

**<sup>29</sup>Si NMR STRUKTURNÍ ANALÝZA VZORKŮ VODNÍCH SKEL\*****LADISLAV MOKOŠ<sup>a</sup>, ERVÍN KOZUBEK<sup>a</sup>,  
PETR JELÍNEK<sup>b</sup> a JIŘÍ PAVLOVSKÝ<sup>b</sup>**<sup>a</sup>*Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, <sup>b</sup>Katedra slévárenství, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava  
e-mail: ervin.kozubek@vsb.cz; jiri.pavlovsky@vsb.cz*

Došlo dne 25.III.2001

Klíčová slova: <sup>29</sup>Si NMR, vodní sklo**Úvod**

NMR spektroskopie patří mezi absorpční spektrální metody. Je to moderní a nedestruktivní metoda, která slouží ke studiu vlastností látek v kapalně fázi a v posledním desetiletí i v tuhé fázi. Tato metoda má využití ve strukturní analýze a k identifikaci organických i anorganických látek<sup>1</sup>.

Vodní sklo by se dalo zjednodušeně charakterizovat jako viskózní „vodný“ roztok křemičitanu sodného, případně draselného. Tyto roztoky se snadno připravují z křemenného písku, hydroxidu sodného a vody. Našly využití jako pojiva slévárenských forem a jader, inhibitory koroze, vložkovací činidla v čistírnách vody atd.<sup>3,4</sup>

V dnešní praxi je důležité u vodních skel kromě mechanických vlastností znát i vlastnosti fyzikálně-chemické. K základním charakteristikám vodních skel patří: silikátový modul, obsah vody, obsah sušiny, hustota, viskozita a obsah příměsí. V některých případech je možné použít i doplňujících charakteristik, např. koagulační práh, elektrická vodivost, povrchové napětí, doba přeměny pojidla v gel apod.

Kromě <sup>29</sup>Si NMR spektroskopie se pro bližší určení struk-

tury používá metody GPC, IČ, popř. nefelometrické metody k určení velikosti koloidních částic vodních skel.

Metody jsou nezbytné k celkovému popisu vodních skel kvůli jejich použití ve slévárenství, stavebnictví atd.

Aplikace NMR spektroskopie na roztoky křemičitanů poskytuje zpravidla dobře rozlišitelná spektra, jejichž interpretace bývá relativně jednoduchá. Obě dvě jádra (O,Si), která tvoří základní skelet křemičitanů, jsou NMR aktivní. Je to v důsledku přirozeného výskytu izotopů <sup>17</sup>O a <sup>29</sup>Si. Nuklid <sup>29</sup>Si má přirozené zastoupení 4,7 % a jaderný spin  $I = 1/2$ . V důsledku nulového kvadrupólového momentu poskytuje relativně úzké a dobře rozlišitelné rezonanční čáry.

Jednotlivá absorpční maxima <sup>29</sup>Si NMR spekter vysokého rozlišení je možné charakterizovat třemi hlavními spektrálními parametry:

- chemickým posunem  $\delta$  (ppm) – jde o relativní vyjádření rozdílu mezi polohou signálu standardu a měřené látky:

$$\delta = (v - v_s)/v_s \cdot 10^6 \quad (1)$$

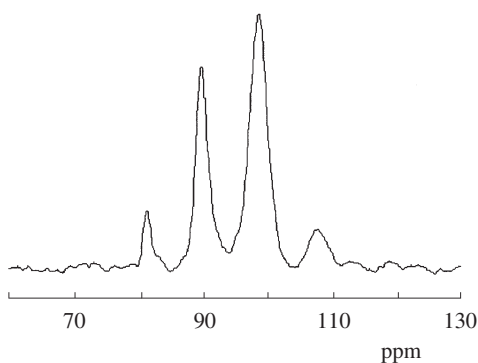
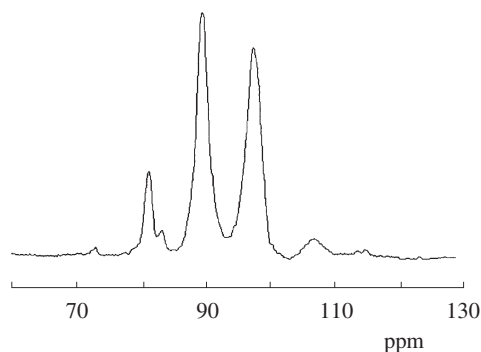
$v$  je rezonanční frekvence měřeného pásu vzorku a  $v_s$  rezonanční frekvence standardu,

- integrální intenzitou (plochou ohraničenou absorpčním maximem),
- pološířkou čáry (šířkou absorpčního maxima v jeho poloviční výšce).

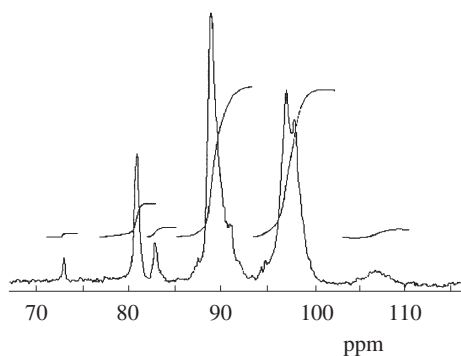
Chemický posun je nejméně frekventovanějším parametrem ve strukturních studiích křemičitanů pomocí <sup>29</sup>Si NMR, protože velmi citlivě odráží strukturní okolí jádra křemíku. Intenzita absorpčních maxim pozorovaných ve <sup>29</sup>Si NMR spektru souvisí s počtem atomů křemíku daného typu přítomných ve studované látce. Z integrálních intenzit absorpčních maxim je tedy možné přímo určit kvantitativní poměr různých vazebných míst křemíku ve vzorku<sup>2</sup>.

**Experimentální část**

První část měření <sup>29</sup>Si NMR spekter dvou roztoků vodních skel (obr. 1 a 2) používaných pro přípravu slévárenských

Obr. 1. <sup>29</sup>Si NMR spektrum vodního skla o hustotě 38 °Bé na FT HR NMR spektrometru 360 MHz/89 MM BrukerObr. 2. <sup>29</sup>Si NMR spektrum vodního skla o hustotě 50 °Bé na FT HR NMR spektrometru 360 MHz/89 MM Bruker

\* Tato práce získala zvláštní ocenění v soutěži o cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie 2.2.2001 v Olomouci.



Obr. 3.  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrum vodního skla změřeného na FT HR NMR spektrometru firmy Varian

formovacích směsí, byla změřena pomocí FT HR NMR spektrometru 360 MHz/89 MM Bruker na Institutu analytické chemie Technické univerzity, Bergakademie ve Freibergu. Na obr. 1 je uvedeno NMR měření vodního skla s hustotou 38 °Bé a na obr. 2 o hustotě 50 °Bé. V zahraničních literaturách se často používá jednotka °Bé (čti „Bauméovy stupně“), vyjadřující hustotu vodního skla. Vzorec pro přepočítání na hustotu  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ):

$$\rho = 144,3 / (144,3 - \text{°Bé}) \quad (2)$$

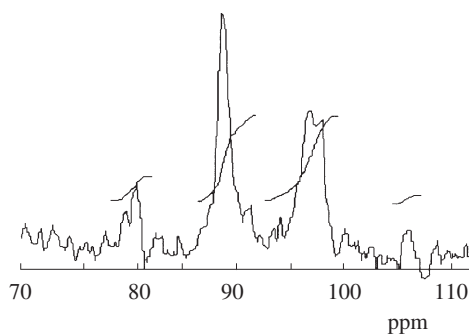
Další měření bylo provedeno rovněž na FT NMR spektrometru Bruker na ČVUT v Praze (obr. 3).

V rámci zavádění techniky měření  $^{29}\text{Si}$  NMR spekter na katedře analytické chemie a zkoušení materiálu, FMML, VŠB-TU v Ostravě bylo odzkoušeno měření vzorků vodních skel. Na obr. 4 je uvedeno  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrum sodno-křemenného vodního skla. Měření bylo provedeno na FT NMR spektrometru Tesla BS 587 A. Poté bylo spektrum vyhodnoceno a srovnáno s výše uvedeným spektrem na obr. 3.

## Výsledky a diskuse

Spektra na obr. 1 a 2 byla vyhodnocena kvalitativně, následující jak z hlediska kvality, tak i kvantity. Pro vyhodnocení bylo použito tzv.  $Q^n$  notace dle Engelhardta. Na spektru uvedeném na obr. 1 naměřeném na Bergakademie ve Freibergu lze rozpoznat tyto „strukturní motivy“: zleva dimer ( $Q^1$ ), cyklický tetramer ( $Q_2^2/Q^3$ ), tricyklický oktamer ( $Q^3(X)$ ) a koloidní fáze ( $Q^4$ ). Na následujícím spektru obr. 2 lze nalézt tyto struktury: zleva monomer ( $Q^0$ ), dimer ( $Q^1$ ), substituovaný cyklický trimer ( $Q^2(X)$ ), cyklický tetramer ( $Q_2^2/Q^3$ ), tricyklický oktamer ( $Q^3(X)$ ) a koloidní fáze ( $Q^4$ ).

Spektrum na obr. 3 obsahuje: zleva monomer ( $Q^0$ ) v hm. procentech (1,19), dimer ( $Q^1$ ) (9,68), substituovaný cyklický trimer ( $Q^2(X)$ ) (2,61), tricyklický oktamer ( $Q^2(A)$ ), cyklický tetramer ( $Q_2^2/Q^3$ ), substituovaný cyklický trimer ( $Q^3(M)$ ), pentacyklický heptamer ( $Q^3(A)$ ) celkem (42,68), můstkový cyklický tetramer ( $Q^3(X)$ ) – dva, dva tricyklické oktamer ( $Q^3(X)$ ) (41,69) a koloidní fáze ( $Q^4$ ) (2,14). Poslední příložené spektrum, viz obr. 4, obsahuje totožné „strukturní moti-



Obr. 4.  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrum vodního skla změřeného na FT HR NMR spektrometru Tesla 80 MHz BS 587A

vy“ jako obr. 3, navíc při chemickém posunu okolo –84,5 ppm – tricyklický hexamer (transoid) ( $Q^2(A)$ ), při –96,3 ppm – bicyklický hexamer ( $Q^3(X)$ ). Z hlediska kvantitativního vyhodnocení v hmotnostních procentech je dimer ( $Q^1$ ) zastoupen 7,00, tricyklický oktamer ( $Q^2(A)$ ), cyklický tetramer ( $Q_2^2/Q^3$ ), substituovaný cyklický trimer ( $Q^3(M)$ ), pentacyklický heptamer ( $Q^3(A)$ ) 45,83, můstkový cyklický tetramer ( $Q^3(X)$ ) – dva, dva tricyklické oktamer ( $Q^3(X)$ ) 47,17.

V tabulce I je uvedeno procentuální zastoupení strukturních motivů zkoumaných vodních skel obr. 3 a 4.

Tabulka I

Srovnání spekter obr. 3 a 4 z hlediska kvantity a strukturních motivů

$Q^n$	Chemický posun [ppm]		Obsah [hm.%]	
	Praha	Ostrava	Praha	Ostrava
$Q^0$	–72,94	– <sup>a</sup>	1,19	– <sup>b</sup>
$Q^1$	–80,91	–80,40	9,68	7,00
$Q^2(X)$	–82,84	– <sup>a</sup>	2,61	– <sup>b</sup>
$Q^2(A)$	–87,47	– <sup>a</sup>	42,68	45,83
$Q_2^2$	–88,85	–88,69	–	–
$Q^3(M)$	–91,15	– <sup>a</sup>	–	–
$Q^3(A)$	–97,00	–95,45	–	–
$Q^3(X)$	–97,91	– <sup>a</sup>	41,69	47,17
$Q^4$	–106,70	– <sup>a</sup>	2,14	– <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nebylo možno odečíst, <sup>b</sup> nevypočteno z důvodů neznalosti integrálních intenzit

## Závěr

Ačkoliv příprava těchto roztoků je snadná a využití široké, informace o jejich chemické stavbě jsou relativně skromné. Pro rozsáhlejší využití vodních skel je nutné v určování a zpřesňování struktury dále pokračovat, a doplňovat dalšími metodami fyzikálně-chemického výzkumu.

*Tato práce byl finančně podporována grantem GA ČR č. 60/1013.*

*<sup>b</sup>Department of Foundry Field, Mining University, Ostrava):  
<sup>29</sup>Si NMR Structure Analysis of Water Glass Samples*

## LITERATURA

1. Kozubek E., Thomas B., Brendler E.: *Proceedings of 11<sup>th</sup> NMR Valtice*, str. 16. Masarykova univerzita, Brno 1997.
2. Mazúr M.: *Ceramics – Silikaty* 35, 303 (1991).
3. Tepjakov S. D.: *Litejnice Proizvod. 1984*, 18.
4. Jelínek P.: *Slévárství* 44, 287 (1996).

**L. Mokoš<sup>a</sup>, E. Kozubek<sup>a</sup>, P. Jelínek<sup>b</sup>, and J. Pavlovský<sup>b</sup>**  
(<sup>a</sup>*Department of Analytical Chemistry and Material Testing,*

The article deals with qualitative and quantitative NMR analysis of water glass for assessing capability of Tesla BS 587 A and Bruker spectrometers and for comparison of water glass samples of various densities. The analyses on the Bruker device give a more detailed information on present structures. The samples include trimers, tetramers, heptamers, and octamers, pentacyclic, tricyclic and bridged. Dimers, monomers and colloid phase are present to a lesser extent. With increasing density, the hexamer and trimer contents increase, whereas the cyclic tetramer and colloid phase contents decrease. In higher-density water glass solutions, which slowly gel and crosslink, more structure motifs are present.

Zavedená farmaceutická firma v americkém vlastnictví

**hledá absolventa VŠ – organického chemika**

do výzkumného oddělení v Praze.

Náplň práce: syntéza nových léčiv, vývoj syntetických metod a vývoj procesů.  
Nástup možný ihned. Žádosti s profesním životopisem zašlete na:  
Interpharma Praha, a.s., Komořanská 955, 143 00 Praha 12  
fax: 02/4025144, e-mail: interpharma@interpharma-praha.cz