

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИАТОМИТОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. МИРЗОЯН, А. С. ИВАНОВ и Г. Ш. ТЕР-ОГАНЕСЯН

ЦНИЛ Нор-Харбердского опытного завода по переработке
 диатомитов

Поступило 11 IV 1978

Изучены некоторые хроматографические характеристики модифицированного и немодифицированного диатомитового базового носителя «Цветохром» с целью выявления его практического применения.

Установлено, что модифицированием удается повысить эффективность колонки, сократить время удерживания компонентов разделяемой смеси, улучшить симметричность пиков. Показано, что хорошие хроматографические характеристики получаются на твердом диатомитовом носителе, обожженном при 800°, и модифицированном в жидкой фазе диметилдихлорсиланом (ДМДХС), взятом в количестве 16% от массы носителя.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 4.

В работах [1—4] на основе диатомитов были получены адсорбенты и носители с качественно новыми свойствами.

В настоящей работе проводилось изучение хроматографической активности носителей, полученных на основе диатомитов Джрадзорского месторождения, и изменения их эффективности при геометрическом и химическом модифицировании.

Геометрическое модифицирование исходного диатомита проводилось путем термической обработки при 700—900° в течение 4 час., а химическое модифицирование—различными модифицирующими агентами в жидкой и газовой фазах.

В случае жидкофазного модифицирования к 100 г диатомитового носителя при постоянном перемешивании приливалось 15 г ДМДХС, растворенного в 350 мл абс. толуола, и смесь выдерживалась 20 час. при температуре кипения. После этого препарат отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (3 раза по 50 мл) и сушили в вакууме при 150° 5 час. Химическое модифицирование в газовой фазе проводилось следующим образом: через 50 г диатомитового носителя, помещенного в стеклянную трубку (после предварительной продувки азотом при 250° в течение 1,5 час), пропускались в токе азота в течение 3 час. пары 15 г ДМДХС, метилфенилдихлорсилана (МФДХС) или гексаметилдисилазана (ГМДС). Модифицирующего агента бралось в количестве 5—20% от массы твердого носителя.

На модифицированные таким образом диатомитовые носители нанесли различные неподвижные жидкие фазы (сквалан, ПМС-50, 100, СКТФТ-100 и ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты) в количестве 5 вес. % от массы носителя и испытывались в хроматографическом режиме.

Разделение эталонных смесей (диэтиловый эфир и амиловый спирт, бензол, толуол, *o*- и *p*-ксилолы) проводилось на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка 1 м×3 мм, $t_{\text{кол}} = 70-100^\circ$, фракция 0,3—0,5 мм, скорость газа-носителя 40 мл/мин. Оценка хроматографической эффективности диатомитовых носителей проводилась по пикам амилового спирта, толуола и ксилолов, по которым определялись A_s , ВЭТТ, K_p и K_a .

Таблица 1
Хроматографические характеристики исходного диатомитового носителя с НЖФ сквалан

Температура обжига, °С	Температура колонки, °С	Хроматографические характеристики		
		K_a	A_s	ВЭТТ, мм
700*	70	—	1,1	1,2
700	90	0,38	1,7	2,2
800	70	0,27	1,0	2,6
800	90	0,38	0,75	2,26
800	100	0,80	—	1,4
900	70	0,30	2,0	2,8

* $K_p = 1,0$.

Данные табл. 1, показывают, что на исходном носителе лучшая разделяемость (симметричность пиков и эффективность колонки) достигается после его геометрического модифицирования при 700° . Дальнейшее повышение температуры модифицирования и температуры колонки приводит к резкому ухудшению указанных свойств. Удовлетворительные ВЭТТ, A_s и K_p получены на НЖФ (ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты), нанесенной на носитель, предварительно обожженный при 700° и модифицированный в жидкой фазе диметилдихлорсиланом (табл. 2). Повышение температуры колонки на 10° положительно влияет на эффективность разделения при жидкой фазе ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты и отрицательно при использовании в качестве НЖФ СКТФТ-100. В обоих случаях повышается K_p , а пик амилового спирта становится более симметричным, что, по-видимому, связано с изменением электронной структуры адсорбатов. В аналогичных условиях опыта суженные и заостренные пики с одновременным уменьшением времени удерживания анализируемых компонентов получают лишь на фазе ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты (рис. 1).

Таблица 2

Хроматографические характеристики носителей, модифицированных ДМДХС
в жидкой фазе

№ № п/п	Темпера- тура об- жига, °С	Количество мод. агента, вес. %	Темпера- тура ко- лонки, °С	Хроматографические характеристики			
				K_s	K_p	A_s	ВЭТТ, мм
1	700	5	70	—	0,90	1,1	1,60
2	700	5	80	—	1,08	1,0	1,50
3	700	5	90	—	1,09	1,0	1,81
4	700	5	80	—	1,25	1,1	1,15
5	700	5	90	0,93	1,26	—	1,16
6	700	5	100	—	1,30	1,1	0,99
7	700	10	70	—	1,20	1,0	0,87
8	700	20	70	0,40	—	1,7	2,60
9	800	10	70	0,73	1,10	1,66	2,60
10	800	10	90	—	0,83	—	1,15
11	800	15	70	—	1,70	1,1	0,80
12	800	20	70	—	0,80	2,0	1,20
13	900	15	70	0,38	—	1,3	1,20
14	900	20	70	—	1,20	1,0	1,80

1—3 — НЖФ СКФТ-100, 4—6 — ди-2-этилгексильный эфир себаценовой кислоты, 7—14 — сквалан.

Значительно лучшие хроматографические характеристики получены на сквалане, нанесенном на носитель с размером зерен 0,160—0,250 мм (предварительная обработка—обжиг при 800° и модифицирование в жидкой фазе ДМДХС в количестве 15 вес. % от массы носителя). Для данного случая (табл. 2) повышение температуры колонки отрицательно сказывается на разделении ксилолов (рост ВЭТТ и уменьшение симметричности пика амилового спирта). При сопоставлении хроматографических результатов, полученных на сквалане и ди-2-этилгексильном эфире себаценовой кислоты, видно, что более узкие пики с малыми временами удерживания получаются при использовании в качестве НЖФ сквалана (рис. 2).

Хроматографические показатели значительно ухудшаются при применении диатомитового носителя, предварительно (до химического модифицирования) обожженного при 900°. Очевидно, это связано с изменением пористости сорбента, спеканием пор и уменьшением их суммарного объема.

Приведенные данные показывают также, что увеличение количества модифицирующего агента при химической обработке способствует некоторому улучшению хроматографических показателей.

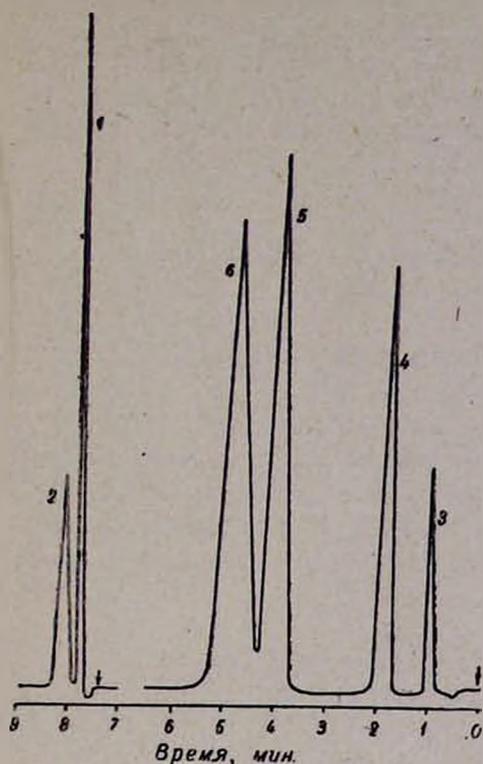


Рис. 1. Хроматограммы разделения растворов I, II на носителе с НЖФ (ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты): 1 — диэтиловый эфир, 2 — амиловый спирт, 3 — бензол, 4 — толуол, 5 — *o*-ксилол, 6 — *p*-ксилол.

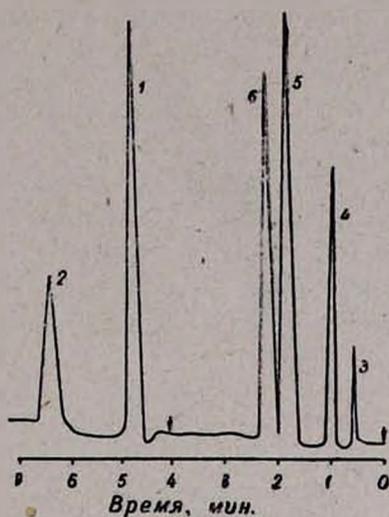


Рис. 2. Хроматограммы разделения растворов I и II на носителе с НЖФ (сквалан): 1 — диэтиловый эфир, 2 — амиловый спирт, 3 — бензол, 4 — толуол, 5 — *o*-ксилол, 6 — *p*-ксилол.

Таблица 3

Хроматографические характеристики носителей, модифицированных в газовой фазе (1—3 ДМДХС, 4, 5 МФДХС, 6, 7 ГМДС) в количестве 20 вес. % от массы носителя; НЖФ сквалан — 5 вес. %

№	Температура обжига, °С	Хроматографические характеристики		
		K_b	A_b	ВЭТТ, мм
1	700	—	—	2,19
2	800	—	1,7	1,8
3	900	0,37	1,3	2,6
4	800	—	1,9	2,3
5	900	—	2,0	2,6
6	700	—	2,0	3,2
7	800	0,43	2,0	1,8

Одновременно установлено, что хроматографические характеристики носителей, модифицированных в газовой фазе (табл. 3), значительно уступают образцам, модифицированным в жидкой фазе, что, по-видимому, связано с неравномерным протеканием химических процессов в различных условиях (большой контакт и большая активность процесса при модифицировании в жидкой фазе).

ՎԵՐԱՓՈԽՎԱԾ ԴԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԳԱԶ-ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻԱՑՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԻՐԶՅԱՆ, Ա. Ս. ԻՎԱՆՈՎ և Գ. Շ. ՏԵՐ-ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

«Յվետոքրոմ» դիատոմիտային կրողների կիրառական հատկությունների հայտնաբերման նպատակով ուսումնասիրված է նրանց մակերեսների թերմիկ և քիմիական մշակումը 700—900° շերմաստիճանային տիրույթում և ցույց է տրված, որ կրողին բնորոշող հատկություններով քրոմատոգրաֆիական լավագույն տվյալներ ստացվում են դիմեթիլդիքլորսիլանով մշակելիս:

THE USE OF MODIFIED DIATOMITE CARRIERS IN GAS CHROMATOGRAPHY

R. S. MIRZOYAN, A. S. IVANOV and G. Sh. TER-HOVHANNISSIAN

Some chromatographic characteristics of the modified and non-modified basic diatomite carrier "Tsvetochrom" have been studied.

It has been shown that good chromatographic characteristics can be obtained on a hard diatomite carrier calcinated at 800°C and modified in a liquid phase with dimethylchlorosilane amounting to 15% of the carrier mass.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. M. Ottenstein, *Advances in Chromatography*, Ed. J. C. Ciddings, K. A. Keller № 1, Marcel Dekker Inc., 3, 137 (1966).
2. D. M. Ottenstein, *J. Gas. Chromatogr.*, 1, 4, 11 (1963).
3. A. T. James, A. J. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).
4. А. П. Атанасов, Н. И. Брызгалова, Т. Б. Гаврилова, А. В. Киселев, *Колл. ж.*, 32, 807 (1970).