

分子自组装TiO₂/SiO₂色谱柱填料的制备和表征

葛晋 翟宗德 明永飞 赵艳芳 李永民 陈立仁

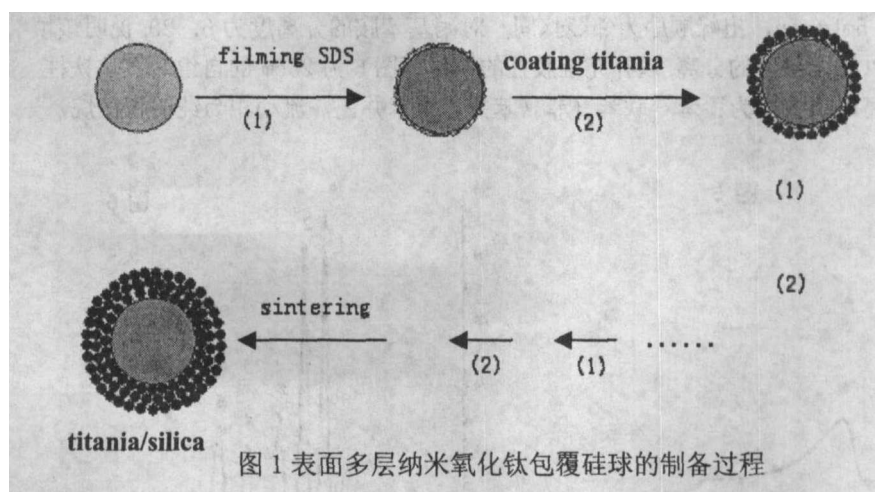
(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000, junning25253003yahoo@com.cn)

氧化物的HPLC填料如氧化铝、氧化锆、氧化钛,因其优良的化学稳定性(耐强酸、强碱)和热稳定性^[1-3]越来越受到人们的关注。目前,制备色谱用氧化物微米球的方法主要为溶胶-凝胶法,聚合诱导胶体凝聚法和油乳液法,这些方法制备的氧化物微球比表面积和孔体积较小^[4],孔结构不理想,粒径分布范围宽,而纳米分子自组装可以很好的克服这些缺陷^[5]。本文利用LbL SA方法在渗透性好的硅胶微球表层组装了多层纳米氧化钛颗粒,制备了具有大的比表面积、孔体积,良好的孔结构且渗透性好粒径可控的色谱载体。

1 实验部分

1.1 填料的制备

组装过程如图1所示,包括硅球预处理、组装和热处理三个步骤: SiO₂球用蒸馏水、浓盐酸、无水乙醇、二次蒸馏水中洗涤,干燥后,浸入到一定体积0.01-0.1mol/L的十二烷基硫酸钠表面活性剂溶液中,待在SiO₂表面形成一层单分子膜后取出,洗去表面物理吸附的成分,干燥。将一定量组装上SDS的硅球浸入到预先制备好的氧化钛溶胶中,进行搅拌,陈化,在其表面组装一层二氧化钛颗粒。洗去表面松散层,干燥。重复进行组装步骤多次后,制备的TiO₂/有机膜/SiO₂球在525℃灼烧



2 结果与讨论:

2.1 自组装

层层自组装过程,首先是通过固-液界面间的化学吸附作用,将十二烷基硫酸钠组装在SiO₂球的表面,然后由于十二烷基硫酸钠中OSO₃⁻基团的负电性,可以在氧化钛的溶胶中沉积制得TiO₂纳米粒子膜,通过控制沉积层数就可获得规则可控厚度的有机单分子膜与二氧化钛纳米粒子膜交替的复合多层膜。

2.2 复合颗粒的钛含量及氧化钛纳米颗粒的晶体结构和颗粒尺寸

硅球上氧化钛纳米颗粒的存在及生长用 X 射线能量色散谱仪表征,随着包覆层数的增加,

颗粒表面的钛硅比不断增加。图 2 为不同组装次数微球表面的钛膜厚度。膜厚由 Goldstein 等人给出的电子穿透深度的计算公式计算得到。X 射线衍射仪分析表明表层氧化钛晶体为单纯的锐钛矿型, 利用 X 射线衍射宽化法, 根据 Scherrer 公式, 计算出二氧化钛的粒径为 12nm。

2.3 TiO₂/SiO₂表面形貌及比表面, 孔体积和孔径的测定

TiO₂/SiO₂表面形貌由扫描电子显微镜表征(图 3)。用比表面孔度分析仪测定TiO₂/SiO₂的低温氮吸附等温线(图 6), 表明其为对色谱最为理想的IV类吸附等温线、H1 型滞后回线。H1 型滞后回线表明其孔结构为筒状中孔结构, 图 7 进一步表明产物的平均孔径为 7.0 nm, 属中孔氧化钛, 孔分布范围窄。BET比表面积 202.07 m²/g, BJH总孔体积 0.3628 cm³/g

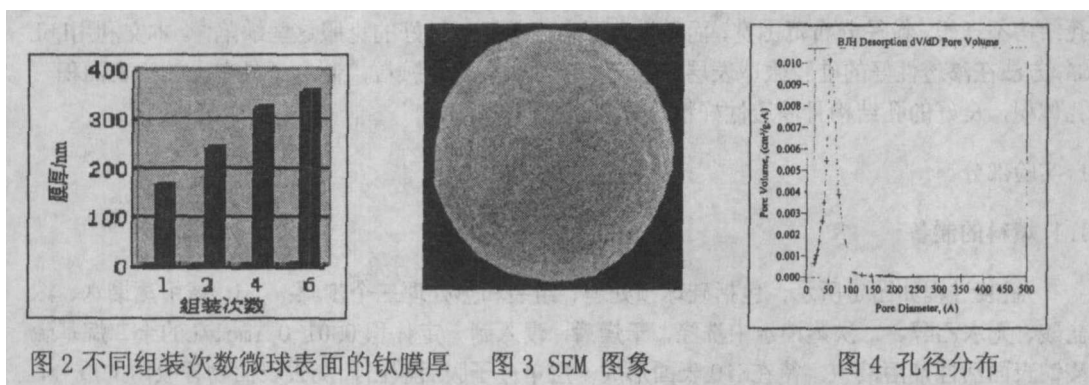


图 2 不同组装次数微球表面的钛膜厚

图 3 SEM 图象

图 4 孔径分布

2.4 色谱分离

将制得的填料在 45MPa 压力下匀浆装入不锈钢柱, 在正相条件下分离了硝基苯胺的三种异构体(图 5, 15cm 柱), 发现其对三种异构体化合物有较好的分离。流动相为异丙醇: 正己烷(20: 80) 流速 1.5mL/min, 出峰顺序为邻<对<间, 对硝基苯胺的分离度为 6.20。说明该填料对碱性化合物可以实现很好的分离, 以补充硅胶柱的不足。图 6 为 25cm 的自组装氧化钛柱对稠环化合物的分离出峰顺序为甲苯<联苯<菲<苯并蒽<苯并芘, 流动相为纯的正己烷, 流速 0.7mL/min。

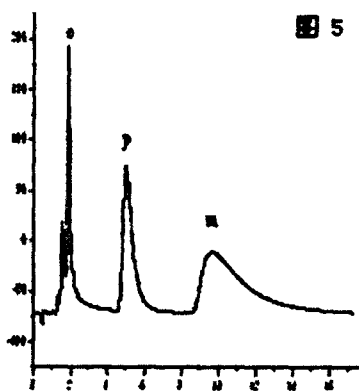


图 5

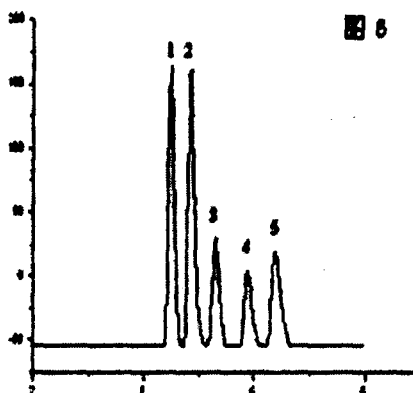


图 6

主要参考文献:

- [1] Bien-Vogelsang V., Deege A., Figge H. et al. . Chromatographia[J], 1984, 19:170-179
- [2] Arenas R. V. , Foley J. P. . Analyst[J], 1994, 119: 1303-1314
- [3] Murayama K. , Nakajima H. , Takahashi K. et al. . Microchem. J. [J], 1994, 49: 362-367
- [4] JIANG Zi-tao, ZUO Yu-min . Chinese J. Chromatography [J], 2001, 19 (4) : 297-300
- [5] Dun, H. J.Chen, L. R.et al. Anal.Chem.2004,76,5016-5023.