



УДК543

Определение термодинамических характеристик адсорбции наночастиц серебра в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

Шафигулина А.Д., [Ларионов О.Г.], Ревина А.А.,
Пономарёв К.В., Ларионова А.О.

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 13.05.2013 г.

Аннотация

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращенно-фазовом режиме использован для определения термодинамических характеристик адсорбции стабильных мицеллярных наночастиц серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярном растворе состава H_2O+Ag^+ /Аэрозоль ОТ/изооктан. Обнаружено, что при определенных концентрациях элюента изооктан/тетрагидрофуран адсорбция наночастиц имеет равновесно-обратимый характер и описывается линейной изотермой Генри. Время выхода и ширина пика, соответствующего наночастицам, меняются при изменении условий анализа (состава подвижной фазы и температуры). Определены термодинамические характеристики адсорбции наночастиц серебра. Полученные значения термодинамических характеристик адсорбции подтвердили предположение о том, что адсорбция наночастиц протекает самопроизвольно и с выделением тепла.

Ключевые слова: наночастицы, обратные мицеллы, адсорбция.

Reversed-phase high-performance liquid chromatography method was used to determine the thermodynamic adsorption characteristics of stable silver micellar nanoparticles synthesized by radiochemical method of synthesis in reversed-micellar solution of H_2O+Ag^+ /Aerosol OT/isooctane. It was found that adsorption of nanoparticles has equilibrium and reversible character and it can be described by linear Henry isotherm under specified concentrations of components of eluent. Retention time and peak width of nanoparticles change with varied conditions of analysis (composition of eluent and column temperature). The thermodynamic adsorption characteristics of silver nanoparticles were calculated. Obtained thermodynamic adsorption characteristic values have confirmed our hypothesis that adsorption of nanoparticles is a spontaneous and exothermic process.

Keywords: nanoparticles, reversed micelles, adsorption

Введение

Одной из важнейших характеристик стабильных наночастиц, полученных в обратных мицеллах, является их способность адсорбироваться на поверхности различных материалов, что позволяет создавать композитные материалы с заданными свойствами, такими, как каталитические, бактерицидные,

антикоррозионные и др. Во многих работах изучались изменения свойств различных сорбентов после их модифицирования наночастицами металлов, их оксидов и других соединений, кинетика адсорбции наночастиц металлов на поверхность сорбентов из обратно-мицеллярных растворов и других сред [1-4]. Исследования процесса адсорбции наночастиц металлов проводились как в статическом, так и в динамическом режиме. Среди физико-химических методов, применяемых в современной нанотехнологии, наиболее распространёнными являются спектрофотометрия, атомно-силовая микроскопия, газовая и жидкостная хроматография и другие.

Целью данной работы являлось определение термодинамических характеристик адсорбции наночастиц серебра из обратно-мицеллярного раствора состава $\text{H}_2\text{O} + \text{Ag}^+ / \text{АОТ} / \text{изооктан}$. АОТ (Аэрозоль ОТ или бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) – поверхностно-активное вещество, которое было использовано для стабилизации обратно-мицеллярного раствора. В задачи исследования входило изучение влияния условий проведения хроматографического анализа на удерживание детектируемых частиц и определение адсорбционных свойств и термодинамических характеристик адсорбции детектируемых частиц в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии в зависимости от состава элюента.

Измерения проводили на хроматографе Милихром А-02 с ультрафиолетовым детектором, позволяющим осуществлять многоволновое детектирование в области 190-360 нм, и при использовании термостата, обеспечивающего термостатирование колонок при температуре в диапазоне 35-90 °С. В качестве объекта исследования был выбран образец обратно-мицеллярного раствора (далее в тексте – ОМР) наночастиц (НЧ) серебра, полученных радиационно-химическим методом синтеза [5], со значением степени гидратации $\omega = 8$. Мицеллообразующее поверхностно-активное вещество (ПАВ) в ОМР – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Аэрозоль ОТ или АОТ), дисперсионная среда – изооктан. Значение ω является важной характеристикой ОМР при синтезе в них различных НЧ и оно равно отношению молярных концентраций воды и АОТ в исходном растворе. К моменту проведения эксперимента срок хранения образца составлял 3 года. Для подтверждения стабильности наночастиц в нем были проведены дополнительные исследования методом спектрофотометрии. Спектры оптического поглощения образца, полученные с двухнедельным интервалом, приведены на рис. 1. На рисунке мы видим небольшое падение интенсивности поглощения, это явление характерно для ОМР металлических НЧ и носит обратимый характер. Положение максимума оптического поглощения раствора осталось неизменным, что говорит о высокой стабильности НЧ серебра в исследованном образце.

Для изучения влияния условий хроматографического анализа на удерживание детектируемых частиц и определения их термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) была использована колонка заводской набивки 75×2 мм, заполненная сорбентом Pronto SIL 120-5C18 AQ с зернением 5 мкм (ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова»). Детектирование проводили на длинах волн 230, 240, 250, 280, 300, 330 и 360 нм. Все расчеты осуществляли по данным, полученным при $\lambda = 360$ нм, так как на этой длине волны из всех компонентов раствора поглощают только НЧ серебра.

Анализ ОМР проводился в условиях ОФ ВЭЖХ (неподвижная фаза (НФ) – С18, подвижная фаза (ПФ) – смесь изооктана и тетрагидрофурана (ТГФ) в различных соотношениях, изократический режим). По полученным данным были рассчитаны ТХА детектируемых частиц.

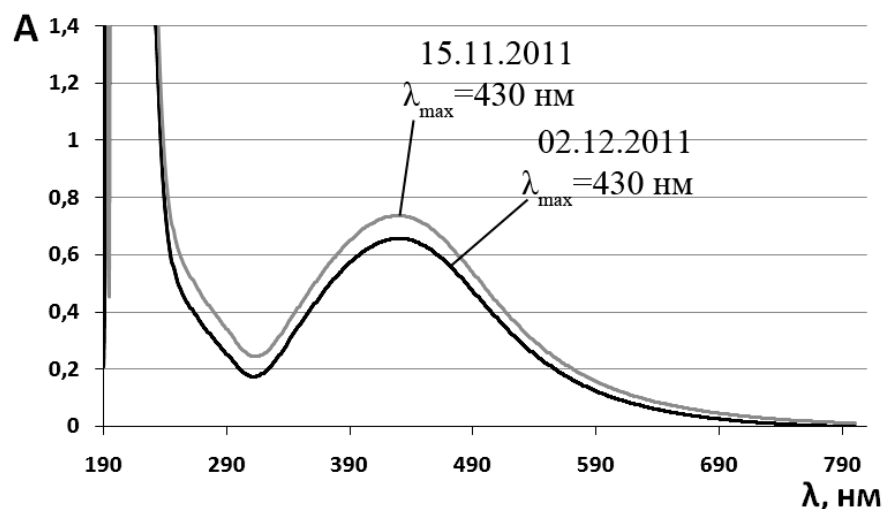


Рис. 1. Спектры оптического поглощения ОМ раствора рхНЧ Ag ω8

Теоретическая часть

Если адсорбция исследуемых веществ или компонентов раствора является равновесно-обратимой и описывается линейной изотермой, то для определения ТХА этих веществ могут быть использованы стандартные термодинамические уравнения.

Энтальпия ΔH и константа равновесия адсорбции K_a связаны уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1)$$

где K_a – const равновесия адсорбции; T – температура, К; ΔH – энтальпия адсорбции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Если в первом приближении допустить, что ΔH не зависит от температуры, то уравнение (1) можно преобразовать:

$$\lg K_a = -\frac{\Delta H}{2,30259RT} + const, \quad (2)$$

тогда для теплоты адсорбции получим выражение:

$$\Delta H = -2,30259R \frac{d \lg K_a}{dT^{-1}}. \quad (3)$$

Уравнение (2) было преобразовано для расчета ΔH из экспериментальных данных [6]:

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{2,30259R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

Свободную энергию Гиббса можно вычислить по уравнению изотермы адсорбции:

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad (5)$$

Выражение для расчета энтропии адсорбции можно вывести из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

В работе [7] было показано, что для адсорбции веществ в условиях ВЭЖХ в интервале концентраций, соответствующем области Генри, выполняется следующее соотношение:

$$K_H = V_g - \alpha = V_g', \quad (7)$$

где K_H – const Генри; V_g – удерживаемый объем вещества; α – свободный объем колонки; V_g' - исправленный удерживаемый объем вещества.

Для определения ТХА детектируемых частиц из исследуемого ОМР были использованы приведенные выше уравнения.

Эксперимент

Для изучения термодинамики адсорбции детектируемых частиц в условиях обращенно-фазовой хроматографии была проведена серия анализов при 3-х различных составах подвижной фазы. Содержание ТГФ в смеси с изооктаном уменьшалось от 45 до 40 и затем до 35%. Скорость подвижной фазы составляла 100 мкл/мин. Объем пробы ОМР НЧ составлял 10 мкл. При каждом составе ПФ проба исследуемого образца пропусклась через колонку при температурах 308, 318, 328 и 338 К до достижения сходимых результатов. Были определены времена удерживания t_R пиков детектируемых частиц и рассчитаны термодинамические величины адсорбции (ΔH_a , ΔG_a , ΔS_a) для каждого состава ПФ.

Для того, чтобы убедиться в том, что мы работаем в области линейной изотермы адсорбции и в равновесных условиях, мы провели ряд дополнительных исследований: изменяли скорость потока подвижной фазы и объем пробы, вводимой в колонку. Варьирование этих параметров не повлияло на величину исправленного удерживаемого объема основного пика детектируемых частиц, что позволило нам убедиться в том, что при проведении измерений мы работали в области линейной изотермы адсорбции. Высокая воспроизводимость результатов подтвердила то, что эксперимент проводился в равновесных условиях.

Обсуждение результатов

На основании полученных ранее данных мы предполагаем, что НЧ, синтезированные в ОМР состава $H_2O+Me^{n+}/AOT/изооктан$, в хроматографических условиях сохраняют стабилизирующую оболочку молекул АОТ, т.е. находятся внутри мицелл (в мицеллярной форме). Поэтому в данной статье вместо термина «наночастицы» использован термин «детектируемые частицы».

На рис. 2 приведены хроматограммы проб исследуемого образца, полученные при $T = 318$ К. Измерения проводились на длине волны $\lambda = 360$ нм. Слева направо возрастает содержание ТГФ в подвижной фазе. На приведенных хроматограммах видно, что время удерживания основного пика детектируемых частиц снижается при увеличении содержания ТГФ в ПФ, что и ожидалось, так как ТГФ обладает большей элюирующей силой по отношению к металлическим НЧ, чем изооктан. Также можно заметить, что при увеличении процента ТГФ в ПФ пик НЧ становится более узким и симметричным.

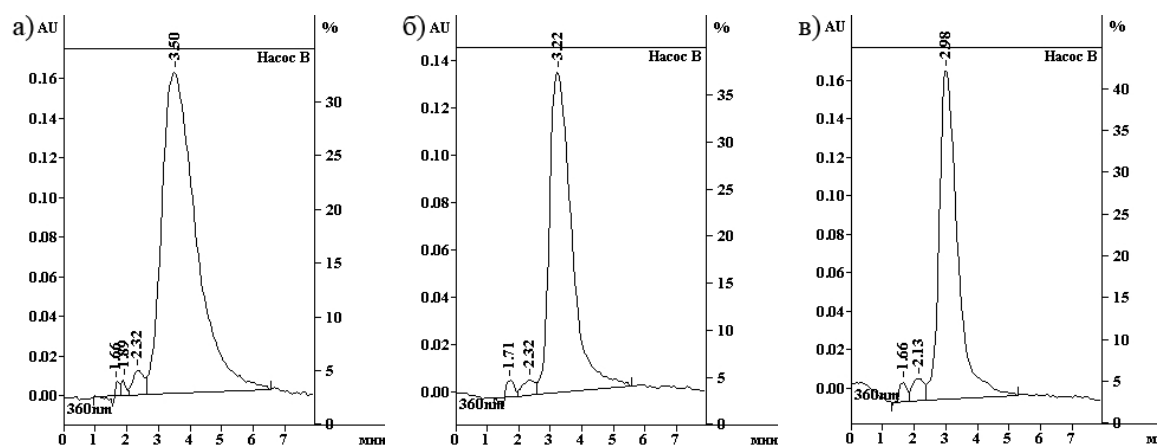


Рис. 2. Хроматограммы исходного ОМ раствора рхНЧ Ag ω 8, полученные при $T = 318$ К и соотношении изооктан : ТГФ в ПФ, равном: а) 65:35; б) 60:40; в) 55:45

На рис. 3 приведены хроматограммы проб исследуемого образца, полученные при постоянном составе ПФ, но при различных температурах. При увеличении температуры происходит уменьшение времени выхода основного пика детектируемых частиц. Предварительно можно сделать вывод о том, что адсорбция детектируемых частиц в данных условиях является экзотермическим процессом.

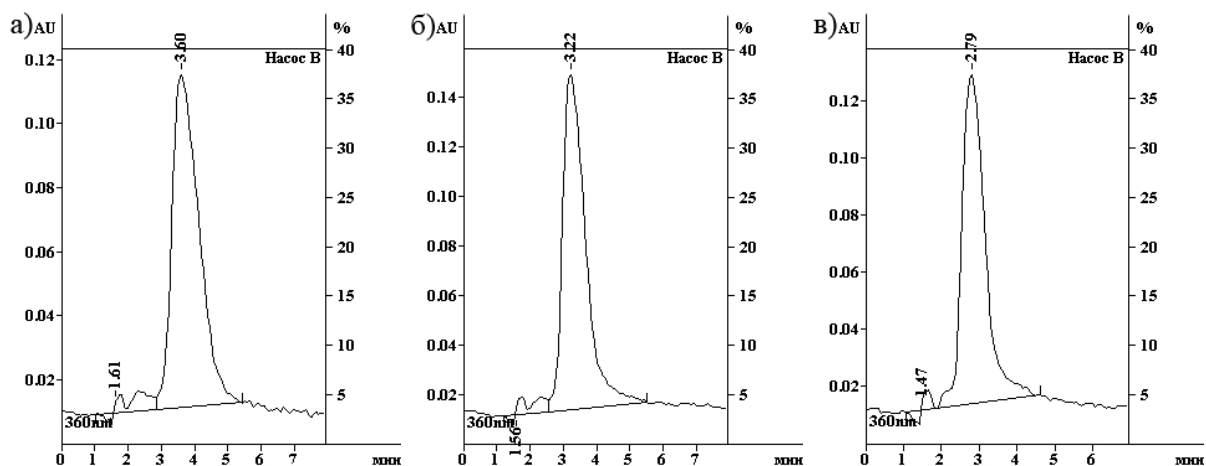


Рис. 3. Хроматограммы исходного ОМ раствора рхНЧ Ag ω 8, полученные при соотношении изооктан:ТГФ в ПФ, равном 60:40 и при T_{col} : а) 308 К; б) 318 К; в) 328 К.

Расчет термодинамических характеристик адсорбции

В табл. 1 представлены результаты обработки полученных хроматограмм: средние времена удерживания t_R , значение мертвого времени t_{R0} , исправленные времена удерживания t_R' (мин), исправленные удерживаемые объемы V_g' , значения $1/T$ и $\lg V_g'$, необходимые для построения графика и аналитических расчетов.

Для определения теплоты адсорбции ΔH графическим методом был построен график зависимости $\lg V_g'$ от $1/T$ (рис. 4):

Вычисление энтальпии адсорбции ΔH детектируемых частиц проводилось по формулам (3) – графический способ, – и (4) – аналитический способ, с учетом соотношения (7). Изобарный потенциал ΔG адсорбции вычислялся по формуле (5) с учетом (7), а энтропия ΔS – по формуле (6). При вычислении ΔH мы принимаем, что она не зависит от температуры. Полученные результаты приведены в табл. 2:

Таблица 1. Результаты обработки хроматограмм ОМ раствора НЧ Ag, полученных при разных температурах и составах ПФ

состав ПФ		65% i-C8, 35% ТГФ				60% i-C8, 40% ТГФ				55% i-C8, 45% ТГФ			
T, К	1/T	t _R , мин	t' _R , мин	V' _g , мкл	logV' _g	t _R , мин	t' _R , мин	V' _g , мкл	logV' _g	t _R , мин	t' _R , мин	V' _g , мкл	logV' _g
308	0.00325	3.74	1.97	197	2.295	3.55	1.78	178	2.251	3.33	1.61	161	2.207
318	0.00315	3.51	1.74	174	2.240	3.22	1.45	145	2.162	2.96	1.24	124	2.093
328	0.00305	3.36	1.59	159	2.202	2.81	1.04	104	2.017	2.64	0.92	92	1.964
338	0.00296	3.13	1.36	136	2.135	2.73	0.97	97	1.985	2.55	0.83	83	1.919
t _{R0} , мин		1.77											

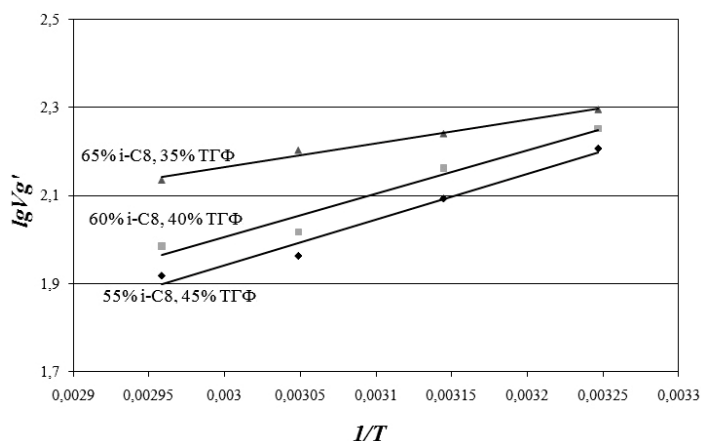
Рис. 4. График зависимости lgV'_g от $1/T$ при различных составах подвижной фазы

Таблица 2. ТХА рх НЧ Ag при различных составах подвижной фазы

Состав ПФ	- ΔH , кДж·моль ⁻¹		- ΔG , кДж·моль ⁻¹	- ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
	графический метод	аналитический метод		графический метод	аналитический метод
65% i-C8, 35% ТГФ	10±1	11±3	14±2	- 10±1	- 9±3
60% i-C8, 40% ТГФ	18±2	17±9	13±1	18±2	13±4
55% i-C8, 45% ТГФ	19±2	19±7	13±3	22±2	19±3

Все полученные значения теплот адсорбции являются отрицательными, следовательно, адсорбция НЧ Ag в условиях ОФ ВЭЖХ является экзотермическим процессом, как и предполагалось нами ранее. При увеличении содержания ТГФ в ПФ наблюдается возрастание теплоты адсорбции по абсолютной величине. Рассчитанные изобарные потенциалы тоже являются отрицательными, причем наименьшее значение было получено для системы с самым низким содержанием ТГФ (элюирующего компонента ПФ). Возрастание энтропии в системе наблюдается

только при самом низком содержании ТГФ в ПФ, в остальных случаях процесс адсорбции НЧ сопровождается снижением общей энтропии системы.

Заключение

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращенно-фазовом режиме были получены хроматограммы детектируемых частиц серебра, синтезированных радиационно-химическим методом в обратно-мицеллярном растворе, и определены их термодинамические характеристики адсорбции. Было выяснено, что время выхода основного пика детектируемых частиц снижается при изменении условий хроматографического анализа: 1) при увеличении содержания тетрагидрофурана в подвижной фазе ($T = \text{const}$), или 2) при повышении температуры (состав подвижной фазы постоянный). Это объясняется тем, что тетрагидрофуран обладает большей элюирующей силой по отношению к детектируемым частицам, и в случае увеличения концентрации тетрагидрофурана в подвижной фазе их время удерживания уменьшается. Процесс адсорбции детектируемых частиц является экзотермическим. Поэтому в случае изменения температуры колонки энергия адсорбции снижается и время удерживания уменьшается. Почти все рассчитанные значения термодинамических характеристик адсорбции (кроме энтропии адсорбции ΔS при самом низком проценте тетрагидрофурана) имеют отрицательные значения. Следовательно, адсорбция детектируемых частиц из обратно-мицеллярного раствора в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии протекает самопроизвольно и сопровождается выделением тепла.

Список литературы

1. Романов А.В., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Использование хроматографии для изучения адсорбции стабильных наночастиц серебра. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006, Т. 6, Вып. 2. – С. 242-249.
2. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Буланова А.В., Мякишева Е.А., Ревина А.А. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007, Т. 7, Вып. 1. – С. 98-105.
3. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Коломиец Л.Н., Ревина А.А., Волков А.А. Использование газовой и жидкостной хроматографии для исследования адсорбционных свойств наноматериалов и сорбентов, модифицированных стабильными наночастицами металлов // Хроматография на благо России. Сборник статей. – М.: «Граница». 2007. – С. 43-60.
4. Ревина А.А., Паркаева С.А., Суворова О.В., Белякова Л.Д., Сергеев М.О., Золотаревский В.И. Изучение адсорбции наночастиц палладия на кремнезёме методами спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010, Т. 46, № 6. – С. 578-583.
5. Ревина А.А. Патент [2357784](#) от [2009.06.10](#). Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. РФ// Бюллетень изобретений. 2009. № 16.
6. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М: Госхимиздат. 1953. 612 с.
7. Larionov O. Application of Chromatography in Physicochemical Investigations// Chromatography. Celebrating Michael Tswett's 125th Birthday. Published by InCom, Duesseldorf. 1997. P. 187-198.

Шафигулина Алевтина Дамировна – аспирант, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Ларионов Олег Георгиевич – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Ревина Александра Анатольевна – д.х.н., ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Пономарев Кирилл Валерьевич – к.х.н., научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Ларионова Александра Олеговна – младший научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Shafigulina Alevtina D. – postgraduate student, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Larionov Oleg G. – Doctor of Chemical Sciences, professor, senior research worker, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Revina Aleksandra A. – Doctor of Chemical Sciences, senior research worker, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Ponomarev Kirill V. – Candidate of Chemical Sciences, research worker, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Larionova Aleksandra O. – research worker, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow