

О.С. Курта<sup>1</sup>, В.С.Луців<sup>2</sup>, С.А. Курта<sup>2</sup>, І.І. Керестій<sup>2</sup>

## Визначення концентрації гідроксильних груп на поверхні високодисперсних кремнеземів

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», пл. Святого Юра, 3/4, Львів, 79646

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул.Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008

Проведено дослідження з кількісного визначення гідроксильних ОН-груп у залежності від величини питомої поверхні різних марок промислових зразків високодисперсних кремнеземів кількісним методом ІЧ-спектроскопії та зроблене уточнення способу розрахунку кількості ОН-груп графічним методом.

**Ключові слова:** кремнезем, ІЧ-спектроскопія, аеросил, гідратована поверхня.

O.S.Kurta<sup>1</sup>, V.S.Lutsiv<sup>2</sup>, S.A.Kurta<sup>2</sup>, I.I.Keresty<sup>2</sup>

## The determination of concentration hydroxyl group on the pyrogenic silica surface

<sup>1</sup>Lvivska Polytekhnika National University, Sviatoho Yura sq. 4, 79646 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

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.

**Key words:** silica, IR-spectroscopy method, pyrogenic silica.

Стаття поступила до редакції 10.12.2007; прийнята до друку 1.03.2008.

### Вступ

Активними адсорбційними центрами дегідратованої поверхні високодисперсних кремнеземів ( $\text{SiO}_2$ ) є атоми Силіцію з гідроксильною групою (нуклеофільний центр) і атоми Оксигену (електрофільний центр), а також ОН-групи, в яких атоми Гідрогену сприяють утворенню та руйнуванню перехідних комплексів, і силосанова група, яка також може бути реакційним центром при взаємодії з сильними електроноакцепторними 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  $\text{SiO}_2$  містить фізично адсорбовану воду, зв'язану міцними водневими зв'язками з координаційною водою і є більш сильним 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 знаходяться у поверхневому шарі високодисперсних кремнеземів-асилів, яку автори статті [5] пропонують визначати виходячи з середнього діаметру 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, який переважно використовується на заводах з виробництва високодисперсних кремнеземів (технічних марок «Орісел» та «Асил»), розміщених на Україні в м.Калуші.

### І. Експериментальна частина

Розрахунок концентрації гідроксильних груп проводиться за формулою, запропонованою Соболевым В.А. [6]:

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

де  $S_0$  – загальна площа питомої поверхні таблетки, яка знаходиться за ІЧ-спектральним аналізом,  $\text{см}^2$ :

$$S_0 = m \cdot A_0 \cdot S_{\text{пит}} / A_m \cdot 1000, \quad (2)$$

де  $m$  – маса всієї пігулки, мг;  $A_0$  – площа пігулки під ІЧ-випромінюванням,  $\text{см}^2$ ;  $A_m$  – площа всієї пігулки,  $\text{см}^2$ ;  $S_{\text{пит}}$  – величина питомої поверхні досліджуваного зразку,  $\text{см}^2/\text{г}$ ;  $P_{\text{пит}}$  – питома товщина поглинаючого шару пігулки,  $\text{г}/\text{см}^2$  ( $P_{\text{пит}} = m/A_m$ ).  $A_{\Delta 0}$  – інтегральний коефіцієнт поглинання;  $\Delta U_{1/2}$  – півширина ІЧ-смуги поглинання;

$$A_{\Delta 0} = 0,1665 \cdot n \cdot (553 - S_{\text{пит}}), [\text{ммоль}^{-1}] \quad (3)$$

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

Оптична густина  $D$  поглинаючого шару залежить від концентрації поверхневих груп аеросилу і описується рівнянням:

$$D = \lg I/I_0, \quad (4)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого на зразок ІЧ-випромінювання, %;  $I$  – інтенсивність ІЧ-випромінювання, яке пройшло через зразок, %.

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

Окрім цього, у формулі (1) багато коефіцієнтів виведено емпіричним шляхом, що дуже ускладнює її використання як універсальної формули для визначення концентрації поверхневих груп. Тому, необхідним стало градування ІЧ-спектрофотометра UR-20 та перевірка коефіцієнту перерахунку  $\text{tg}\alpha$  для формули  $C = \text{tg}\alpha \cdot D$  - переходу від оптичної густини до концентрації вільних поверхневих гідроксилів аеросилів.

За методикою Соболева [6] цей коефіцієнт для всіх марок кремнеземів складає  $\text{tg}\alpha = 0,7$ , а згідно проведеного нами розрахунку за графіками, зображеними на рис. 5 (кр.1.2.3), для кожної марки аеросилу він має значення: для А-175  $\text{tg}\alpha = 0,715$ , для А-300  $\text{tg}\alpha = 0,55$ , для А-380  $\text{tg}\alpha = 0,575$ , а середнє значення коефіцієнта для всіх марок аеросилів складає  $\text{tg}\alpha = 0,61$  (рис.6.).

Було проведено 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 пресувалися в пігулки розміром  $2,7 \times 0,8$  см під тиском 3,0 МПа, маса  $30 \pm 2$  мг.

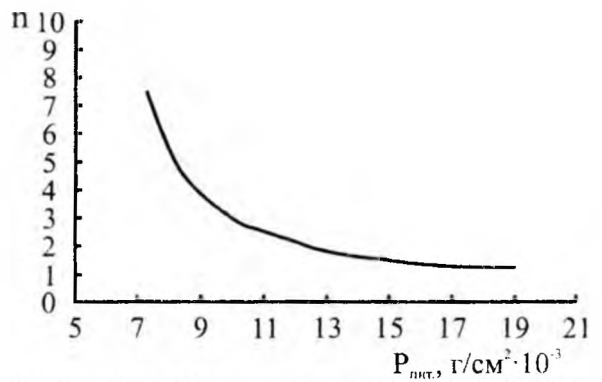


Рис.1 Залежність емпіричного коефіцієнта поглинання ( $n$ ) від питомої густини поглинаючого шару пігулки кремнезему

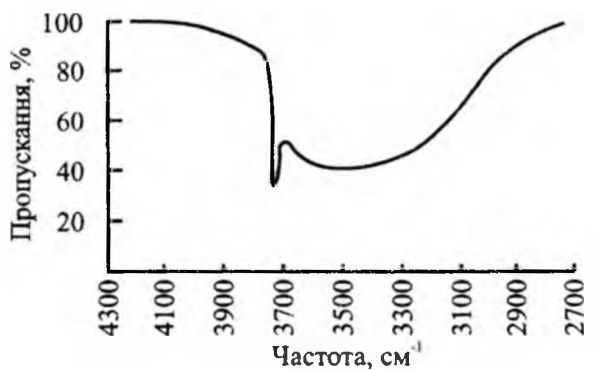


Рис.2 ІЧ-спектр аеросилу марки А-175

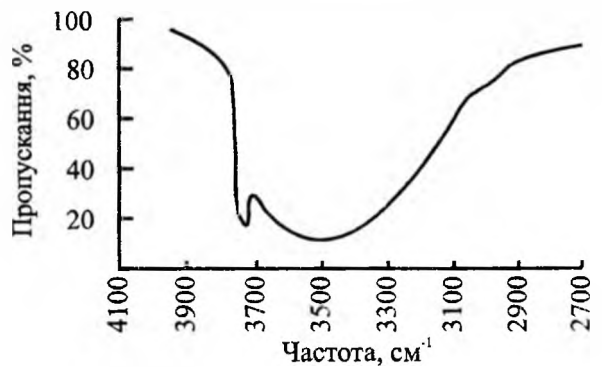


Рис.3 ІЧ-спектр аеросилу марки А-300

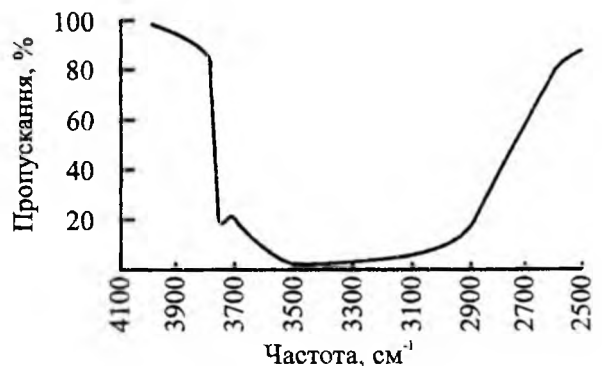


Рис.4 ІЧ-спектр аеросилу марки А-380

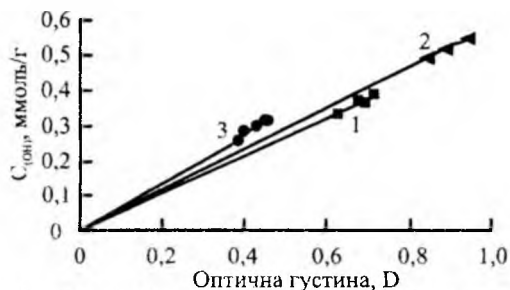


Рис.5. Залежність концентрації ОН-груп від оптичної густини для кремнеземів А-175(1), А-300(2), А-380(3)

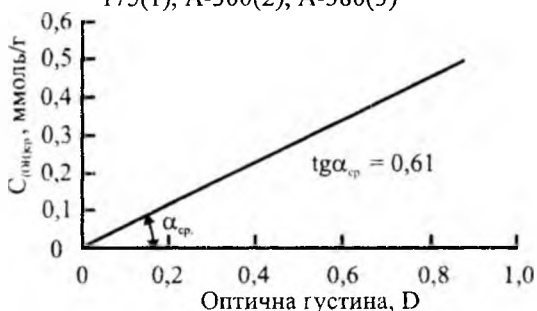


Рис.6. Залежність середньої концентрації ОН-груп від середньої оптичної густини для кремнеземів А-175(1), А-300(2), А-380(3)

ІЧ-спектри знімалися на спектрометрі UR-20 в проміжках хвильових частот смуг поглинання для областей 2500 - 4000  $\text{см}^{-1}$ . Умови запису на

приладі UR-20: ширина щілини 4,75; зусилля 8/8; швидкість реєстрації 64  $\text{см}/\text{хв.}$ ; швидкість подачі діаграми – 4 с. (0-100%); швидкість проходження діаграми 10  $\text{мм}/100\text{см}$ ; бленд 5%; розжарення глобара 2; охолодження 1 л/хв.

Кількісне визначення привитих груп на поверхні кремнезему проводилося за методикою Соболева [6]. Визначення концентрації проводили за формулою (1).

## II. Результати та обговорення

Після зняття ІЧ-спектру поверхневої сполуки аеросилу для ОН-груп в діапазоні 3750  $\text{см}^{-1}$ , криві, які відповідають поглинанням коливань вище вказаних груп, були поділені по контуру на 10-12 частин. Для кожної точки визначалась інтенсивність  $I$  та порівнювалася з вихідною інтенсивністю  $I_0$ . За формулою (4) була визначена оптична густина в максимумі інтенсивності. Дотична проводилася по сусіднім основам дослідженої кривої (рис. 2 - 4). Далі графічним шляхом побудови кривої  $D = f(U_{1/2})$  було знайдено напівширину кривої  $\Delta U_{1/2}$  і, згідно формул (2), (3) вираховували  $S_0$  – величину поверхні, яка знаходиться під дією ІЧ-променів і  $A_v$  – інтегральний коефіцієнт поглинання

Таблиця 1  
Експериментальні дані визначення концентрації ОН-груп в аеросилах марок А-175, А-300, А-380

Марка $\text{SiO}_2$	$S_{\text{літ.}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{літ. ср.}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	D	$D_{\text{ср}}$	$\Delta U_{1/2}$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta U_{1/2 \text{ ср.}}$ , $\text{см}^{-1}$	C(OH), ммоль/г	$C_{\text{ср}}$ (OH), ммоль/г	C [OH] літ.	$\text{tg } \alpha = K_{\text{ср}}$	$K = K_{\text{ср}} / \Delta U_{1/2}$
А-175	150	161,8	0,381	0,422	20	18,6	0,2	0,26	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				
А-300	288	303,1	0,715	0,733	18	17	0,38	0,37	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				
А-380	340	352,9	0,9	0,868	19	18	0,50	0,48	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				

( $n$  – емпіричний коефіцієнт, який залежить від питомої товщини поглинаючого шару.  $P_{\text{лит}}$  для вихідних кремнеземів знаходили за рис.1. Результати досліджень для вихідних кремнеземів А-175, А-300, А-380 представлені в табл. 1.

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

Порівнюючи одержані експериментальні значення  $C_{\text{сп}}[\text{ОН}]\text{-груп}$  з літературними даними [6]  $C[\text{ОН}]_{\text{лит}}$  значення концентрацій гідроксильних груп на поверхні різних марок аеросилів, бачимо що літературні  $C[\text{ОН}]_{\text{А-175}} = 0,4$ ;  $C[\text{ОН}]_{\text{А-300}} = 0,5$ ;  $C[\text{ОН}]_{\text{А-380}} = 0,6$  дуже мало відрізняється від експериментальних даних, крім аеросилу марки А-175. Тому, ми пропонуємо користуватися більш точним і універсальним коефіцієнтом  $K = K_{\text{сп}} / \Delta U_{1/2}$ , який для всіх марок аеросилів однаковий 0,03 (табл.4), бо враховує півширину  $U_{1/2}$ .

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

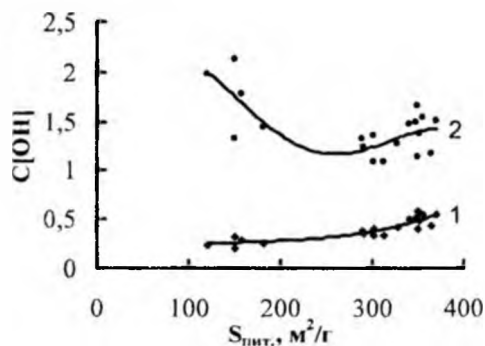


Рис.7. Залежність концентрації  $\text{ОН}$ -груп від питомої поверхні кремнеземів (1-  $C[\text{ммоль}/\text{г}] = f(S_{\text{пит}})$ , 2-  $C[\text{ммоль} \cdot 10^{-3}/\text{м}^2] = f(S_{\text{лит}})$ )

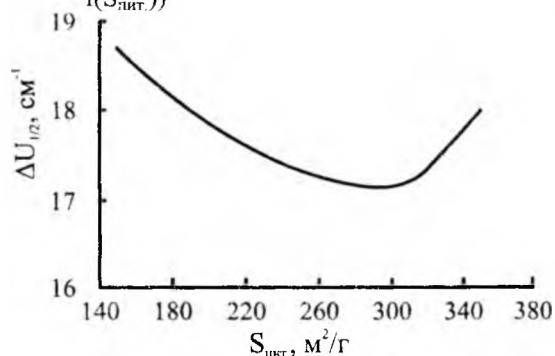


Рис.8. Залежність півширини випромінювання від питомої поверхні кремнеземів

## Висновки

Таким чином, використання в методі кількісного визначення концентрації  $\text{ОН}$ -груп на поверхні високодисперсних кремнеземів, при розрахунку ІЧ-спектрів універсального коефіцієнта  $K = K_{\text{сп}} / \Delta U_{1/2}$ , приводить до одержання більш точних і відтворювальних результатів.

1. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2-х ч. - М:Мир,1982.-Ч.1,2.-1127с.
2. Соболев В.А., Иванов В.С., Фурман В.И. Свойства поверхности пирогенного кремнезема в зависимости от степени дисперсности  $\text{SiO}_2$  // Укр.хим.журн. – 1977. – Т.49, № 2. - С.147-152.
3. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. - М.:Наука,1972. – 459 с.
4. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема.Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - К.: Наукова думка, 1992. – 20 с.
5. Миرونюк І.Ф., В.М.Огенко. Концентрація гідроксильних груп поверхні пірогенного кремнезему як функція його дисперсності // Доповіді 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. – 20 с.

**Курта О.С.** – аспірант кафедри неорганічної хімії Національного університету «Львівська політехніка».

**Луців В.С.** – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Курта С.А.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Керестій І.І.** – магістрант кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.