

М. АЛЛА, Абира ОЛИВСОН, А. РЯНИ, Хилья ЛЫХМУС

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Адсорбция жидкостей на силикагеле исследовалась неоднократно с помощью различных физических методов, включая и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Силикагель представляет собой типичный коллоидный капиллярно-пористый адсорбент с большой удельной поверхностью, что и обусловило его выбор в качестве объекта для наших исследований.

Изучению методом ЯМР состояния воды, адсорбированной на силикагеле, посвящено около двух десятков работ [1]; в некоторых из них применялся и ЯМР высокого разрешения.

В ряде случаев при относительно высоких заполнениях образца жидкой фазой наблюдалось уширение сигнала, что объяснялось торможением молекулярного движения при насыщении капилляров [2] или изменении структуры адсорбата [3, 4]. Релаксационный анализ, к сожалению, не проводился. Последний, однако, крайне полезен для сопоставления экспериментальных исследований и совершенно необходим для интерпретации результатов эксперимента, так как релаксация ядер в значительной степени обусловлена взаимодействием ядерного спина с парамагнитными примесями. Природа и концентрация последних зависят от способа получения и обработки адсорбента.

В данной работе исследована поперечная релаксация протонов в системе вода—силикагель в зависимости от заполнения W ($z\text{H}_2\text{O}/z\text{SiO}_2$), напряженности поляризующего поля H_0 и степени дейтерирования жидкой фазы. Форма связи влаги силикагелем определена с помощью термограмм сушки [5].

Эксперимент

Измерение ширины и амплитуды сигнала проводилось на спектрометре ЯМР высокого разрешения, построенном в Институте кибернетики АН ЭССР ($H_0 = 10$ кгс) [6], и на спектрометре BS487В фирмы «Тесла» ($H_0 = 20$ кгс). Последний был модифицирован для получения развертки с самописца вплоть до 75 кгц.

Время поперечной релаксации T_2 протонов для некоторых образцов определялось методом спинового эха Карра—Парселла при $H_0 = 10$ кгс. Поскольку максимально доступная амплитуда высокочастотного поля $\gamma H_1/2\pi$ лишь немногим превышала 1 кгц, то точность измерения T_2 была ограниченной даже при высоких заполнениях.

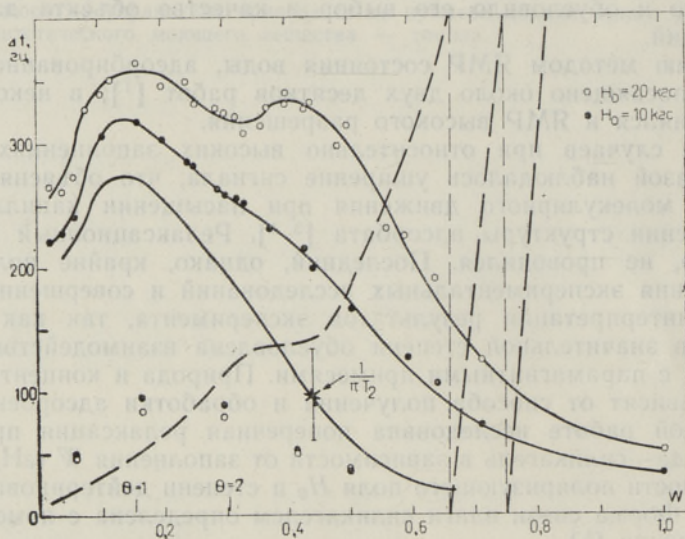
Исследовали силикагель марки АСМ с удельной поверхностью по БЭТ [7], равной после обработки $526 \text{ м}^2/\text{г}$. Силикагель тщательно промывали сначала соляной кислотой, затем дистиллированной водой, после чего высушивали при температуре около 110°C и загружали в количестве 100 мг в ампулу. Далее силикагель подвергали дополнительному высушиванию при 110° с откачкой. Вода дозировалась в образец шприцем Гамильтона, содержание ее в пробе контролировалось дополнительным взвешиванием. Следует отметить, что обработка образцов соляной кислотой существенного влияния на ширину линии не оказывала.

Среднее время контактирования воды с силикагелем составляло около 30 мин — срок вполне достаточный, как показали неоднократные измерения тех же проб через несколько часов и даже через несколько суток.

Все измерения относятся к комнатной температуре 27° .

Результаты и обсуждение

На рисунке представлены ширина линии и пиковое значение амплитуды (пунктирная кривая) в зависимости от заполнения образца водой. Начиная с заполнения около $0,5$ наблюдался сигнал, характерный для



Зависимость ширины и амплитуды линии ЯМР от заполнения силикагеля водой.

двухфазной системы (см. зависимость амплитуды сигнала от заполнения). Внизу приведены ширины линий, обусловленные диполь-дипольными взаимодействиями. Диполь-дипольный вклад определен методом дейтерирования [8].

Как известно [9], при значениях статистических монослоев $\theta < 1$ время релаксации уменьшается с увеличением количества воды в пробе, что связывают с возрастанием роли межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий. При $\theta > 2$ линия сужается вследствие большей подвижности молекул в полимолекулярных слоях.

Уширение линии при увеличении H_0 трудно связать с проявлением единственного зависящего таким образом от H_0 механизма релаксации за счет комбинации анизотропного химического сдвига с молекулярной переориентацией, ибо для протонов этот вклад ничтожен. Остается предположить, что отмеченное уширение вызывают также эффекты первого порядка, как различие в химических сдвигах жидкостей, отличающихся степенью связанности с адсорбентом, а также магнитной неоднородностью образца [10]. При 40 Мгц линии значительно уже, чем при 80 Мгц; для заполнений, соответствующих второму максимуму при 80 Мгц, наблюдается лишь слабое замедление сужения линии. Если учесть линейность эффекта по H_0 , то получается быстрое монотонное сужение вплоть до ширины сигнала, характерного для объемной воды. Представленное на рисунке значение ширины линии, полученное на основе измерения методом спинового эха времени поперечной релаксации T_2 , в пределах ошибки измерений ложится на кривую, отражающую зависимость ширины сигнала от заполнения при учете лишь эффектов релаксации. Последняя зависимость характеризуется одним максимумом в области перехода от монослоя к полимолекулярному заполнению и учитывает, кроме уширения под влиянием диполь-дипольных взаимодействий, также взаимодействия протонов воды с парамагнитными примесями [11] и, возможно, влияние изменения некоторых структурных свойств воды при ее контакте с твердой фазой.

Распределение по формам связи воды, адсорбированной на силикагеле, %

Формы связи влаги	Содержание влаги
Влага мономолекулярного слоя (ММ)	10,9
ММ + влага полимолекулярных слоев (ПМ)	16,3
ММ + ПМ + влага микрокапилляров (μ К)	32,6
ММ + ПМ + μ К + менниковая влага (М)	36,2
ММ + ПМ + μ К + М + влага макрокапилляров (МК)	41,6

Сопоставление с данными по распределению воды по формам связи (см. таблицу) показывает, что аномальное уширение происходит в области, где капилляры заполнены или блокированы и вода начинает заполнять пространство между зёрнами силикагеля. По мнению авторов, сингулярные точки на термограмме сушки, приведенные в таблице, следует толковать как условные границы распределения воды по формам связи.

Отметим, что при более высоких заполнениях эффективная рабочая поверхность адсорбента быстро уменьшается.

Заключение

Анализ механизмов магнитной релаксации протонов воды, адсорбированной на силикагеле, проведен в широком диапазоне заполнений образца водой. Для тех же образцов с помощью термограмм сушки определены формы связи влаги.

Экспериментальная ширина линии в сильном поляризуемом магнитном поле вызвана эффектами релаксации за счет диполь-дипольных взаимодействий и взаимодействий с парамагнитными примесями, а

также магнитной неоднородностью среды. Последнее обстоятельство объясняет часто наблюдаемый немонотонный ход зависимости ширины линии от заполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pfeifer H., NMR Basic Principles and Progress, 7, 53 (1972).
2. Derouane E. G., Bull. Soc. Chim. Belges, 78, 89 (1969).
3. Karagounis G., Nature, 201, 604 (1964).
4. Pickett J. H., Rogers L. B., Anal. Chem., 39, 1873 (1967).
5. Казанский М. Ф., Коллоид. ж., 21, 577 (1959).
6. Липпмаа Э. Т., Ж. структ. хим., 8, 717 (1967).
7. Брунауэр С., Адсорбция газов и паров I, М., 1948.
8. Anderson W. A., Arnold J. T., Phys. Rev., 101, 511 (1956).
9. Zimmerman J. R., Holmes B. G., Lasater J. A., J. Phys. Chem., 60, 1157 (1956).
10. Feher G., Knight W. D., Rev. Sci. Instr., 26, 293 (1955).
11. Michel D., Z. Naturforsch., 21a, 366 (1966).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР
НИПИ силикатобетона (Таллин)

Поступила в редакцию
28/XI 1973

M. ALLA, Abira OLIVSON, A. RÄNI, Hilja LÖHMUS

SILIKOGEELILE ADSORBEERITUD VEE UURIMINE TUUMARESONANTSI ABIL

Käsitletakse prootonite TMR joone laiuse sõltuvust silikogeeli märgumise astmest ja määratakse prootonite magnetilise relaksatsiooni mehhanismid.

M. ALLA, Abira OLIVSON, A. RÄNI, Hilja LÖHMUS

NMR STUDY OF WATER ADSORBED ON SILICA GEL

The dependence of PMR line width on content of water adsorbed on silica gel is discussed. Complete relaxation analysis of the system is performed.