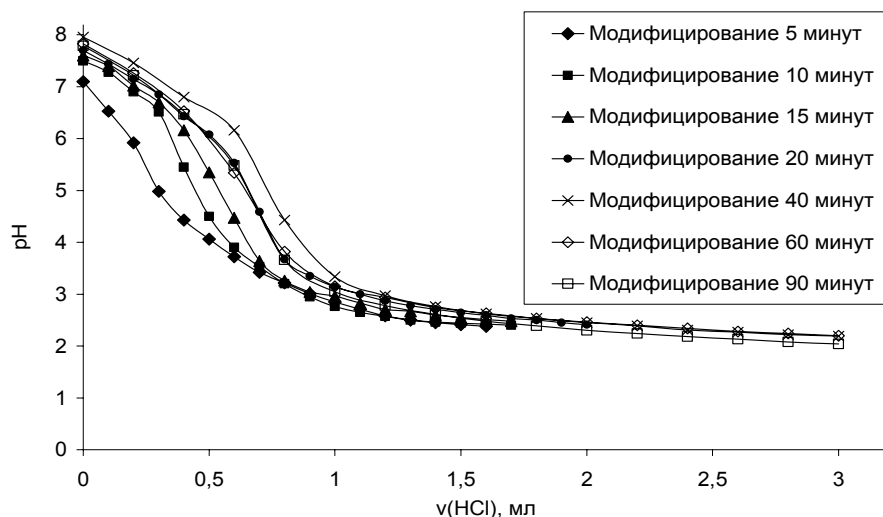


Рис. 5. Кривые титрования образцов КСКГ-МЭА

На дифференциальных кривых титрования модифицированных силикагелей КСКГ на левой стороне пиков присутствуют плато либо пики небольшой интенсивности (рис. 6). Мы объясняем это взаимодействием молекул моноэтаноламина как с геминальными, так и с вицинальными силанольными группами.

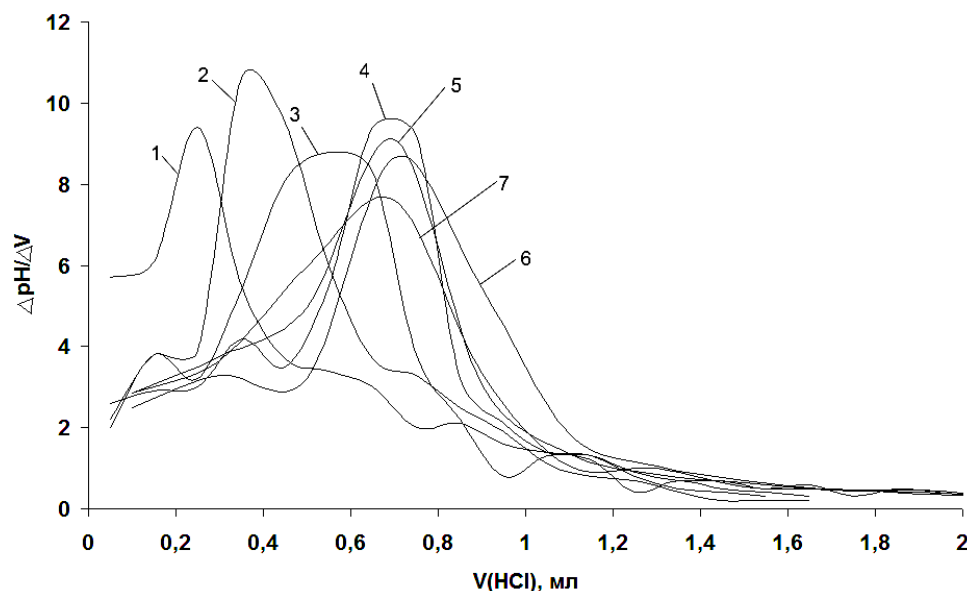


Рис. 6. Дифференциальные формы кривых титрования КСКГ-МЭА. 1 – модифицирование 5 минут; 2 – 10 минут; 3 – 15 минут; 4 – 20 минут; 5 – 40 минут; 6 – 60 минут; 7 – 90 минут

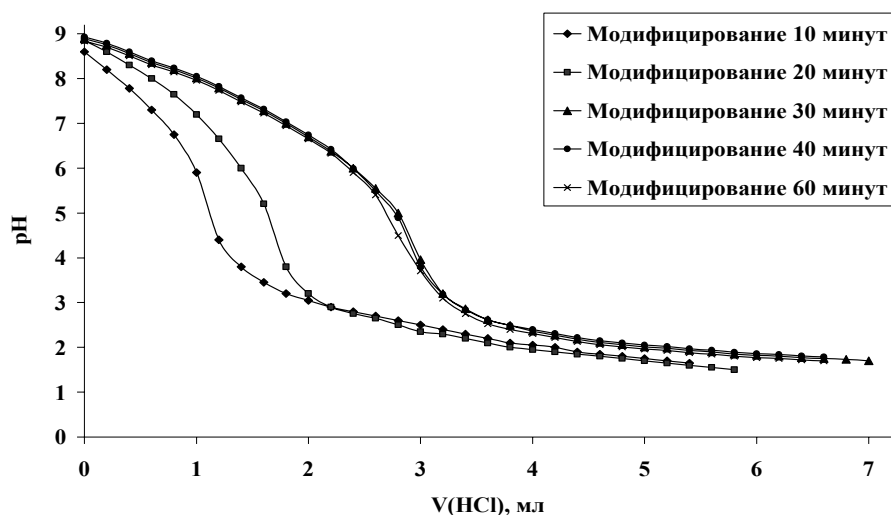


Рис. 7. Кривые титрования КСМГ, модифицированного моноэтаноламином пропиткой из жидкости при 150 °С

На дифференциальных кривых титрования силикагелей КСМГ-МЭА описанные дополнительные пики небольшой интенсивности отсутствуют (рис. 8). Этот эффект объясняется большим содержанием связанных гидроксогрупп по сравнению со свободными у силикагелей КСМГ.

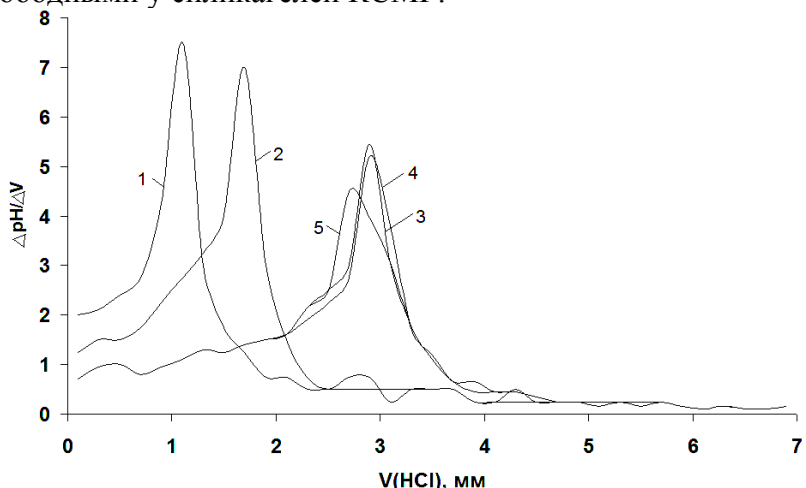


Рис. 8. Дифференциальные кривые титрования КСМГ, модифицированного моноэтаноламином из жидкой фазы. 1 – модифицирование 10 минут; 2 – 20 минут; 3 – 30 минут; 4 – 40 минут; 5 – 60 минут

По данным, полученным из рис. 6 и 8, построены кинетические кривые реакций взаимодействия МЭА с поверхностью силикагелей КСКГ и КСМГ, которые показаны на рис. 9. Исходя из вида кривых, адсорбционное равновесие на поверхности КСКГ наступает в течение 15 – 20 минут, КСМГ – 30 минут. Предельная концентрация аминогрупп на поверхности КСКГ равна 0,3 ммоль/г, КСМГ – 0,8 ммоль/г. Это служит подтверждением большей скорости взаимодействия МЭА с поверхностью КСМГ по сравнению с крупнопористым силикагелем.

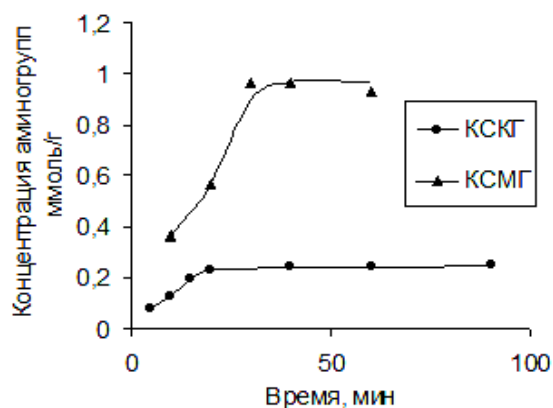


Рис. 9. Зависимость содержания аминогрупп на поверхности от времени модифицирования из жидкого МЭА при 150 °С

В целом сравнение кривых титрования (схожие по форме линейные участки и скачки на кривых для КСКГ и КСМГ) свидетельствует о схожести протолитических свойств исследуемых сорбентов на основе изученных силикагелей, что говорит сходных механизмах сорбции и строении привитого слоя. Исходя из того, что средняя концентрация силанольных групп кремнеземов равна 4,9 групп на 1 нм² поверхности [8,9], а так же, результатов адсорбционных экспериментов с изучаемыми образцами силикагелей (табл. 1) [4], вычислено содержание аминогрупп по отношению к исходному количеству гидроксогрупп поверхности. Для силикагелей КСКГ это соотношение равно 26 %, КСМГ – 22%. Такие величины позволяют говорить о возможных стерических затруднениях при доступе довольно крупных молекул индикаторов и их комплексов с ионами кальция к не прореагировавшим силанольным группам поверхности. Что, в свою очередь, является доказательством участия аминоэтоксигрупп во взаимодействии с продуктами индикаторных реакций ионов кальция.

Заключение

Установлено, что молекулы моноэтаноламина ковалентно связываются с поверхностью силикагелей с образованием сложноэфирных связей Si–O–C. В поверхностной реакции зафиксировано участие, как свободных, так и связанных водородной связью гидроксогрупп силикагелей КСКГ и КСМГ. Объяснением этому может служить то, что, вследствие высокой кривизны поверхности число висячих силанольных групп значительно превышает количество геминальных группировок.

Полученные поверхностные аминоэтоксигруппы обладают свойствами слабого основания и способны создавать рН = 9 в водных суспензиях модифицированных силикагелей. Поверхностные аминогруппы способны вступать во взаимодействие с водными растворами индикаторов кальмагита и арсеназо I. Продуктами этих взаимодействий являются основные формы указанных индикаторов, которые, в свою очередь реагируют с ионами кальция и магния. Описанные окрашенные продукты индикаторных реакций сорбируются на поверхности модифицированных силикагелей КСКГ и КСМГ за счет сил электростатического взаимодействия их отрицательно заряженных центров с ионами $-\text{NH}_3^+$ поверхности.

Список литературы

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М. : Едиториал УРСС. 2006. 304 с.
2. Вода. Индикаторные системы / Под. ред. Ю. М. Арского. М. : ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС. 2002. 256 с.
3. Киселев А.В., Лыгин В.И., Соломонова И.Н. Исследование монослоев моноэтаноламина на кремнеземе и алюмосиликагеле методом инфракрасной спектроскопии // Журнал физической химии. 1970. № 5. С. 1249 – 1255.
4. Гладышева С. А., Филистеев О. В., Воронцов Б. С. Структурно-сорбционные характеристики золь-гель силикагелей и силикагелей, модифицированных ионами Fe^{3+} // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды IX Российского семинара, 2008. С. 67-68.
5. Сравнение протолитических свойств кремнезёмов с привитыми аминогруппами для моделирования внутренних градиентов pH / А. Б. Тессман [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2002. № 1. С. 223-229.
6. Нестеренко П.Н., Нестеренко А.П., Иванов А.В. Модифицирование поверхности кремнезема оксидом алюминия // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2001. №2. – С. 106-108.
7. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results / E. Satu [et al.] // Thermochimica Acta. 2001. № 2. 201-212.
8. Айлер Р. К. Химия кремнезема. Пер с англ. : в 2-х т. М. : Мир. 1982.
9. Unger K. Structure of porous adsorbents // Angew. Chem. Int. Ed. 1972. № 4. P. 267-270.

Шаров Артем Владимирович – ассистент, кафедра физической и прикладной химии, ГОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган

Филистеев Олег Владимирович – декан, факультет естественных наук, ГОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган, тел. (3522) 460-316

Sharov Artem V. – assistant, physical and applied chemistry department, GOU VPO “Kurgan state university”, Kurgan, e-mail: archibald-84@mail.ru.

Filisteev Oleg V. – dean, faculty of natural science, GOU VPO “Kurgan state university”, Kurgan, e-mail: filisteev@kgsu.ru.