



УДК 543.544.5.068.7

## Изучение сорбционных свойств пористого дисперсного алмаза методом ВЭЖХ

Корольков В.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Кочетова М.В., Ларионов О.Г.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Емелина С.В.

*Самарский государственный университет, Химический факультет, Самара*

---

### Аннотация

Исследованы сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза (ПДА) с целью возможного использования его в качестве сорбента для хроматографии. На исходной поверхности ПДА, по данным ИК-спектроскопии, присутствуют разнообразные кислородсодержащие группы: гидроксильные, кетонные, карбоксильные, сложноэфирные, эпоксидные, ангидридные. Для монофункционализации поверхностного покрова ПДА был обработан водород при 800°C в течение 5 и 15 ч. Хроматографические данные и ацилирование восстановленного ПДА показали, что на его поверхности находятся гидроксильные группы

---

### Введение

В различных вариантах жидкостной хроматографии широкое распространение получили сорбенты на основе химически модифицированных кремнезёмов. Это обусловлено большим выбором, как самих кремнезёмов, так и методов, позволяющих направленно модифицировать их поверхность, создавая мономолекулярный слой привитого вещества с заданными сорбционными характеристиками [1]. Однако в этих сорбентах связь между якорной группой и поверхностью осуществляется за счёт системы связей Si–O–Si, которая обладает невысокой гидролитической стойкостью, как и сама кремнезёмная матрица. Это не позволяет проводить анализ в сильно щелочных или кислых средах. Обычный диапазон работы этих сорбентов в единицах pH составляет от ~2 до 9. Ряд ODS-сорбентов способен к рутинному использованию при высоких значениях pH (pH = 9–11) [2]. Полимерные сорбенты, несмотря на то, что позволяют преодолеть эту трудность, не удовлетворяют другим важным требованиям, предъявляемым к сорбентам для ВЭЖХ (прочность частиц, ненабухаемость в различных растворителях). В связи с этим задача поиска и разработки сорбентов на основе

---

гидролитически стойкого носителя и, одновременно удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к сорбентам для ВЭЖХ, является актуальной.

Перспективными материалами для создания подобных сорбентов могут быть дисперсные синтетические алмазы, поскольку в них связь якорной группы с поверхностью может быть осуществлена за счёт С–С связи. В работе [3] было предложено использование синтетических алмазов для разделения агрессивных газов. Однако применение синтетических алмазов в ВЭЖХ сдерживалось, очевидно, недоступностью алмазных материалов с хорошо развитой поверхностью. Так как алмаз является непористым материалом, то высокая удельная поверхность может быть достигнута лишь за счёт увеличения его дисперсности. В последние десятилетия стали широко доступны синтетические алмазы детонационного синтеза (*ультрадисперсные алмазы, наноалмазы*), удельная поверхность которых достигает 300–400 м<sup>2</sup>/г [4]. Структурно ультрадисперсные алмазы представляют собой агрегаты 4–5 нм алмазных частиц, размер которых меняется от ~0.1 до нескольких десятков микрон. Причем, крупные агрегаты – механически непрочные и разрушаются, например, под действием ультразвука до субмикронных (~0.2 мкм) более прочных агрегатов. Очевидно, что из-за размера своих агрегатов и их механической непрочности ультрадисперсные алмазы мало пригодны в качестве сорбента для ВЭЖХ. Однако, путём спекания, осуществляемого при давлении 4–12 ГПа и температуре 1000 – 3000°С, из ультрадисперсных алмазов получают пористые дисперсные алмазы (ПДА) [5], размер частиц которых находится в интервале 2–6 мкм, а удельная поверхность составляет ~200 м<sup>2</sup>/г. Следует отметить существенную механическую прочность частиц ПДА (твёрдость по Виккерсу (HV) ~10 GPa.). Таким образом, ПДА представляют значительный интерес в качестве *основы* для синтеза сорбентов.

Целью настоящей работы являлось тестирование поверхности химически модифицированных ПДА методом хроматографического титрования [6].

## Эксперимент

### *Материалы*

В работе использовали ПДА производства ООО «Алит» (Киев, Украина). ПДА представляет собой темно-серый порошок с удельной поверхностью 187 м<sup>2</sup>/г (по БЭТ) и размером частиц 2–4 мкм.

Обработку ПДА водородом проводили при 800°С в течение 5 и 15 ч (образцы ПДА-5 и ПДА-15, соответственно) в проточном кварцевом реакторе. Водород приобретен в ОАО «Балашихинский кислородный завод» и соответствует ГОСТ 3022-80, марка А (объемное содержание Н<sub>2</sub> >99.99%, О<sub>2</sub>+N<sub>2</sub><0.01%, Н<sub>2</sub>О<0.02%).

Ацилирование восстановленного (5 ч) ПДА проводили уксусным ангидридом при 70±5 °С в течение 12 ч. В качестве катализатора в реакционную смесь добавляли несколько капель концентрированной серной кислоты. Полученный модифицированный ПДА был отфильтрован и промыт последовательно уксусной кислотой, водой и ацетоном. Промытый образец был выдержан сутки в вакуум-эксикаторе над Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>.

Тестовые вещества очищались стандартными приёмами и применялись в виде растворов в *n*-октане. Концентрация раствора указана в каждом конкретном случае.

### *Методы исследования*

В работе использовали жидкостный хроматограф Милихром А-02 со спектрофотометрическим детектором. Стальную хроматографическую колонку 80×2

мм заполняли образцами сорбентов «сухим» способом. Масса алмаза в колонках: 0,277 г (ПДА-5) и 0,264 г (ПДА-15). В качестве подвижной фазы применяли изооктан, режим элюирования изократический, скорость элюента 150 мкл/мин. Колонку термостатировали при 35° С. Длины волн детектирования: 220, 230, 254 и 264 нм.

ИК-спектры диффузного отражения с Фурье преобразованием регистрировали на приборе PHILIPS ANALYTICAL PU9800 FTIR SPECTROMETER, разрешение составляло 4 см<sup>-1</sup>, число сканов 1024.

### Обсуждение результатов

Сорбционные свойства любого сорбента определяются в первую очередь природой функциональных групп, находящихся на его поверхности. На исходной поверхности ПДА, как и на исходной поверхности других алмазных материалов, присутствует большой набор различных кислородсодержащих групп [7]. Это обусловлено как окислительными условиями очистки ПДА после процесса спекания, так и наличием определенных поверхностных групп на исходном наноалмазе [5]. В ИК-спектре ПДА (рис. 1) наблюдается сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп (широкий пик с максимумом при ~3400 см<sup>-1</sup>, полоса с максимумом при 1623 см<sup>-1</sup>).

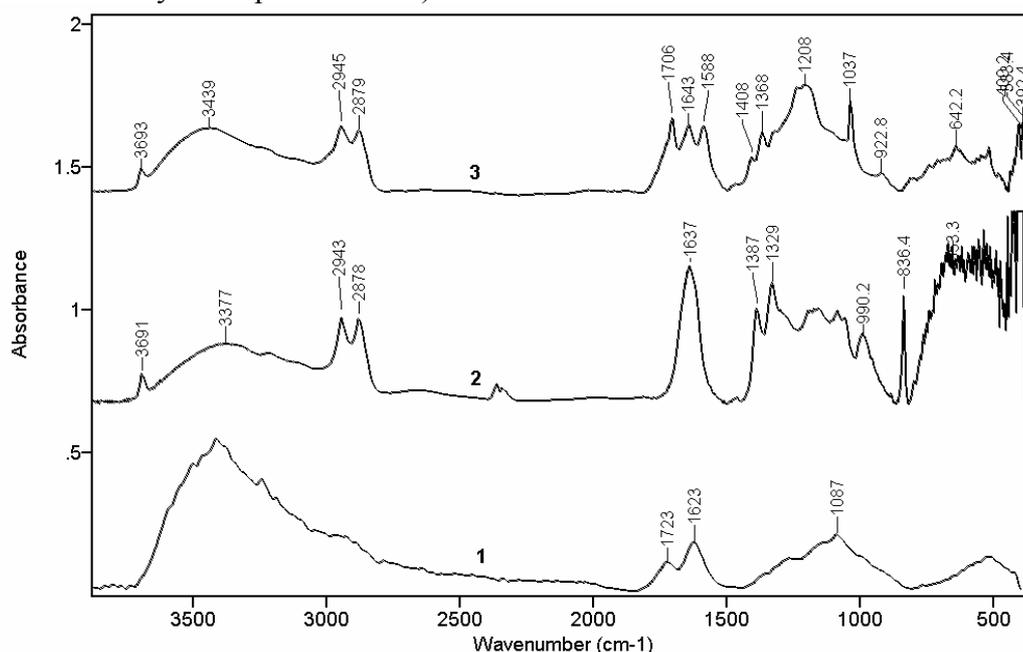


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПДА: 1 - исходный, 2 - после высокотемпературной обработки водородом (ПДА-5), 3 - ацилированный (получен из ПДА-5)

Поглощение при 1723 см<sup>-1</sup> обусловлено наличием на поверхности различных карбонильных групп. Сделать однозначный вывод о доминировании тех или иных карбонильных групп на поверхности ПДА только на основе данного ИК-спектра затруднительно. В области 1400–800 см<sup>-1</sup> находятся различные валентные и деформационные скелетные колебания, в том числе деформационные О-Н в поверхностных ОН-группах и широкие полосы С-О-С, С-О (1264 и 1087 см<sup>-1</sup>). Таким образом, исходная поверхность ПДА является полифункциональной, что, в случае использования немодифицированного ПДА в качестве сорбента, будет

обуславливать множество специфичных взаимодействий молекул с поверхностью, тем самым существенно снижая селективность действия сорбента. Следовательно, для применения ПДА в качестве сорбента, требуется синтез на его поверхности преимущественно монофункционального слоя химически привитого вещества. Наиболее простым методом монофункционализации поверхности алмазных материалов является высокотемпературная обработка водородом [8].

Для монофункционализации поверхности ПДА был подвергнут высокотемпературной обработке водородом. Было сделано предположение, что подобная обработка позволит получить ПДА с максимально гидрофобной поверхностью, на которой преимущественно будут находиться гидридные (СН) группы. Таким образом, были получены два модифицированных образца ПДА-5 и ПДА-15. В ИК-спектре образца ПДА-5 (рис. 1) присутствуют полосы поглощения и гидридных групп (полосы валентных колебаний: 2943 и 2878  $\text{см}^{-1}$ , деформационных:  $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$ ), и гидроксильных (широкая полоса валентных колебаний ОН с максимумом при 3377  $\text{см}^{-1}$ , узкий пик при 3691  $\text{см}^{-1}$ , полоса деформационных колебаний ОН - 1637  $\text{см}^{-1}$  и сложный набор полос в области 1300-1000  $\text{см}^{-1}$ ). Причём на поверхности восстановленного ПДА присутствуют и ассоциированные, и свободные ОН-группы. По-видимому, наличие ассоциированных ОН-групп связано с адсорбцией молекул воды на поверхности ПДА. Таким образом, ИК-спектры восстановленного ПДА свидетельствуют о том, что на поверхности присутствуют адсорбционные центры для молекул воды, либо других молекул, способных образовывать водородные связи.

Для качественной оценки гидрофобности двух восстановленных образцов ПДА-5 и ПДА-15 на них было измерено время выхода толуола (использован 1% (объемн.) р-р толуола в *n*-октане). Для ПДА-5 оно составило 5,20 мин, а для ПДА-15 – 3,96 мин. Для оценки количества адсорбционных центров, способных образовывать водородные связи, нами был выбран метод хроматографического титрования. В качестве тестового вещества использовали бензиламин в виде 1% (объемн.) раствора, наличие  $\text{NH}_2$ -группы в нем обеспечивает его специфическое взаимодействие с поверхностью за счёт образования водородных связей, а наличие ароматического кольца облегчает его детектирование в УФ-диапазоне.

Первоначально в колонку с сорбентом ПДА-5 было введено 2 мкл 1% р-ра бензиламина, однако на хроматограмме пик бензиламина отсутствовал. В общей сложности в данную колонку было введено 1,26 мл 1% раствора бензиламина, однако заметной его десорбции с сорбента не наблюдалось. Только при последующем вводе чистого бензиламина происходило медленное частичное десорбирование бензиламина с колонки, причём пик, соответствующий бензиламину, был асимметричным и сильно размытым в пределах нескольких колоночных объёмов. В общей сложности в колонку было введено  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль чистого бензиламина. Ввиду того, что пик бензиламина был сильно размыт, не представлялось возможным точно определить ёмкость сорбента по данному веществу. Однако, опираясь на количество введенного бензиламина и примерное время начала его десорбции с колонки, можно сказать, что ёмкость ПДА-5 по бензиламину не превышает  $4,8 \cdot 10^{-5}$  моль·м<sup>-2</sup> ( $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль·г<sup>-1</sup>). Таким образом, наблюдалась необратимая сорбция бензиламина, что указывает на полимолекулярный характер его сорбции на поверхности ПДА-5. При введении в ту же колонку 1% р-ра толуола время удержания последнего уменьшилось в два раза и составило 2,53 мин. Вероятно, это связано с тем, что сорбент колонки был уже физически модифицирован бензиламином, чьи бензольные кольца блокировали различные сильнополярные поверхностные группы. Таким образом, при помощи

титрования бензиламином не удалось оценить концентрацию поверхностных групп на ПДА-5, способных к образованию водородных связей. Основываясь на предположении, что сорбент насыщен бензиламином и уже не способен к его дальнейшей сорбции, было введено в колонку 10 мкл 0,25М раствора *n*-толуидина. Однако и в данном случае не наблюдалось его десорбции.

Далее было предположено, что увеличение времени высокотемпературной обработки ПДА водородом приведет к более полной гидрофобизации поверхности ПДА за счёт восстановления поверхностных ОН-групп. В колонку с ПДА-15 было введено в общей сложности  $9,9 \cdot 10^{-4}$  моль бензиламина и  $7,25 \cdot 10^{-5}$  моль *n*-толуидина до начала их десорбции. После этого было измерено время выхода толуола, которое составило 2,77 мин, что весьма близко к таковому на ПДА-5 после насыщения его бензиламином. Таким образом, ПДА-15 так же сильно удерживал бензиламин, как и предыдущий образец. Это, очевидно, свидетельствуют о значительной устойчивости поверхностных гидроксильных групп в условиях высокотемпературной обработки водородом. Следует отметить, что при пропускании через обе колонки изопропилового спирта наблюдалось медленное вымывание бензиламина и *n*-толуидина.

Для снижения специфических взаимодействий была предпринята попытка блокирования поверхностных гидроксильных групп путем ацилирования ПДА-5 уксусным ангидридом. Сопоставляя ИК-спектры образцов восстановленного и ацилированного ПДА (спектры 2 и 3 на рис. 1), можно отметить появление следующих характеристических полос поглощения:  $1706 \text{ см}^{-1}$  (колебания С=О-группы), широкая полоса с максимумом при  $1208 \text{ см}^{-1}$  (колебания С–С(=О)–О), узкая полоса при  $1037 \text{ см}^{-1}$  (колебания О–С–С). Таким образом, ИК-спектр свидетельствует об образовании на поверхности ПДА сложноэфирных групп. В то же время, в ИК-спектре ацилированного образца наблюдается сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп, там же, где оно наблюдалось и у восстановленного образца. По всей видимости исчерпывающего ацилирования всех поверхностных гидроксильных групп не происходит. Это может быть связано, например, с разной доступностью гидроксильных групп. Часть из них может находиться в «захлопнутых» или в труднодоступных порах, куда затруднена диффузия реагентов к реакционным центрам поверхности.

Предположив, что молекулы спирта заблокируют оставшиеся гидроксильные группы, через колонку с сорбентом с ацилированным ПДА было пропущено 80 мкл изопропилового спирта. Однако, при последующем вводе в эту колонку бензиламина его десорбция также не наблюдалась. Было введено последовательно 80 мкл бензиламина. При дальнейшем вводе в колонку изопропилового спирта происходило вымывание бензиламина и регенерирование колонки. Таким образом, это также свидетельствует о том, что ацилирование не позволило полностью заблокировать поверхностные ОН-группы. Время выхода толуола на регенерированной колонке составило 5,47 мин, близкое ко времени выхода этого соединения на неацилированном сорбенте ПДА-5.

## Заключение

С использованием метода хроматографического титрования изучены сорбционные свойства и предпринята попытка определения концентрации поверхностных функциональных (кислотных или основных) групп на пористом дисперсном алмазе.

Обнаружено наличие на поверхности восстановленного ПДА гидроксильных групп с сильно различающейся кислотностью. Показано, что полностью блокировать поверхностные группы ацилированием не удалось.

### Список литературы

1. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан и др. Химия привитых поверхностных соединений. 2003. Физматлит, Москва. С. 592.
2. Kirkland J.J., van Straten M.A., Claessens H.A. Reversed-phase high-performance liquid chromatography of basic compounds at pH 11 with silica-based column packings. *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 797. N. 1-2. P. 111-120.
3. Hirschmann R. P., Mariani T. L. Synthetic diamond. A solid adsorbent for corrosive gases. *J. Chromatogr. A*. 1968. V. 34. P. 78-80.
4. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. N. 7. С. 1-22.
5. G.N. Yushin, S. Osswald, V.I. Padalko, et al. Effect of sintering on structure of nanodiamond. *Diamond and Related Materials*. 2005. V. 14. N. 10. P. 1721-1729.
6. А.Е. Chalykh, L.N. Kolomiets, O.G. Larionov, Vinogradova N.I. Investigation of solid surfaces by high-performance liquid chromatography. *J. of Chromat.* 1992. V.592. P. 121-126.
7. Кулакова И.И. Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов. *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. N. 4. С. 621-628.
8. T. Tsubota, S. Tanii, S. Ida, M. Nagata et al. Chemical modification of diamond surface with various carboxylic acids by radical reaction in liquid phase. *Diamond and Related Materials*. 2004. V.13. P. 1093-1097.

### **The investigation of sorption properties of porous dispersive diamond by HPLC**

Korolkov V.V.<sup>1</sup>, Kochetova M.V.<sup>2</sup>, Emelina S.V.<sup>3</sup>, Larionov O.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – *Lomonosov Moscow State University, Moscow*

<sup>2</sup> – *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow*

<sup>3</sup> – *Samara State University, Samara*

The sorption properties of porous dispersive diamond (PDD) have been studied in order to use this material as a possible sorbent for HPLC. IR-spectroscopy showed some various oxygen-groups such as hydroxyl, ketone, carboxyl, epoxies, anhydride, ester on the initial surface of PDD. This sorbent was subjected to hydrogen stream treatment at 800°C for 5 and 15 hours in order to monofunctionalize the surface. Chromatographic data together with acylation treatment of hydrogenated PDD revealed HO- groups on its surface.

*Ключевые слова: сорбция, пористый дисперсный алмаз, хроматография*