

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОКСИЛЬНИХ ГРУП ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

© Курта О.С., Луців В.С., Курта С.А., 2006

Виконано кількісне визначення гідроксильних ОН-груп залежно від величини питомої поверхні різних марок промислових зразків високодисперсних кремнеземів кількісним методом ІЧ-спектроскопії та уточнено спосіб розрахунку кількості ОН-груп графічним методом.

The quantitative determination of OH-groups by IR-spectroscopy method for different industrial prototypes of pyrogenic silica has been carried out. In the freim of experiment the influences of specific surface of pyrogenic silica on result of experiment was determined.

Активними адсорбційними центрами дегідратованої поверхні високодисперсних кремнеземів (SiO_2) є атоми кремнію з гідроксильною групою (нуклеофільний центр) і атоми кисню (електрофільний центр), а також ОН-групи, в яких атоми водню сприяють утворенню та руйнуванню перехідних комплексів і силосанова група, яка також може бути реакційним центром при взаємодії з сильними електронноакцепторними і електронодонорними молекулами [1].

Частково дегідратована поверхня кремнезему, крім вказаних активних центрів, містить координаційно зв'язану воду, властивості і роль якої в поверхневих процесах до кінця не вивчена [2].

Повністю гідратована поверхня SiO_2 містить фізично адсорбовану воду, зв'язану міцними водневими зв'язками з координаційною водою і є сильнішим нуклеофільним центром, ніж структурні ОН-групи.

Повністю дегідратована поверхня аеросилу містить тільки ізольовані гідроксильні групи [3].

При виробництві і використанні високодисперсних кремнеземів для визначення якості продукту необхідно точно і швидко визначати концентрацію гідроксильних груп [4], які містяться у поверхневому шарі високодисперсних кремнеземів-аеросилів, яку автори статті [5] пропонують визначати з урахуванням середнього діаметра частинок кремнезему, але для цього теж необхідно визначати питому поверхню або розмір частинок зразків кремнезему.

Тому велике значення має удосконалення та спрощення методики кількісного визначення структурних гідроксилів (-ОН) груп на поверхні високодисперсних кремнеземів ІЧ-спектральним експрес-способом, яка переважно використовується на заводах з виробництва високодисперсних кремнеземів, типу аеросил, технічних марок “Орісіл” та “Асил”, розміщених на Україні в м.Калуші, що і було здійснено у цій роботі.

Концентрацію гідроксильних груп розраховують за формулою, запропонованою В.А. Соболевым [6]:

$$C = \frac{2,303 \cdot D_{\max} \cdot \Delta U_{1/2} \cdot 10^6}{A_{\Delta 0} \cdot S_0 \cdot P_{\text{num}}} \text{ ммоль/г } \text{SiO}_2$$

де S_0 – загальна площа питомої поверхні таблетки, яка опинилась під ІЧ випромінюванням, см^2 .

$$S_0 = m \cdot A_0 \cdot S_{num.} / A_m \cdot 1000$$

де m – маса всієї таблетки, мг; A_0 – площа таблетки під ІЧ- випромінюванням, $см^2$; A_m – площа всієї таблетки, $см^2$; $S_{уд.}$ – питома поверхня досліджуваного аеросилу, $см^2/г$; $P_{уд.}$ – питома товщина поглинального шару таблетки, $г/см^2$ ($P_{уд.}=m/ A_m$); $A_{\Delta 0}$ – інтегральний коефіцієнт поглинання; $\Delta U_{1/2}$ – півширина ІЧ- смуги поглинання;

$$A_{\Delta v} = 0,1665 \cdot n \cdot (553 - S_{num.}), ммоль^{-1}$$

де n – емпіричний коефіцієнт $n = f(P_{уд.})$, який знаходимо за графіком (рис.1). $\Delta U_{1/2}$ – півширина смуги поглинання, знаходимо графічно класичним способом вимірювання на ІЧ-спектрах відповідних марок аеросилів А-175, А-300 і А-380, зображених на рис.2,3,4.

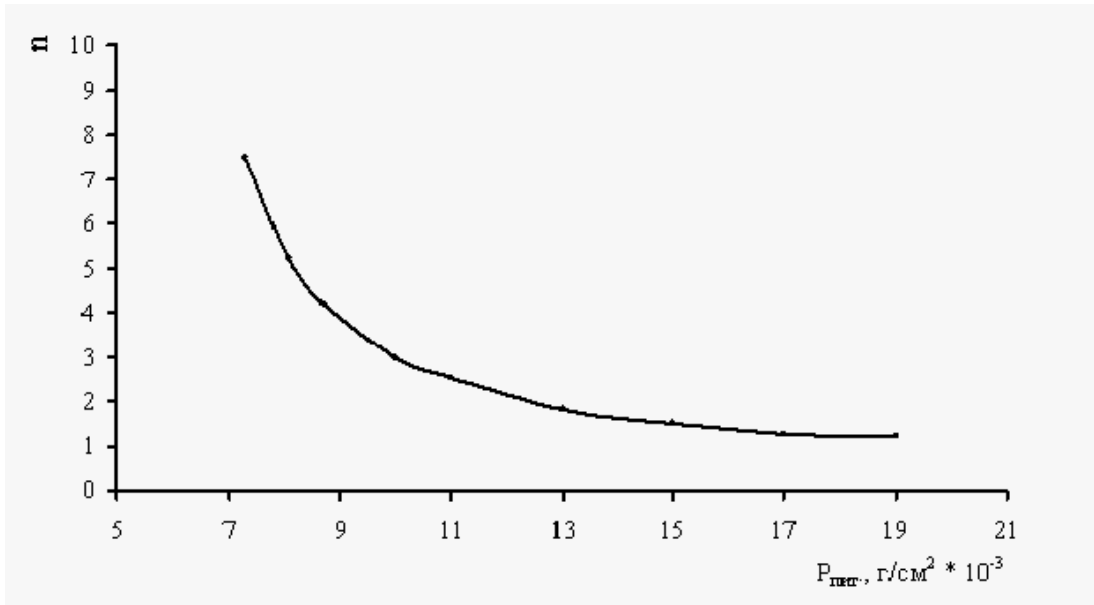


Рис. 1. Залежність емпіричного коефіцієнта поглинання (n) від питомої густини поглинального шару таблетки кремнезему

Оптична густина D поглинального шару, яка залежить від концентрації поверхневих груп аеросилу і описується рівнянням:

$$D = \lg I/I_0$$

де I_0 – інтенсивність ІЧ-проміння, що падає на зразок, %; I – інтенсивність ІЧ- проміння, що пройшло через зразок, %.

Зазвичай цією функцією і користуються для визначення концентрації гідроксильних груп, прирівнюючи її до оптичної густини, що недостатньо точно, оскільки оптична густина D тільки один з багатьох інгредієнтів, що входять у (1).

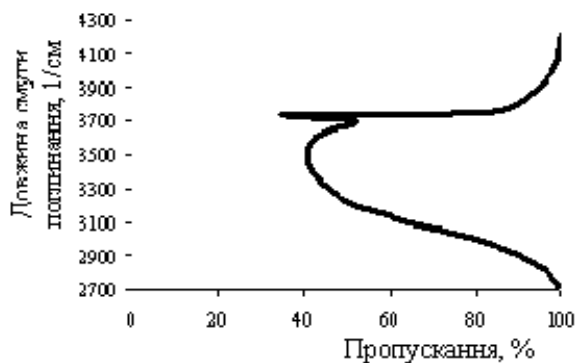


Рис.2 ІЧ-спектр аеросилу марки А-175

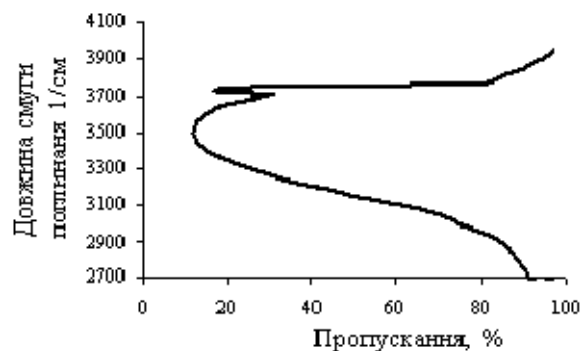


Рис.3 ІЧ-спектр аеросилу А-300

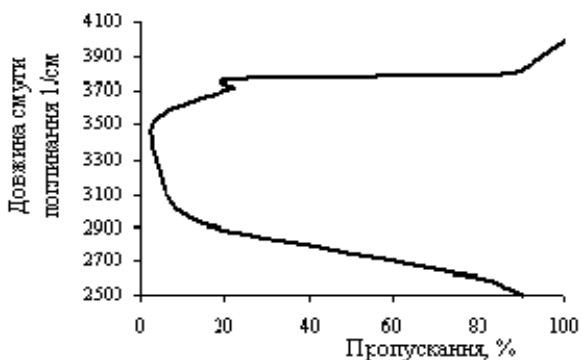


Рис.4 ІЧ-спектр аеросилу А-380

Окрім цього, у (1) багато коефіцієнтів виведено емпірично, що дуже ускладнює її використання як універсальної для визначення поверхневих груп. Тому знадобилося градування ІЧ-спектрофотометра- UR-20 та перевірка коефіцієнта перерахунку tga для формули

$C = tga \cdot D$ - переходу від оптичної густини до концентрації поверхневих вільних гідроксилів аеросилів.

За методикою Соболева цей коефіцієнт для всіх марок аеросилів становить $tga = 0,7$ [6], а згідно із зробленим нами розрахунком кривих

графіків, зображених на рис. 5 (кр.1.2.3), для кожної марки аеросилу він має своє значення. Для А-175- $tga = 0,715$, для А-300- $tga = 0,55$, для А-380 - $tga = 0,575$, а середнє значення коефіцієнта для всіх марок аеросилів становить $tga = 0,61$ (див. рис.6).

Було виконано дослідження методом ІЧ-спектроскопії високодисперсних кремнеземів, які були вибрані із зразків вихідних аеросилів А-175, А-300, А-380. Питома поверхня вимірювалась методом низькотемпературної адсорбції азоту за методом БЕТ або хроматографічним методом. Порошки аеросилів пресували в пігулки розміром 2,7x0,8 см під тиском 30 кг/см², вагою 30 ± 2 мг.

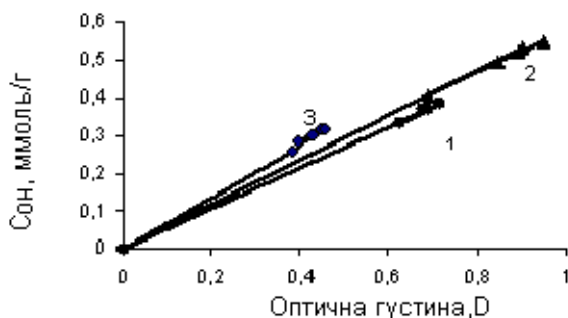


Рис.5 Залежність концентрації ОН-груп для аеросилів А-175(1), А-300(2), А-380(3) від оптичної густини

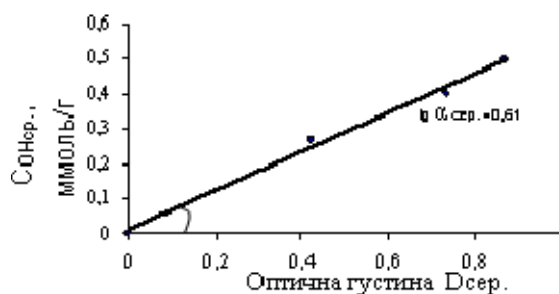


Рис.6 Залежність середньої концентрації ОН-груп для А-175, А-300, А-380 від середньої оптичної густини

ІЧ-спектри знімали на спектрометрі UR-20 в проміжках довжини хвиль смуг поглинання для областей-2500 -4000 см⁻¹. Умови запису на приладі UR-20:

1. Ширина щілини – 4,75.
2. Зусилля – 8/8.
3. Швидкість реєстрації – 64 см/хв.
4. Швидкість подачі діаграми – 4 с (0–100 %).
5. Швидкість проходження діаграми –10 мм/100 см.
6. Бленд – 5 %.
7. Розжарення глобара – 2.
8. Охолодження – 1 л/хв.

Кількісне визначення прищеплених груп на поверхні аеросилу здійснювали за методикою Соболева (6). Визначали концентрацію за (1).

Після зняття ІЧ-спектра поверхневої сполуки аеросилу для ОН-груп в діапазоні 3750 см⁻¹, криві, які відповідають поглинанням коливань вищевказаних груп, були поділені за контуром на 10–12 частин. Для кожної точки визначалась інтенсивність I та порівнювалась з вихідною інтенсивністю I_0 . За (4) була визначена оптична густина в максимумі інтенсивності. Дотична проводилася по сусідніх основах дослідженої кривої (рис. 2,3,4). Далі графічною побудовою кривої $D = f(U_{1/2})$ було знайдено напівширину кривої $\Delta U_{1/2}$. Далі згідно з (2), (3) вираховували S_0 –

величина поверхні, яка перебуває під дією ІЧ-променів і A_{ν} – інтегральний коефіцієнт поглинання (n – емпіричний коефіцієнт, який залежить від питомої товщини поглинального шару $P_{уд}$ для вихідних аеросилів знаходили за графіком (рис.1). Результати досліджень для вихідних аеросилів А-175,А-300,А-380 подано в табл. 4.

Таблиця 1

Експериментальні дані для визначення ОН-груп в аеросилах марок А-175,А-300,А-380

| № з/п | Мар-ка SiO ₂ | S _{пит.} | S _{пит. сер.} | D | D _{сер.} | $\Delta U_{1/2}$, см ⁻¹ | $\Delta U_{1/2}$ сер., см ⁻¹ | C [ОН] ммол/г | C сер. [ОН] ммол/г | C [ОН] літ. | tg α = K _{сер.} | K' = K _{сер./} $\Delta U_{1/2}$ |
|-------|-------------------------|-------------------|------------------------|-------|-------------------|-------------------------------------|---|---------------|--------------------|-------------|---------------------------------|--|
| 1 | А-175 | 150 | 161,8 | 0,381 | 0,422 | 20 | 18,6 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 0,037 |
| | | 150 | | 0,447 | | 19 | | 0,32 | | | | |
| | | 157 | | 0,398 | | 19 | | 0,28 | | | | |
| | | 121 | | 0,455 | | 16 | | 0,24 | | | | |
| | | 181 | | 0,430 | | 19 | | 0,26 | | | | |
| 2 | А-300 | 288 | 303,1 | 0,715 | 0,733 | 18 | 17 | 0,38 | 0,4 | 0,5 | 0,55 | 0,032 |
| | | 290 | | 0,677 | | 17 | | 0,36 | | | | |
| | | 301 | | 0,625 | | 18 | | 0,33 | | | | |
| | | 301 | | 0,689 | | 19 | | 0,41 | | | | |
| | | 313 | | 0,712 | | 16 | | 0,34 | | | | |
| | | 328 | | 0,858 | | 16 | | 0,42 | | | | |
| 3 | А-380 | 340 | 352,9 | 0,9 | 0,868 | 19 | 18 | 0,50 | 0,5 | 0,6 | 0,57 | 0,032 |
| | | 348 | | 0,89 | | 18 | | 0,52 | | | | |
| | | 348 | | 0,83 | | 12 | | 0,31 | | | | |
| | | 350 | | 0,9 | | 24 | | 0,58 | | | | |
| | | 350 | | 0,69 | | 18 | | 0,40 | | | | |
| | | 351 | | 0,84 | | 18 | | 0,48 | | | | |
| | | 355 | | 0,75 | | 23 | | 0,55 | | | | |
| | | 364 | | 0,79 | | 17 | | 0,43 | | | | |
| | | 370 | | 1,19 | | 15 | | 0,56 | | | | |

З табл. 1 для вихідних аеросилів, де було досліджено 21 зразок, видно, що між оптичною густиною – ($D_{сер.}$) та концентрацією $C_{сер.}$ [ОН]-груп є значна різниця в значеннях, яка була виведена у вигляді коефіцієнта перерахунку $K = tg\alpha$, який дорівнює тангенсу нахилу кривої $C=f(D)$ до осі x: $K_{А-175} = 0,7$; $K_{А-300} = 0,55$; $K_{А-380} = 0,575$ (рис. 5 кр.1,2,3).

Порівнюючи одержані експериментальні значення $C_{сер.}$ [ОН]-груп з даними [6] C [ОН] літературні значення концентрацій гідроксильних груп на поверхні різних марок аеросилів, бачимо, що дані $C(ОН)_{А-175} = 0,4$; $C(ОН)_{А-300} = 0,5$; $C(ОН)_{А-380} = 0,6$, дуже мало відрізняються від експериментальних даних, крім аеросилу марки А-175. Тому ми пропонуємо користуватися точнішим і універсальнішим коефіцієнтом $K = K_{сер.}/\Delta U_{1/2}$, який для всіх марок аеросилів однаковий – 0,03(див таб.4),тому що враховує півширину $U_{1/2}$.

Окрім цього, були виведені залежності концентрації, півширини та оптичної густини від питомої поверхні вихідних аеросилів (рис.7, 8). З них видно, що при збільшенні питомої поверхні ($S_{пит.}$) оптична густина і концентрація гідроксилів на поверхні майже не збільшується для аеросилів, що мають питому поверхню від 150 м²/г до 300 м²/г, що узгоджується з даними [1, 3, 4]. Концентрація і оптична густина (кр.2,1 рис.7) починають зростати прямо пропорційно до питомої поверхні тільки для аеросилів з високою питомою поверхнею, а півширина майже не залежить від питомої поверхні і від C [ОН] – груп (рис.8).

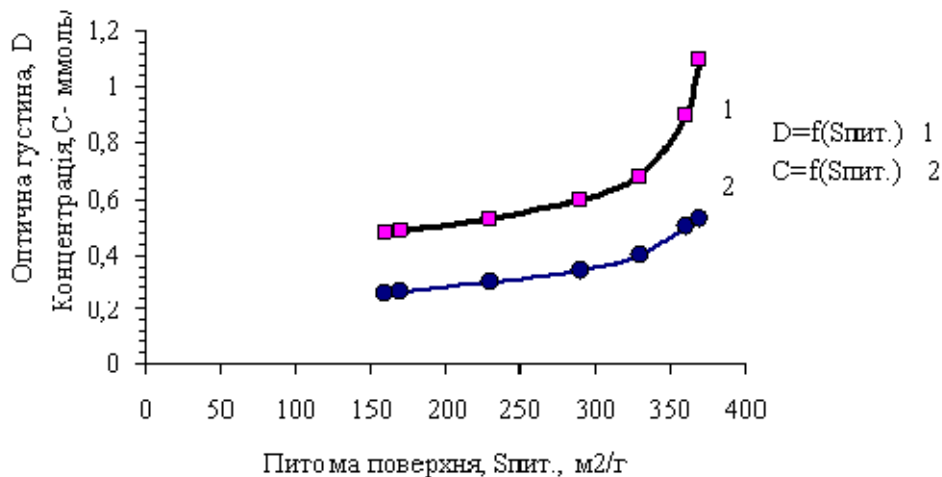


Рис. 7 Графіки залежності оптичної густини і концентрації ОН-груп від питомої поверхні аеросилів

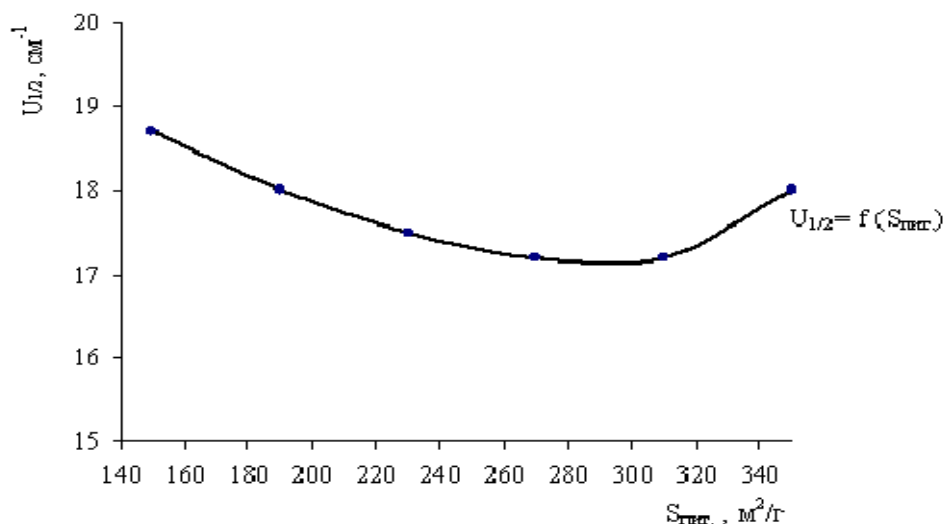


Рис. 8 Графік залежності пів-ширини випромінювання від питомої поверхні вихідних аеросилів

Отже, можна зробити висновок, що використання в методі кількісного визначення концентрації ОН-груп на поверхні високодисперсних кремнеземів, типу аеросилу, при розрахунку ІЧ-спектрів універсального коефіцієнта $K' = K_{\text{сер}} / \Delta U_{1/2}$, приводить до одержання точніших і відтворюваних результатів аналізу.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. – М., 1982. Ч.1,2. 2. Соболев В.А., Иванов В.С., Фурман В.И. Свойства поверхности пирогенного кремнезема в зависимости от степени дисперсности SiO_2 // Укр. хим. журн. – 1977. – 49, №2. – С.147–152. 3. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М., 1972. 4. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К., 1992. 5. Миронюк І.Ф., В.М. Огенко Концентрація гідроксильних груп поверхні пірогенного кремнезему як функція його дисперсності // Доклади НАН України – 2000. – №10. – с.155–158. 6. Соболев В.А. Количественное исследование поверхности высокодисперсных кремнеземов-аеросиллов методом ИК-спектроскопии: Автореф. дис. канд. хим. наук – К., 1971.