

سنتز میکروسیلیکای مزوپور کروی شکل و کاربرد آن به عنوان فاز ساکن معکوس در سوانگاری مایعی با کارایی بالا

کوروش تبار حیدر^{۱*}، زینب دین محمدپور^۲ و مریم افشارپور^۳

- ۱- دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی تجزیه، پژوهشکده فناوری‌های پاک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی تجزیه، پژوهشکده فناوری‌های پاک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران
- ۳- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی معدنی، پژوهشکده توسعه فرایندهای شیمیایی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۶، بازنگری: تیر ۱۳۹۶، پذیرش: مرداد ۱۳۹۶

چکیده: بستر فازهای ساکن ستون‌های سوانگاری مایعی با کارایی بالا بیشتر سیلیکا است. سیلیکای مزوپور به دلیل ویژگی‌های خاصی که دارد، بیشتر استفاده می‌شود. از طرفی، ذرات کروی سیلیکای مزوپور نسبت به ذرات نامنظم کارایی بیشتر و فشار برگشتی کمتری را ایجاد می‌کنند. بنابراین، در این پژوهش، سیلیکای مزوپور کروی شکل با میانگین اندازه ذرات حدود $5.5 \mu\text{m}$ ، سطح ویژه حدود $670 \text{ m}^2/\text{g}$ و قطر حفره‌ی حدود 7 nm با بهینه‌سازی روش سنتز دومرحله‌ای با استفاده از تترااتوکسی سیلان، بسیار سه‌بخشی دوگانه‌دوست، ستیل‌تری‌متیل آمونیم برمید و اتانول به‌دست آمد. تعیین ریخت و اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری سطح ویژه و اندازه حفرات با استفاده از روش جذب - واجذب نیتروژن انجام شد. پس از بهینه‌سازی، نمونه سیلیکای موردنظر با اکتادسیل دی‌متیل کلروسیلان عامل‌دار شد که طبق نتایج آنالیز عنصری حدود ۲۱٪ کربن داشت. سپس این فاز ساکن با روش پر کردن با دوغاب در ستون 25 cm با قطر داخلی 4.0 mm پر و برای جداسازی مخلوط‌های آلکیل بنزن‌های یک تا پنج کربنی، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، پیریدین و فنل (برای بررسی میزان سیلانول‌های سطحی فعال) و مشتقات پیریدین ارزیابی شد. نتایج به‌دست آمده، تکرارپذیری و پایداری این فاز را نشان داد. کارایی ستون برای بنزن با تعداد بشقابک نظری برابر با ۱۴۸۴، از سایر ترکیبات بیشتر است. قدرت تفکیک ترکیبات بین ۱ تا ۴ بود و با توجه به فاکتورهای دنباله‌دار شدن، پیک‌ها به‌تقریب متقارن بودند، به‌جز مشتقات پیریدین که کمی دنباله‌دار بودند.

واژه‌های کلیدی: سیلیکای مزوپور، سوانگاری مایعی با کارایی بالا، فاز ساکن معکوس

مقدمه

مانند تترااتیل‌ارتوسیلیکات^۲ (TEOS) و تترا‌متیل‌ارتوسیلیکات^۳ (TMOS) هستند. شرایط سنتز مانند منبع سیلیکا، نوع ماده فعال در سطح، قدرت یونی، pH و ترکیب درصد مخلوط واکنش، دما و مدت سنتز و صورت‌بندی^۴ مایسلی ماده فعال در سطح،

سیلیکاهای مزوپور مواد معدنی سنتز شده در حضور مواد فعال در سطح^۱ به‌عنوان قالب برای بسپارش گونه‌های سیلیکایی به‌دست آمده از منابع متفاوت سیلیکا (سدیم سیلیکات، آلکوکسیدها

1. Surfactants

2. Tetraethylorthosilicate

3. Tetramethylorthosilicate

4. Conformation

سطح کاتیونی و غیر یونی متداول، بسپارهای کمکی سه‌بخشی دوگانه‌دوست به‌عنوان قالب‌های بسیار مؤثر برای سنتز سیلیکای مزوپور با اندازه حفرات بزرگ و یکنواخت (تا 50 nm) مانند SBA-15 استفاده شده‌اند [۱۵ تا ۱۶]. روش سنتز دومرحله‌ای نیز برای تهیه‌ی کره‌های سیلیکای مزوپور با تنظیم pH [۱۷، ۱۸] یا با مقادیر کم فلورید به‌عنوان کاتالیست [۱۹ تا ۲۰] توسعه یافته است.

بیشترین فاز ساکنی که برای HPLC استفاده می‌شود ذرات سیلیکا هستند. سیلیکاهای استفاده‌شده در ستون‌های HPLC تجاری به‌طور معمول سطح کمتری از سیلیکاهای مورد استفاده در سایر کاربردها دارند و توزیع اندازه حفرات آن‌ها زیاد است. ستون‌های پر شده با ذرات سیلیکای مزوپور کروی یا به‌تقریب کروی برای سوانگاری بهتر هستند چون ذرات کروی کارایی بالاتر، پایداری ستون بهتر و فشارهای برگشتی کمتری را در مقایسه با ذرات نامنظم فراهم می‌کنند [۲۱].

در این پژوهش، سیلیکای مزوپور کروی شکل با بهینه‌سازی روش سنتز دومرحله‌ای با استفاده از تترائتوکسی‌سیلان به‌عنوان پیش‌ساز سیلیکا، بسپار سه‌بخشی دوگانه‌دوست P123^۶ به‌عنوان ماده فعال در سطح، ماده فعال در سطح کمکی CTAB و اتانول به‌عنوان حلال کمکی به‌دست می‌آید. سپس با اکتادسیل‌دی‌متیل کلروسیلان (C18) عامل‌دار شده و برای جداسازی مخلوط‌های جداگانه از آلکیل بنزن‌های یک تا پنج کربنی، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای^۷ (PAHs) و مشتقات پیریدین ارزیابی می‌شود. مخلوط پیریدین و فنل نیز برای بررسی میزان سیلانول‌های سطحی فعال به‌کار می‌رود [۲۲].

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌های استفاده‌شده

بسپار P123 (M=5800 EO₂₀PO₇₀EO₂₀) از شرکت سیگما-آلدریج^۸ خریداری شد. CTAB، TEOS، اتانول، هیدروکلریک اسید ۳۷٪، پارازیلین، دی‌اتیل اتر، تتراهیدروفوران، آمونیم استات،

برهم‌کنش‌های سیلیکا - ماده فعال در سطح و درجه‌ی بسپارش سیلیکا را تغییر می‌دهند [۱ تا ۲]. این شرایط مشخصات ساختار متخلخل (نوع مزوساختار، قطر و حجم حفرات و ضخامت دیواره) و ریخت‌شناسی ماکروسکوپی^۱ و پایداری‌های حرارتی، آب‌گرایی^۲ و مکانیکی را تعیین می‌کنند [۳ تا ۵].

سیلیکاهای مزوپور کاربردهای زیادی در کاتالیز، جداسازی، نانوکامپوزیت‌ها، حسگرها، داروسازی و وسایل نوری دارند. این مواد ویژگی‌های قابل‌توجهی مانند سطح زیاد، حجم حفره‌ی بزرگ، قطر حفره‌ی قابل تنظیم، توزیع اندازه حفرات باریک و ساختار حفره‌ی منظم دارند که انتظار می‌رود ظرفیت بازداری، گزینش‌پذیری جداسازی، سینتیک جداسازی و نفوذپذیری ستون را بهبود دهند. سیلیکاهای مزوپور همچنین، می‌توانند به‌راحتی عامل‌دار شوند. در نتیجه این مواد می‌توانند به‌عنوان فاز ساکن خوبی در سوانگاری مایعی با کارایی بالا^۳ (HPLC) مورد استفاده قرار گیرند [۶ تا ۹].

تلاش‌های بسیاری برای سنتز کره‌های سیلیکای مزوپور با اندازه و قطر حفره‌ی معین، انجام شده است چون کنترل ریخت ذره و اندازه حفرات سیلیکای مزوپور می‌تواند امکانات جدیدی را برای کاربرد آن در سوانگاری فراهم کند. کره‌های سیلیکای مزوپور در اندازه‌ی چند میکرومتر با روش‌های متفاوتی سنتز شده‌اند. فرایند پیچیده است و شامل خودهم‌گذاری ماده فعال در سطح در محلول، مزوفازها و واکنش تراکم سیلیکات است. سیلیکای مزوپور را می‌توان با دو روش کلیایی و اسیدی سنتز کرد که با استفاده از روش اسیدی می‌توان به مورفولوژی‌های متنوعی دست‌یافت [۳]. کره‌های سیلیکای مزوپور تهیه‌شده با روش اسیدی ابتدا با استفاده از ماده فعال در سطح کاتیونی تحت شرایط اسیدی سنتز شدند [۱۰ تا ۱۱]. کره‌های سیلیکای متفاوتی نیز با استفاده از ماده فعال در سطح غیر یونی به‌عنوان قالب تحت شرایط اسیدی با خودهم‌گذاری^۴ به کمک نمک [۱۲] و یا افزودن ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید^۵ (CTAB) به‌عنوان ماده فعال در سطح کمکی [۱۳ تا ۱۴] سنتز شده‌اند. در مقایسه با مواد فعال در

1. Macroscopic morphology 2. Hydrothermal 3. High Performance Liquid Chromatography 4. Self-assembly
5. Cetyltrimethylammonium bromide 6. Poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block- poly(ethylene oxide)
7. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 8. Sigma-Aldrich

Sonorex RK 156 (ساخت آلمان) نیز مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز میکروسلیکای مزوپور کروی شکل

دو روش کلی برای سنتز میکروسلیکای مزوپور کروی شکل به کار رفت که برای تهیه نمونه مورد نظر تغییراتی در این دو روش ایجاد شد.

روش اول: ۳/۳ گرم P123 در ۲۷/۵ ml اتانول حل شد. ۳۳ ml آب مقطر و ۶۶ ml از (۲M) HCl به آن افزوده و سپس ۰/۵۵ گرم CTAB در آن حل شد. درحالی که محلول به دست آمده با سرعت ۵۰۰ rpm با همزن مغناطیسی در دمای محیط هم زده می شد، ۱۱ ml از TEOS به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه با همان سرعت هم زده شد. محلول به داخل اتوکلاو منتقل و در آن به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰°C و سپس به مدت ۱۵/۵ ساعت در دمای ۱۲۰°C قرار داده شد. رسوب سفید به دست آمده صاف شده و با آب یون زده و سپس اتانول شسته شد. جامد به دست آمده طی ۲۴ ساعت در دمای ۹۰°C در آن خشک و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰°C در کوره قرار داده شد. چهار نمونه دیگر با تغییراتی در روش اول سنتز شدند که به طور خلاصه شرایط به کار گرفته شده در جدول ۱ آورده شده است.

استیک اسید گلاسیال، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، پروپیل بنزن، بوتیل بنزن، پنتیل بنزن، نفتالن، آنتراسن، پیرن، پیریدین، فنل، ۲-آمینوپیریدین، ۲-متیل پیریدین، ۴،۲-دی متیل پیریدین و ۲-بنزیل پیریدین از شرکت مرک^۱ تهیه شدند. استونیتریل و متانول با خلوص HPLC از شرکت کالدون^۲ خریداری شدند. آب مورد استفاده در آزمایشها از سامانه Millipore Milli-Q (آمریکا) به دست آمد. از اکتادسیل دی متیل کلروسیلان سنتز شده [۲۳] برای سنتز فاز ساکن C₁₈ استفاده شد.

دستگاه جذب- واجذب نیتروژن BELSORP Mini II (ساخت ژاپن) برای تعیین عامل های حفره و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ Vega 3 TESCAN (SEM) (ساخت جمهوری چک) برای ریخت شناسی ذرات سیلیکای سنتز شده استفاده شدند. دستگاه تجزیه ی عنصری Thermo Quest-Fash EA 1112 (آمریکا) برای تعیین درصد کربن فاز ساکن سنتز شده به کار رفت. فاز ساکن سنتز شده با استفاده از دستگاه پرکننده ی ستون نیوماتیک^۴ Knauer K-1900 (ساخت آلمان) در ستون پر شدند و آزمون ستون با دستگاه HPLC دارای پمپ مدل K-1001، گاززدای حلال ها با مدل K-1500 و آشکارساز UV مدل K-2600 که همگی از شرکت Knauer آلمان بودند، انجام شد. حمام فراصوت^۵

جدول ۱ تغییرات ایجاد شده در روش اول سنتز

نمونه	کد نمونه	حلال مورد استفاده برای شستشو در مرحله ی صاف کردن	دمای دومین مرحله ی گرمادهی (°C)	P123 (g)	CTAB (g)	توضیحات
۱	SiO ₂ -1	۱۲۰ ml آب یون زوده و اتانول ۵۰:۵۰ (v:v)	۱۲۰	۳،۳۰	۰،۵۵	_____
۲	SiO ₂ -2	۱۲۰ ml آب یون زوده و اتانول ۵۰:۵۰ (v:v)	۱۳۰	۳،۳۰	۰،۵۵	_____
۳	SiO ₂ -3	۱۲۰ ml اتانول	۱۵۰	۳،۳۰	۰،۵۵	_____
۴	SiO ₂ -4	۱۲۰ ml اتانول	۱۵۰	۲،۳۱	۰،۳۹	_____
۵	SiO ₂ -5	۱۲۰ ml اتانول	۱۳۰	۳،۳۰	۰،۵۵	در حضور فشار بخار حلال

1. Merck 2. Caledon 3. Scanning Electron Microscope 4. Pneumatic 5. Ultrasonic bath 6. Autoclave

به طور خلاصه شرایط به کار گرفته شده در جدول ۲ آورده شده است.

سنتر فاز ساکن C_{18}

۲٫۵ گرم از نمونه SiO_2-8 پس از آسیاب شدن، به مدت دو ساعت در آن خلاء در دمای $150^\circ C$ قرار داده شد. سپس ۳ ml اکتادسیل دی متیل کلروسیلان در ۵۰ ml پارازایلین خشک حل و به نمونه سیلیکا افزوده شد. مخلوط به دست آمده گرمادهی و به مدت ۱۵ ساعت بازروانی شد. در کل مدت واکنش از گاز آرگون برای هم زدن استفاده شد. سپس مخلوط واکنش تحت گاز آرگون صاف و به ترتیب با دی اتیل اتر، تتراهیدروفوران و متانول شسته شد. جامد به دست آمده، با استفاده از سوکسله با متانول به مدت ۹ ساعت شسته و سپس به مدت ۵ ساعت در آن در دمای $100^\circ C$ قرار داده شد.

آزمون ستون

برای پر کردن ستون ۲۵ cm با قطر داخلی ۴٫۰ mm با استفاده از دستگاه پرکننده ستون نیوماتیک Knauer K-1900، حدود ۶۰ ml مخلوط ۵۰:۵۰ ایزوپروپانول و تتراهیدروفوران به ۲٫۵ گرم از فاز ساکن سنتر شده افزوده و در حمام فراصوت قرار داده شد تا فاز ساکن به طور کامل در مخلوط حلال ها پخش شود. بلافاصله دوغاب حاصل به داخل مخزن پرکننده منتقل شده و مخزن با متانول پر شد. فشار ۵۰۰ bar اعمال شد تا زمانی که متانول جایگزین مخلوط ایزوپروپانول و تتراهیدروفوران شود. سپس ستون پر شده برای جداسازی مخلوط های جداگانه از آلکیل بنزن ها، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای، پیریدین و فنل و همچنین مشتقات پیریدین به کار رفت.

نتیجه ها و بحث

شناسایی میکروسلیکای مزوپور کروی شکل

نمودارهای هم دما جذب - واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات همه ی نمونه های سیلیکای سنتر شده در شکل های ۱ و

روش دوم: ۳٫۳ گرم P123 در ۲۲ ml اتانول حل شد. پس از حل شدن ۰٫۵۵ گرم CTAB در آن، ۲۶٫۴ ml آب نیز افزوده شد. به محلولی متشکل از ۵٫۵ ml اتانول و ۶۶ ml آب مقطر درحالی که با همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده می شد، ۱۱ ml از TEOS قطره قطره افزوده و به مدت ۵ دقیقه با همان سرعت هم زده شد. درحالی که محلول اول با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده می شد، محلول دوم قطره قطره به آن افزوده و به مدت ۵ دقیقه با همان سرعت هم زده شد. درحالی که هم زدن ادامه داشت، ۶۶ ml از ۲M HCl قطره قطره به محلول به دست آمده افزوده شده و به مدت ۱۰ دقیقه با همان سرعت هم زده شد. محلول به داخل اتوکلاو منتقل شده و در آن قرار داده شد. دمای آن با سرعت $5^\circ C/min$ به $80^\circ C$ رسید و به مدت ۵ ساعت در این دما نگه داشته شد. سپس با همان سرعت به دمای $130^\circ C$ رسید و به مدت ۱۲ ساعت در آن دما باقی ماند. پس از آن با همان سرعت قبلی سرد شد. رسوب سفید به دست آمده صاف و با ۱۲۰ ml اتانول شسته شد. جامد به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای $90^\circ C$ خشک و سپس در کوره قرار داده شد. دمای کوره با سرعت $2^\circ C/min$ به $550^\circ C$ رسید و پس از ۵ ساعت، با سرعت کمتری سرد شد.

چهار نمونه ی دیگر نیز با تغییراتی در این روش سنتر شدند که

جدول ۲ تغییرات ایجاد شده در روش دوم سنتر

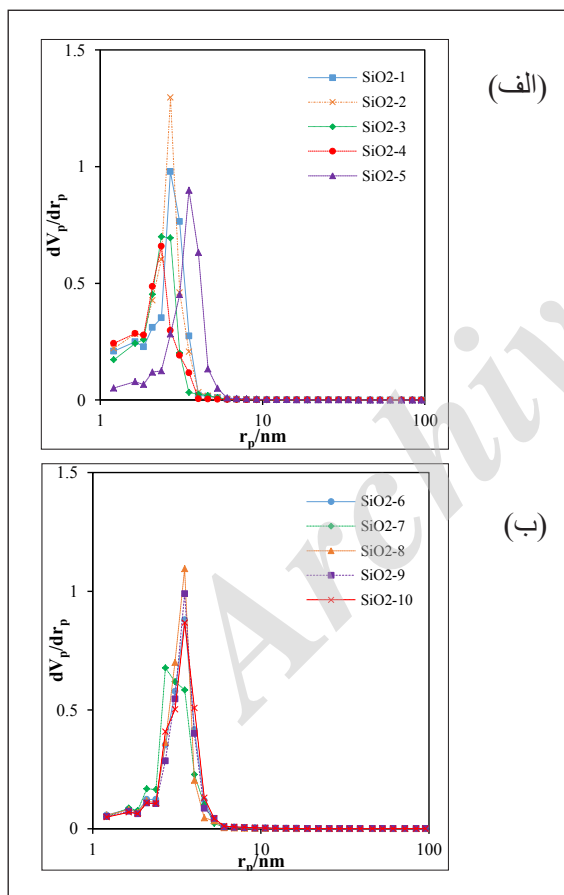
نمونه	کد نمونه	CTAB: P123 (نسبت مولی)	دمای کلسینه کردن ($^\circ C$)	مدت کلسینه کردن (ساعت)
۶	SiO_2-6	۱:۶	۵۵۰	۵
۷	SiO_2-7	۱٫۵:۶	۵۵۰	۵
۸	SiO_2-8	۱:۶	۵۰۰	۱۵
۹*	SiO_2-9	۱:۶	۵۵۰	۵
۱۰	SiO_2-10	۱:۶	۵۰۰	۵

*پیش از صاف کردن، ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شده و یک ساعت ساکن ماند. در مرحله ی خشک کردن از آن خلاء استفاده شد.

1. Isotherm

هر نمونه است.

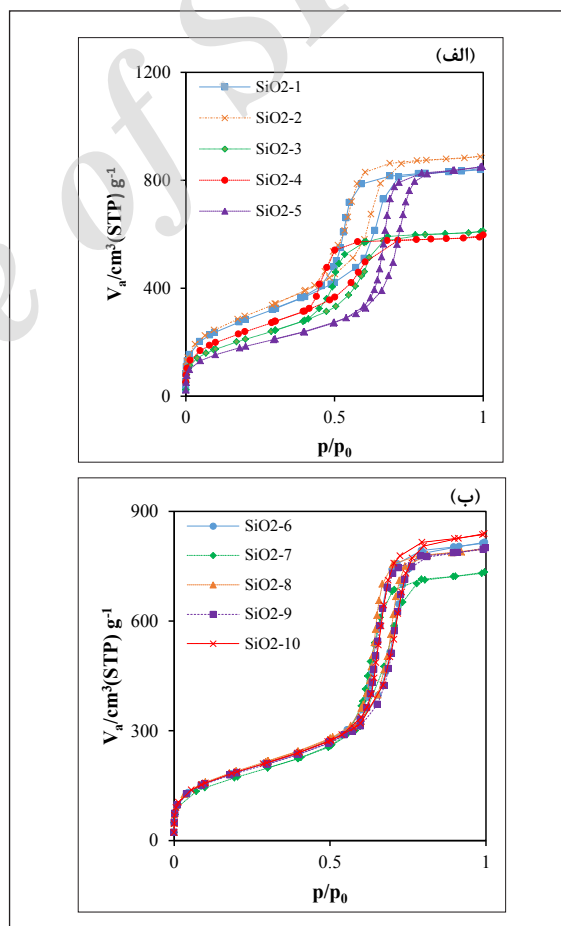
چهار نمونه‌ی اول که در روش سنتز آن‌ها، بخار به‌دست آمده از حلال‌ها طی دو مرحله‌ی آب‌گرمایی از اتوکلاو خارج شدند، هم‌دمای‌های مشابهی دارند و همان‌طور که پیش از این نیز ذکر شد، فقط در حلقه‌ی پسماند نمونه‌ی چهارم که غلظت هر دو ماده فعال در سطح ۳۰٪ کاهش یافت، تفاوت مشاهده می‌شود. شش نمونه‌ی بعدی که در حضور فشار بخار حلال‌ها سنتز شده‌اند نیز هم‌دمای‌های یکسانی دارند و همچنین تغییر روش سنتز و حتی افزایش مقدار یکی از مواد فعال در سطح تغییری در حلقه‌ی پسماند ایجاد نکرده است.



شکل ۲ نمودار توزیع اندازه حفرات به‌دست آمده از داده‌های جذب نیتروژن مربوط به نمونه‌های میکروسیلیکای مزوپور کروی شکل سنتز شده با (الف) روش اول و (ب) روش دوم

1. Hysteresis loop

۲ و عامل‌های ساختار حفره‌ی آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن همه‌ی نمونه‌های سیلیکای سنتز شده از نوع IV بوده که نشان‌دهنده‌ی ساختار مزوپوری آن‌ها است و همچنین حلقه‌ی پسماند همه‌ی آن‌ها از نوع H₁ است یعنی حفرات شبه استوانه‌ای منظم هستند که از تجمع کره‌های سیلیکای به‌تقریب یکنواخت به‌دست می‌آیند. فقط در نمونه‌ی SiO₂-4، حلقه‌ی پسماند به سمت H₂ متمایل شده است (شکل ۱) که نشان‌دهنده‌ی بی‌نظمی در حفرات است. همچنین، توزیع اندازه حفرات در تمام نمونه‌ها کم بوده (شکل ۲) که نشان‌دهنده‌ی وجود حفراتی با اندازه‌های به نسبت یکدست در

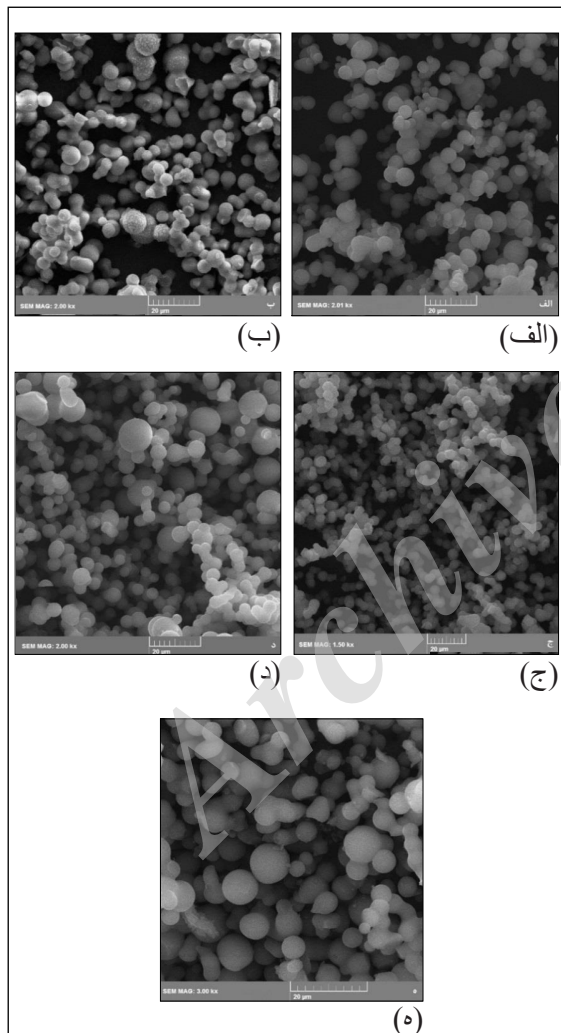


شکل ۱ نمودارهای هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن نمونه‌های میکروسیلیکای مزوپور کروی شکل سنتز شده با (الف) روش اول و (ب) روش دوم

جدول ۳ عامل‌های ساختار حفره‌ی سیلیکاهای مزوپور کروی شکل سنتز شده

کد نمونه	سطح ویژه (m ² /g)	قطر حفره (nm)	حجم حفره (cm ³ /g)
SiO ₂ -1	۱۰۱۲	۵,۴۲	۱,۲۷
SiO ₂ -2	۱۰۷۱	۵,۴۲	۱,۳۶
SiO ₂ -3	۷۶۶	۴,۴۶	۰,۹۵
SiO ₂ -4	۸۶۸	۴,۷۶	۰,۸۷
SiO ₂ -5	۶۵۹	۷,۰۶	۱,۳۵
SiO ₂ -6	۶۶۶	۷,۰۶	۱,۲۸
SiO ₂ -7	۶۲۱	۵,۴۲	۱,۱۷
SiO ₂ -8	۶۷۵	۷,۰۶	۱,۲۶
SiO ₂ -9	۶۵۴	۷,۰۶	۱,۲۵
SiO ₂ -10	۶۶۷	۷,۰۶	۱,۳۲

بهم‌چسبیدگی ذرات می‌شود (شکل ۳-ب، ج و د). کاهش هر دو ماده فعال در سطح به یک‌میزان، تأثیری در بهبود ریخت و بهم‌چسبیدگی ذرات ندارد (شکل ۳-د). افزایش مقدار ماده فعال در سطح CTAB که باعث ایجاد شکل کروی می‌شود، قراردادن در حمام فراصوت پیش از صاف کردن و خشک کردن در آن خلاء بهم‌چسبیدگی کره‌های سیلیکا را کاهش نمی‌دهد (به ترتیب شکل ۴-ب و د).



حلال مورد استفاده در مرحله‌ی صاف کردن، دما، فشار بخار حلال‌ها در مراحل آب‌گرمایی و مقدار مواد فعال در سطح بر سطح ویژه تأثیر می‌گذارند که در این میان، تأثیر مقدار مواد فعال در سطح به خصوص ماده فعال در سطح CTAB کمتر است. استفاده از اتانول به عنوان حلال در مرحله‌ی صاف کردن و حضور فشار بخار حلال‌ها طی دو مرحله‌ی آب‌گرمایی، سطح ویژه را بسیار کاهش می‌دهند. اندازه‌ی حفرات تحت تأثیر مقدار مواد فعال در سطح، فشار بخار حلال‌ها طی مراحل آب‌گرمایی، حلال مورد استفاده در مرحله‌ی صاف کردن و دما است.

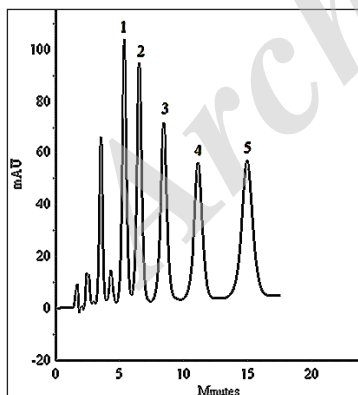
شکل و اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده با استفاده از تصاویر SEM مورد مطالعه قرار گرفتند (شکل‌های ۳ و ۴). نتایج، سنتز میکروسلیکای کروی را در تمام نمونه‌ها نشان می‌دهد. از نظر متقارن بودن ذرات، نمونه‌های SiO₂-1 (شکل ۳-الف) و SiO₂-6 تا SiO₂-10 (نمونه‌های به دست آمده از روش دوم، شکل ۴) بهتر از سایر نمونه‌های سنتز شده هستند. در نمونه‌های SiO₂-8 تا SiO₂-10 (شکل ۴-ج، د و ه)، بهم‌چسبیدگی ذرات سیلیکا کمتر است که در این میان، نمونه‌ی SiO₂-8 ذرات جداتری دارد.

افزایش دمای دومین مرحله آب‌گرمایی باعث افزایش

شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های میکروسلیکای مزوپور کروی شکل سنتز شده با روش اول: (الف) SiO₂-1، (ب) SiO₂-2، (ج) SiO₂-3، (د) SiO₂-4 و (ه) SiO₂-5

۲۱٫۸٪ کربن داشت که درصد بالایی از کربن به حساب می‌آید. ستون پر شده با فاز ساکن (ستون C₁₈) برای جداسازی مخلوط آلکیل بنزن‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای و همچنین، مخلوط پیریدین و فنل به کار رفت که در تمام این موارد سرعت جریان فاز متحرک ۱ ml/min بود و طول موج آشکارساز ۲۵۴ nm انتخاب شد.

شکل ۵ سوانگاشت^۱ مربوط به مخلوط آلکیل بنزن‌ها با فاز متحرک استونیتریل - آب یون‌زوده با نسبت حجمی ۷۰:۳۰ را نشان می‌دهد. عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای این ترکیبات در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به شکل ۵ مشخص است که جداسازی آلکیل بنزن‌ها به خوبی انجام می‌گیرد. قدرت تفکیک و گزینش‌پذیری (α) میان تولوئن و اتیل بنزن کمتر از قدرت تفکیک و گزینش‌پذیری میان ترکیبات دیگر است. تعداد بشقاب‌های نظری (N) ستون برای پنتیل بنزن بیشتر از سایر آلکیل بنزن‌های استفاده شده در این آزمون است. فاکتور دنباله‌دار شدن (TF) پیک نزدیک به ۱ است که قابل قبول است. درکل، کارایی این ستون برای پنتیل بنزن بالاتر از سایر آلکیل بنزن‌های استفاده شده در این آزمون است.



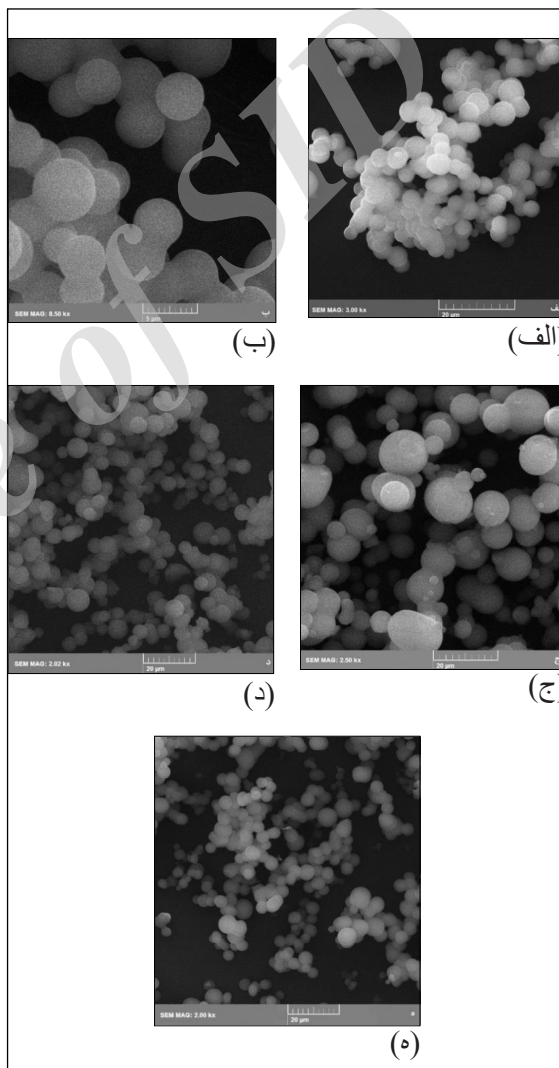
شکل ۵ سوانگاشت مربوط به مخلوط آلکیل بنزن‌ها شامل تولوئن (۱) ppm ۶۰۰ (۲) اتیل بنزن ppm ۶۰۰ (۳) پروپیل بنزن ppm ۷۲۰ (۴) بوتیل بنزن ppm ۷۸۰ (۵) پنتیل بنزن ppm ۹۰۰؛ فاز متحرک: استونیتریل - آب یون‌زوده با نسبت حجمی ۷۰:۳۰، سرعت جریان فاز متحرک: ۱ ml/min و $\lambda = 254 \text{ nm}$

1. Chromatogram

نمونه‌ی SiO₂-8 برای سنتز فاز ساکن C₁₈ به کار رفت چون ذرات جداتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد و همچنین سطح ویژه، قطر حفره و اندازه ذرات آن برای استفاده به عنوان بستر فاز ساکن در HPLC مناسب است.

آزمون کاربردی فاز ساکن C₁₈ سنتز شده

با توجه به نتایج تجزیه‌ی عنصری، فاز ساکن C₁₈ سنتز شده



شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌های میکروسیلیکای مزوپور کروی شکل سنتز شده با روش دوم: (الف) SiO₂-6، (ب) SiO₂-7، (ج) SiO₂-8، (د) SiO₂-9 و (ه) SiO₂-10

جدول ۴ عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای مخلوط آلکیل بنزن‌ها با فاز متحرک استونیتریل - آب یون زوده با نسبت حجمی ۷۰:۳۰ (۷:۳)، سرعت جریان فاز متحرک: ۱ mL/min، $\lambda = 254 \text{ nm}$

شماره پیک	نام ترکیب	k'	N	TF	α	R _s
۱	تولون	۱,۹۸	۱۲۰۸	۱,۰۵	—	—
۲	اتیل بنزن	۲,۶۳	۱۲۷۴	۰,۹۸	۱,۳۳	۱,۷۳
۳	پروپیل بنزن	۳,۶۹	۱۳۲۸	۱,۰۳	۱,۴۰	۲,۳۱
۴	بوتیل بنزن	۵,۱۸	۱۳۰۶	۱,۰۳	۱,۴۰	۲,۴۸
۵	پنتیل بنزن	۷,۳۱	۱۳۳۸	۱,۰۰	۱,۴۱	۲,۶۷

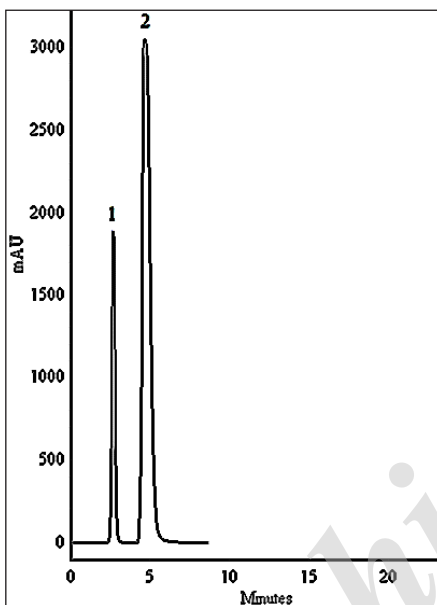
جدول ۵ عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای مخلوط چهار هیدروکربن آروماتیک چندحلقه‌ای با سرعت جریان فاز متحرک: ۱ ml/min، $\lambda = 254 \text{ nm}$ و فاز متحرک استونیتریل - آب یون زوده با نسبت حجمی (الف) ۸۰:۲۰ و (ب) ۸۵:۱۵

شرایط جداسازی	شماره پیک	نام ترکیب	k'	N	TF	α	R _s
الف	۱	بنزن	۰,۹۱	۱۴۸۴	۱,۰۰	—	—
	۲	نفتالن	۱,۴۴	۱۱۹۹	۱,۰۸	۱,۵۸	۲,۲۲
	۳	آنتراسن	۲,۶۰	۱۱۹۲	۱,۰۵	۱,۸۰	۳,۳۲
	۴	پیرن	۳,۵۹	۱۲۰۴	۰,۹۷	۱,۳۸	۲,۱۰
ب	۱	بنزن	۰,۶۹	۱۴۸۱	۱,۰۰	—	—
	۲	نفتالن	۱,۰۸	۱۱۹۸	۱,۱۸	۱,۵۶	۱,۸۷
	۳	آنتراسن	۱,۹۱	۱۲۳۰	۱,۰۴	۱,۷۷	۲,۸۸
	۴	پیرن	۲,۶۳	۱۲۷۱	۱,۱۰	۱,۳۸	۱,۹۷

چون جداسازی بسیار خوب در زمان کوتاه‌تر انجام می‌شود. فاکتور دنباله‌دار شدن پیک ترکیبات در هر دو شرایط به تقریب نزدیک به ۱ است و فقط برای بنزن برابر با ۱ است. درکل، کارایی این ستون برای بنزن در هر دو شرایط بالاتر از سایر هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای استفاده‌شده در این آزمون است. مخلوط پیریدین و فنل برای بررسی میزان سیلانول‌های سطحی فعال به کار رفت [۲۲] که شکل ۷ سوانگاشت مربوط به آن با فاز متحرک استونیتریل - آب یون زوده با نسبت حجمی

در شکل ۶ سوانگاشت‌های مخلوط چهار هیدروکربن آروماتیک چندحلقه‌ای با فاز متحرک استونیتریل - آب یون زوده آورده شده‌اند که مربوط به درصد فاز متحرک ۸۰:۲۰ (شکل ۶-الف) و ۸۵:۱۵ (شکل ۷-ب) هستند. عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای این ترکیبات در جدول ۵ آورده شده است. با هر دو شرایط می‌توان جداسازی خوبی داشت؛ با وجود این که در نخستین شرایط (شکل ۶-الف)، گزینش‌پذیری و قدرت تفکیک ترکیبات بیشتر از دومین شرایط است، دومین شرایط (شکل ۶-ب) بهتر است

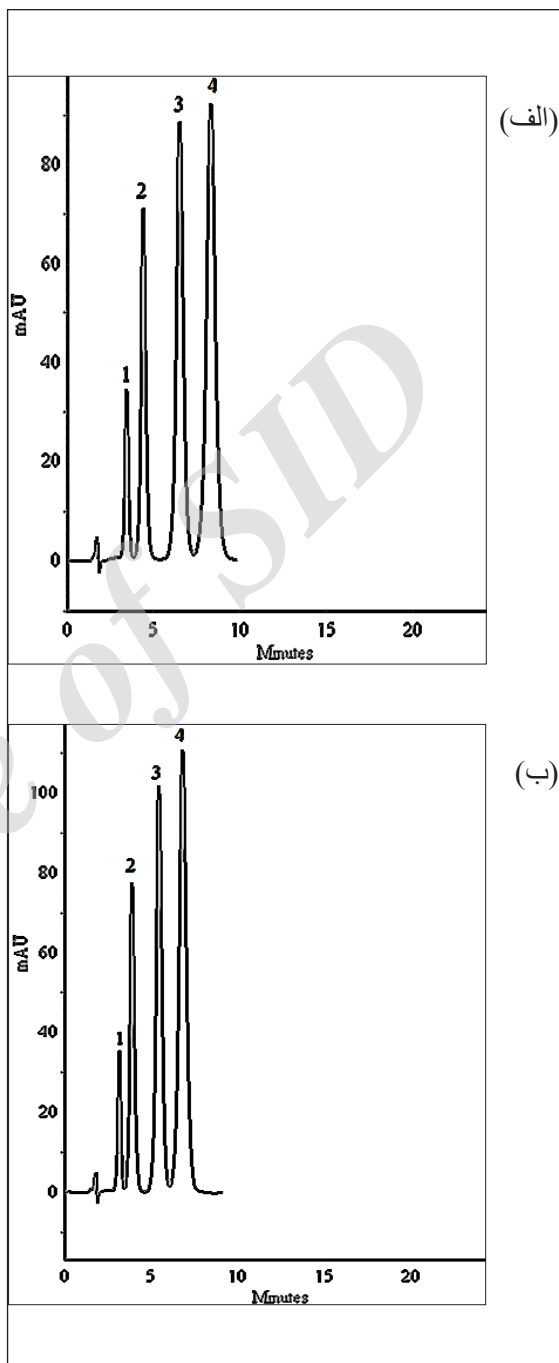
۷۰:۳۰ را نشان می‌دهد و در جدول ۶ عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای آن‌ها آورده شده است. با توجه به TF پیک پیریدین در جدول ۶ دنباله‌ی پیک پیریدین کم است، در نتیجه تعداد سیلانول‌های سطحی فعال این ستون کم است. بنابراین، از این ستون می‌توان برای جداسازی بازها مانند مشتقات پیریدین استفاده کرد.



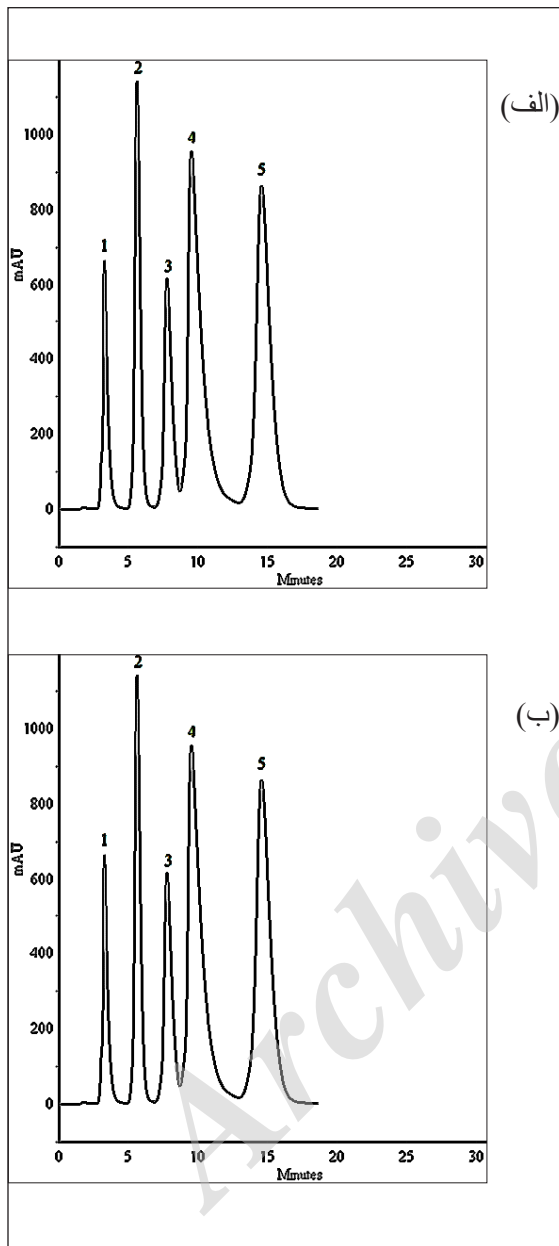
شکل ۷ سوانگاشت مخلوط پیریدین و فنل شامل (۱) فنل ۲۵ ppm و (۲) پیریدین ۱۲٫۵ ppm با فاز متحرک استونیتریل - آب یون‌زوده با نسبت حجمی ۷۰:۳۰، سرعت جریان فاز متحرک: ۱ ml/min و $\lambda = 254 \text{ nm}$

جدول ۶ عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای مخلوط پیریدین و فنل با فاز متحرک استونیتریل - آب یون‌زوده با نسبت حجمی ۷۰:۳۰، سرعت جریان فاز متحرک: ۱ ml/min و $\lambda = 254 \text{ nm}$

شماره پیک	نام ترکیب	k'	N	TF	α	R_s
۱	فنل	۰٫۴۹	۱۱۲۹	۱٫۰۴	—	—
۲	پیریدین	۱٫۵۸	۵۷۹	۱٫۵۳	۳٫۲۲	۳٫۵۸



شکل ۶ سوانگاشت مخلوط چهار هیدروکربن آروماتیک چندحلقه‌ای شامل (۱) بنزن ۳۲۵ ppm، (۲) نفتالن ۶۶ ppm، (۳) آنتراسن ۳۰ ppm و (۴) پیرن ۳۰ ppm با سرعت جریان فاز متحرک: ۱ ml/min، $\lambda = 254 \text{ nm}$ و فاز متحرک استونیتریل - آب یون‌زوده با نسبت حجمی (الف) ۸۰:۲۰ و (ب) ۸۵:۱۵



شکل ۸ سوانگاشت مربوط به جداسازی مخلوط مشتقات (۱) پیریدین شامل ۲- آمینوپیریدین ۳۲۲ ppm، (۲) پیریدین ۹۹ ppm، (۳) ۲- متیل پیریدین ۶۷۳ ppm، (۴) ۴- دی متیل پیریدین ۱۹۸ ppm و (۵) ۲- بنزیل پیریدین ۲۹۷ ppm با سرعت جریان فاز متحرک برابر با ۱ ml/min، $\lambda = 254 \text{ nm}$ و (الف) فاز متحرک استونیتریل - بافر استات (pH=۴٫۷۵) با نسبت حجمی (۵۰:۵۰) و (ب) فاز متحرک استونیتریل - بافر استات (pH=۵) با نسبت حجمی ۴۵:۵۵

مشتقات پیریدین نیز با دو شرایط جداسازی شدند که در هر دو از فاز متحرک استونیتریل - بافر استات استفاده شد (شکل ۸). در شرایط اول، ترکیب درصد فاز متحرک ۵۰:۵۰ (v:v) و pH برابر با ۴٫۷۵ بود (شکل ۸-الف) و در شرایط دوم، ترکیب درصد فاز متحرک ۴۵:۵۵ (v:v) و pH برابر با ۵ بود (شکل ۸-ب). عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای آن‌ها در جدول ۷ آورده شده است. در هر دو مورد، سرعت جریان فاز متحرک ۱ ml/min و طول موج آشکارساز ۲۵۴ nm انتخاب شد. فاکتور دنباله‌دار شدن پیک‌های این ترکیبات، در هر دو شرایط، از ۱ فاصله گرفته و بسته به شرایط متغیر است. در هر دو شرایط، گزینش‌پذیری و قدرت تفکیک ترکیبات مناسب بوده و تعداد بشقاب‌های نظری پیریدین بیشتر از مشتقاتش است.

برای بررسی تکرارپذیری ستون، تمام تزریق‌ها سه بار تکرار شدند و تغییر محسوسی در زمان‌های بازداری مشاهده نشد. پس از ۵۰ تزریق، آزمون‌های اولیه به منظور بررسی پایداری ستون تکرار شدند. نتایج نشان دادند که زمان‌های بازداری تغییر محسوسی نداشتند و پایداری خوبی مشاهده شد.

در تمام جداسازی‌های انجام شده با این ستون فشار دستگاهی بسیار کمتر از ستون‌های تجاری بود. برای مثال، در فاز متحرک استونیتریل - آب یون‌زوده با نسبت حجمی ۸۰:۲۰ با سرعت جریان ۱ ml/min، فشار دستگاهی برابر ۹ bar بود که فشار خیلی کمتری از ستون‌های تجاری است. بنابراین، می‌توان از ستون‌های بلندتر و سرعت جریان‌های بیشتر فاز متحرک استفاده و زمان تجزیه را کوتاه‌تر کرد. فاز ساکن سنتر شده نسبت به بیشتر ستون‌های تجاری متداول درصد کربن بیشتری دارد و چون دنباله‌ی پیک پیریدین آن کمتر است، دارای سیلانول‌های سطحی فعال کمتری است. همچنین، هزینه‌ی تمام‌شده برای تهیه‌ی این ستون حداقل ۲۰٪ ستون‌های تجاری متداول است. کارایی این ستون به مراتب پایین‌تر از ستون‌های تجاری متداول است ولی با توجه به فشار دستگاهی خیلی کمتری که دارد، می‌توان از ذرات ریزتر این نوع فازهای ساکن به منظور افزایش کارایی ستون استفاده کرد.

جدول ۷ عامل‌های مربوط به کارایی ستون برای مخلوط مشتقات پیریدین با سرعت جریان فاز متحرک برابر با 1 ml/min ، $\lambda = 254 \text{ nm}$ و (الف) فاز متحرک استونیتریل - بافر استات (pH=۴٫۷۵) با نسبت حجمی ۵۰:۵۰ و (ب) فاز متحرک استونیتریل - بافر استات (pH=۵) با نسبت حجمی ۴۵:۵۵

شماره پیک	نام ترکیب	k'	N	TF	α	R _s	شرایط جداسازی
۱	۲- آمینوپیریدین	۰٫۸۱	۵۵۵	۱٫۵۲	—	—	الف
۲	پیریدین	۲٫۱۱	۱۰۱۳	۱٫۲۷	۲٫۶۰	۳٫۷۱	
۳	۲- متیل پیریدین	۳٫۳۰	۹۱۸	۱٫۳۴	۱٫۵۶	۲٫۴۸	
۴	دی-متیل پیریدین -۲٫۴	۴٫۲۷	۴۹۶	۱٫۹۰	۱٫۲۹	۱٫۲۸	
۵	بنزیل پیریدین -۲	۷٫۰۶	۹۴۵	۱٫۲۲	۱٫۶۵	۲٫۸۰	
۱	۲- آمینوپیریدین	۱٫۰۶	۹۰۱	۱٫۲۳	—	—	ب
۲	پیریدین	۱٫۸۳	۱۲۰۹	۱٫۳۰	۱٫۷۳	۲٫۵۷	
۳	۲- متیل پیریدین	۲٫۹۸	۱۰۰۴	۱٫۴۳	۱٫۶۳	۲٫۷۸	
۴	دی-متیل پیریدین -۲٫۴	۳٫۹۷	۱۰۲۸	۱٫۲۰	۱٫۳۳	۱٫۷۶	
۵	۲- بنزیل پیریدین	۴٫۹۰	۶۶۴	۱٫۶۵	۱٫۲۳	۱٫۲۲	

سطح ویژه و اندازه حفرات بهترین شرایط را داشت، برای سنتز فاز ساکن C₁₈ به کار گرفته شد. به طور کلی، این روش برای سنتز سیلیکای مزوپور کروی مناسب است و فقط بهم چسبیدگی آن‌ها مشکل ایجاد می‌کند. فاز ساکن سنتز شده را می‌توان برای جداسازی آلکیل بنزن‌ها و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای به کار برد و با توجه به پیک پیریدین در مخلوط پیریدین و فنل، تعداد سیلانول‌های سطحی آزاد فعال این فاز ساکن کم است. از این رو، برای جداسازی ترکیبات بازی نیز مناسب است. کارایی این ستون که دارای ۱۴۸۴ بشقابک نظری است، برای بنزن بیشتر از سایر ترکیبات استفاده شده است. تکرارپذیری و پایداری این ستون و تقارن پیک‌ها مناسب است. این فاز ساکن فشار دستگاهی کمتری دارد. بنابراین، می‌توان از ستون‌های بلندتر استفاده کرده، سرعت جریان‌های بالاتر فاز متحرک را به کار برده و زمان تجزیه را کوتاه‌تر کرد. همچنین، می‌توان ذرات میکروسیلیکای مزوپور کروی شکل ریزتری را با این روش سنتز کرد و کارایی ستون را بهبود بخشید.

فاز ساکن C₁₈ که با میکروسیلیکای مزوپور کروی شکل در این پژوهش سنتز شده است نسبت به فاز ساکن C₁₈ سنتز شده با سیلیکای Lichrosorb SI-۱۰۰ ۵μm (۲٫۴۳=پیریدین TF) [۲۴] دنباله‌ی پیک پیریدین کمتری داشته و در نتیجه سیلانول‌های سطحی فعال کمتری دارد.

نتیجه گیری

به طور کلی بهینه‌سازی روش سنتز سیلیکای مزوپور کروی بسیار مشکل است به این علت که هر تغییر کوچک در شرایط سنتز باعث تغییر در ریخت، سطح ویژه و اندازه حفرات می‌شود که گاهی اوقات این تغییرات همزمان اتفاق می‌افتند. نمونه‌های سیلیکای مزوپوری که در این پژوهش سنتز شدند قطر حفره، سطح ویژه و مدل حفرات تکرارپذیر ولی ریخت متغیری دارند و ذرات آن‌ها بسیار بهم چسبیده هستند به جز نمونه‌های SiO₂-8 تا SiO₂-10 که ذرات جداتری نسبت به سایر نمونه‌های سنتز شده دارند. به همین دلیل و با توجه به اینکه نمونه SiO₂-8 از نظر مورفولوژی،

مراجع

- [1] Di Renzo, F.; Testa, F.; Chen, J.D.; Cambon, H.; Galarneau, A.; Plee, D.; Fajula, F.; Microporous Mesoporous Mater. 28, 437-446, 1999.
- [2] Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J.; Chem. Mater. 8, 2068-2079, 1996.
- [3] Lin, H.P.; Kao, C.P.; Mou, C.Y.; Liu, S.B.; J. Phys. Chem. B 104, 7885-7894, 2000.
- [4] Cai, Q.; Luo, Z.S.; Pang, W.Q.; Fan, Y.W.; Chen, X.H.; Cui, F.Z.; Chem. Mater. 13, 258-263, 2001.
- [5] Davidson, A.; Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 7, 92-106, 2002.
- [6] Gañán, J.; Morante-Zarcero, S.; Pérez-Quintanilla, D.; Sierra, I.; Microchem. J. 114, 53-58, 2014.
- [7] Ma, Y.; Qi, L.; Ma, J.; Wu, Y.; Liu, O.; Cheng, H.; Colloids Surf. A 229, 1-8, 2003.
- [8] Wan, H.; Liu, L.; Li, C.; Xue, X.; Liang, X.; J. Colloid Interface Sci. 337, 420-426, 2009.
- [9] Yang, L.; Wang, Y.; Luo, G.; Dai, Y.; Particuology 6, 143-148, 2008.
- [10] Gallis, K.W.; Araujo, J.T.; Duff, K.J.; Moore, J.G.; Landry, C.C.; Adv. Mater. 11, 1452-1455, 1999.
- [11] Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G.A.; J. Mater. Chem. 7, 1285-1290, 1997.
- [12] Guo, W.; Goh, D.C.; Zhao, X.S.; J. Mater. Chem. 15, 4112-4114, 2005.
- [13] Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G.D.; Chem. Mater. 12, 275-279, 2000.
- [14] Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H.; Zhao, Z.; Chem. Mater. 10, 1623-1626, 1998.
- [15] Matsumoto, A.; Tsutsumi, K.; Schumacher, K.; Unger, K.K.; Langmuir 18, 4014-4019, 2002.
- [16] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; Science 279, 548-552, 1998.
- [17] Yang, L.; Wang, Y.; Luo, G.; Dai, Y.; Microporous Mesoporous Mater. 94, 269-276, 2006.
- [18] Yang, L.M.; Wang, Y.J.; Sun, Y.W.; Luo, G.S.; Dai, Y.Y.; J. Colloid Interface Sci. 299, 823-830, 2006.
- [19] Boissière, C.; Larbot, A.; van der Lee, A.; Kooyman, P.J.; Prouzet, E.; Chem. Mater. 12, 2902-2913, 2000.
- [20] Boissière, C.; van der Lee, A.; El Mansouri, A.; Larbot, A.; Prouzet, E.; Chem. Commun. 20, 2047-2048, 1999.
- [21] Galarneau, A.; Iapichella, J.; Bonhomme, K.; Di Renzo, F.; Kooyman, P.; Terasaki, O.; Fajula, F.; Adv. Funct. Mater. 16, 1657-1667, 2006.
- [22] Hanai, T.; "Quantitative in Silico Chromatography: Computational Modeling of Molecular Interactions", RSC, UK; 92-93, 2014.
- [23] نجفی، اصغر؛ تهیه فازهای ساکن جدید برای سوانگاری مایعی به منظور جداسازی گزینشی ترکیبات غنی از الکترون. پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ۱۳۸۸.
- [24] دین محمدپور، زینب؛ سنتز میکروسلیکای مزوپور کروی شکل و کاربرد آن به عنوان فاز ساکن در ستون های سوانگاری مایعی با کارایی بالا، پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ۱۳۹۴.

Synthesis of mesoporous silica microspheres and its application for reversed-phase high-performance liquid chromatography

Kourosh Tabar Heydar^{1,*}, Zeinab Din Mohammad Pour², Maryam Afsharpour³

1. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Clean Technologies, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran
2. MSc in Analytical Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Clean Technologies, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Development of Chemical Processes, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran

Received: May 2017, Revised: July 2017, Accepted: August 2017

Abstract: Silica is the most used support for high-performance liquid chromatography columns. Mesoporous silica has attracted much attention due to its properties. Columns with spherical shaped mesoporous silica particles are superior for chromatographic applications because they provide higher efficiency and lower back-pressure compared to irregular particles. In this work, mesoporous silica microspheres were prepared via a two-step synthesis process by using tetraethyl orthosilicate, amphiphilic triblock copolymer, cetyltrimethylammonium bromide, and ethanol. To obtain mesoporous silica spheres with mean particle size about 5.5 μm (obtained by scanning electron microscopy), specific surface area about 670 m^2/g and pore diameter about 7 nm (obtained by N_2 adsorption-desorption), parameters of synthesis were optimized. After surface functionalization with C18 (about 21% C, obtained by elemental analysis), they were slurry packed into a column (25 cm \times 4.0 mm i.d.) and used for separation of alkylbenzenes containing 1-5 carbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pyridine derivatives mixtures. Phenol and pyridine mixture were used for investigation of active silanols. The synthesized C18-modified mesoporous silica microspheres showed good, repeatable and stable results for separation of above compounds. Among them, the highest efficiency of the column is for benzene with 1484 theoretical plates. Resolutions of compounds are between 1 and 4. According to tailing factors, peaks are almost symmetric, except pyridine derivatives that show a little tailing.

Keywords: mesoporous silica, spherical, HPLC, reversed-phase