

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.543:

ДИАТОМИТОВЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ  
 ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. МИРЗОЯН, Н. Е. МЕСРОПЯН и С. С. МАИЛЯН

ЦНИЛ Нор-Харбердского опытного завода по переработке диатомитов

Поступило 28 II 1979

Изучены некоторые свойства диатомитовых носителей «Цветохром» с целью их применения для газовой хроматографии.

Показано, что на модифицированных носителях происходит четкое разделение ароматических, алифатических углеводородов, а также спиртов.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В работе [1] показана возможность использования модифицированного носителя силикагеля МСК-31 для разделения смеси *n*-алканов, бензола и ацетона в газоадсорбционном варианте. Нами ранее [2] отмечалось, что с нанесением неподвижной жидкой фазы (НЖФ) диатомитовый носитель «Цветохром» широко можно использовать в газожидкостной хроматографии. Одновременно в ряде работ [3—6] описывается, что диатомитовые носители как наиболее распространенные в ГЖХ не являются инертными материалами. Учитывая уже сказанное, авторы поставили задачу исследовать новые элюационные возможности отечественного диатомитового твердого носителя — цветохрома с целью его применения в газо-адсорбционной хроматографии. При таком варианте хроматографического анализа отпадает необходимость в нанесении неподвижной жидкой фазы и создается возможность для хроматографического анализа адсорбатов в различных условиях.

Диатомитовые носители были получены по специальной технологии, включающей стадии химической и термической обработки (при последней операции происходит дегидратирование поверхности SiO<sub>2</sub> [1]).

Полученные таким образом носители химически модифицировались диметилдихлорсиланом (ДМДХС).

ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка 1 м × 3 мм на модифицированном или немодифицированном носителе,  $T_{\text{кол.}} = 40\text{—}110^\circ$ , скорость газа-носителя — азота, 20—45 мл/мин., гелия — 50 мл/мин.

На полученных твердых носителях изучено хроматографическое разделение разных классов органических соединений (алканов, ароматических углеводородов и спиртов).

Варьированием различных параметров эксперимента, а именно: температуры колонки и испарителя, скорости газа-носителя, нам удалось осуществить приемлемое разделение указанных классов соединений, а также их смесей в различных вариантах.

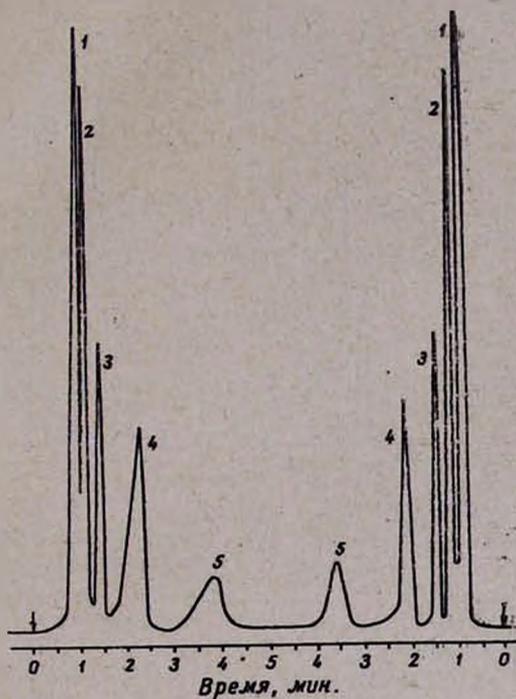


Рис. 1. Хроматограммы разделения *n*-алканов на: а — немодифицированном; б — модифицированном носителех. 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — октан, 4 — нонан, 5 — декан, объем пробы ( $q$ ) 1  $\mu$ кл (газ-носитель — азот).

Так, например, при разделении смеси алканов (гексан, октан, декан) на колонке, содержащей немодифицированный и модифицированный носители, наблюдается следующая картина: на модифицированном носителе время удерживания элюирующихся компонентов несколько больше, чем в случае использования немодифицированного носителя. Одновременно следует отметить, что более симметричные и узкие пики имеют место в случае модифицированного носителя.

Нам также удалось осуществить полное разделение более сложных многокомпонентных смесей алканов (октан, нонан, декан, гептан, гексан) на колонках с теми же носителями при соответствующих условиях эксперимента (рис. 1а, б). А при попытке разделения изомерных гексанов оказалось, что оно возможно лишь при нанесении на исследуемые носители НЖФ сквалана в количестве 1%. Как видно из рис..

2а, критерий разделения ( $kr=1,6$ ) раствора гексан, п-гексан на немодифицированном носителе значительно уступает таковому на модифицированном носителе рис. 2б ( $kr=2,6$ ).

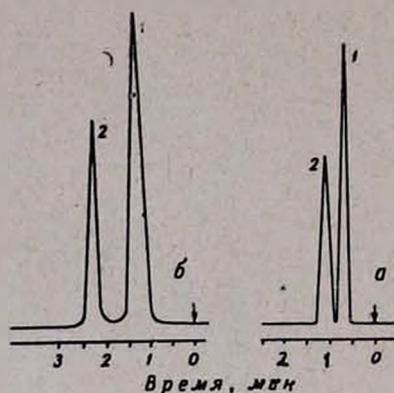


Рис. 2. Хроматограммы разделения гексана и циклогексана на сквалане, нанесенном в количестве 1% на: а — немодифицированный, б — модифицированный носитель, НЖФ 1% сквалан. 1—гексан, 2—циклогексан,  $q=0,5$  мл.

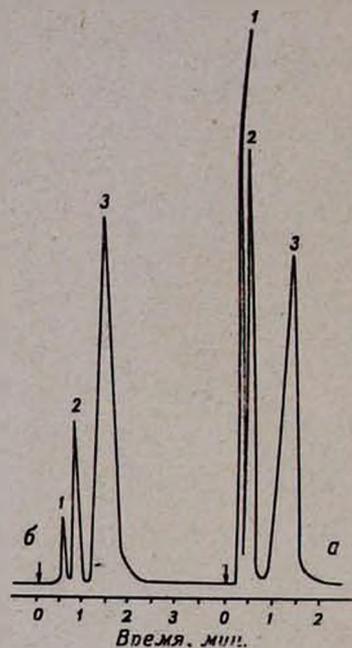


Рис. 3. Хроматограммы разделения ароматических углеводородов на: а — немодифицированном, б — модифицированном носителях. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — м-ксилол,  $q=1$  мкл (газ-носитель—азот).

Далее исследовалась возможность разделения ароматических углеводородов на тех же колонках (рис. 3 а, б). Как видно из полученных результатов, при температуре колонки в  $40^\circ$  и скорости газа-носителя—азота, 40 мл/мин пики толуола, бензола и ксилола симметричны (считая с половины высоты пика). Однако при использовании модифицированного носителя пики толуола и ксилола более размыты, чем в случае немодифицированного носителя (рис. 3а), но на колонке с модифицированным носителем имеет место более полное разделение указанных компонентов (рис. 3б).

В дальнейшем подбором условий эксперимента была изучена возможность разделения спиртов (растворы 1, 2), а также растворов I, II [2] при применении различных НЖФ—сквалан, неопентилгликоль-янтарат (НГЯ), диэтиленгликольсукцинат (ДЭС), и с целью сравнения зарубежных аналогов с отечественным цветохромом были проведены аналогичные исследования на носителях хроматон Н-АВ, DMCS, инертон АВ-НМДС.

Хроматографические характеристики, оценивающие адсорбционные свойства указанных твердых носителей, приведены в табл. и иллюстрируются на рис. 4—6.

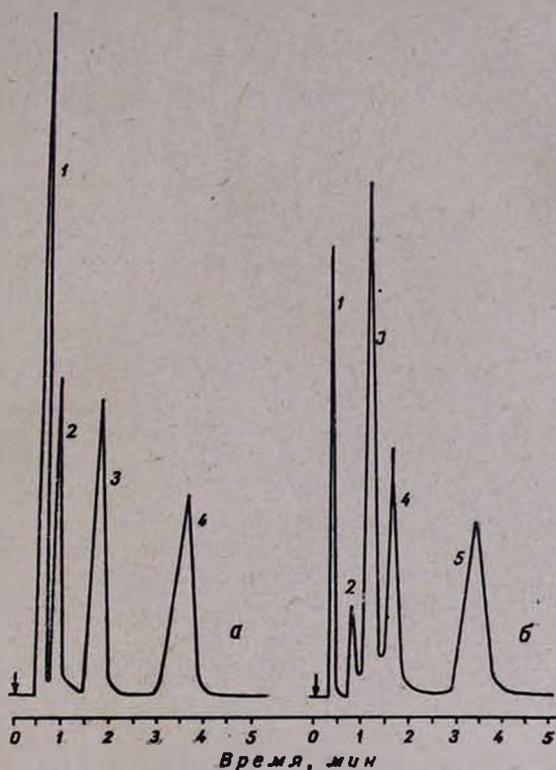


Рис. 4. Хроматограммы разделения спиртов на промышленном немодифицированном цветохроме; а) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—бутанол, 4—амиловый спирт; б) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—изобутанол, 4—бутанол, 5—амиловый спирт,  $q=1$  мкл.

Приведенные хроматограммы (рис. 4—6), снятые с применением НЖФ НГЯ в количестве 5% на модифицированном и немодифицированном цветохроме фракции 0,25—0,315 мм (газ-носитель—гелий) свидетельствуют о том, что немодифицированный цветохром (рис. 4 а, б) более адсорбционно активен, чем модифицированный (рис. 5 а, б) и хроматон Н-АВ (рис. 6 а, б).

По мере возрастания температуры кипения анализируемых веществ более приемлемое разделение специфических изомерных адсорбатов (изопропанол-пропанол, изобутанол-бутанол) получено на модифицированном цветохроме, что хорошо согласуется с хроматографическими характеристиками при использовании сквалана в количестве 5% (газ-носитель—азот).

Данные, отраженные в табл., констатируют тот факт, что если на инертном цветохроме фракции 0,16—0,26 мм нет деления *o*, *p*-ксилолов, то удовлет-

ворительное деление их получено при использовании инертна фракции 0,2—0,25 м.м. хроматографические показатели которого значительно ниже по сравнению с аналогичными хроматоном N-AW, DMCS.

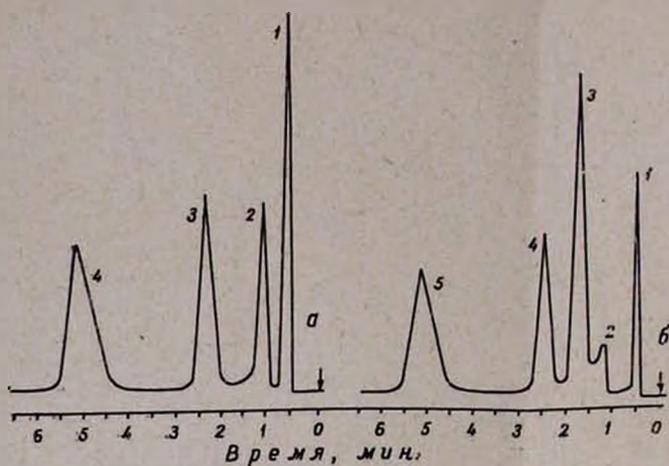


Рис. 5. Хроматограммы разделения спиртов на промышленном модифицированном цветохроме, НЖФ—5%, неопентилгликольянтарат: а) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—бутанол, 4—амиловый спирт; б) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—изобутанол, 4—бутанол, 5—амиловый спирт,  $q=1$  мкл.

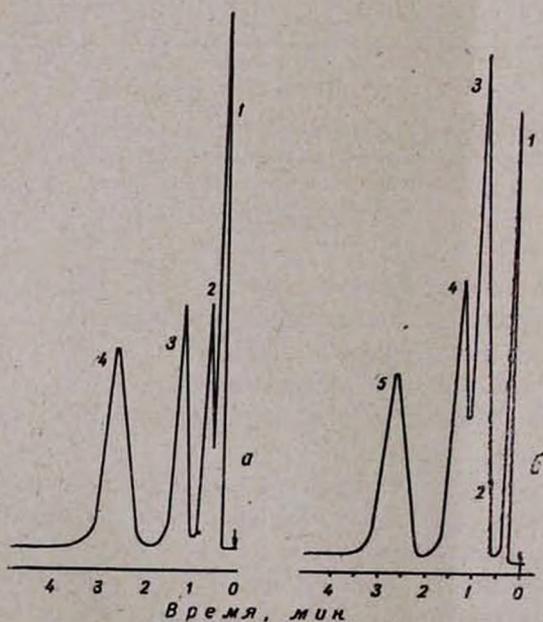


Рис. 6. Хроматограммы разделения спиртов на модифицированном хроматоном N-AW, НЖФ—5%, неопентилгликольянтарат: а) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—бутанол, 4—амиловый спирт; б) 1—изопропанол, 2—пропанол, 3—изобутанол, 4—бутанол, 5—амиловый спирт.  $q=1$  мкл.

Однако высокой адсорбционной активностью ( $A_s=3,6$ ) обладает только немодифицированный цветохром, а большинство исследуемых лабораторных и промышленных образцов цветохрома, полученных на базе диатомитов Джраждорского месторождения Арм. ССР, хотя и обладают небольшой адсорбционной активностью по сравнению с зарубежными аналогами, но в некоторых случаях превосходят их в отношении разделяемой способности как спиртов, так и растворов, рекомендованных методикой СЭВ «Носители для газовой хроматографии, методы испытаний».

Таблица

Хроматографические показатели испытываемых носителей

Модифицированный носитель	Фракция, мм	Хроматографические характеристики		
		H по толуолу, мм	Kp кси-лолов	As по амилловому спирту
Цветохром пром.	0,25 — 0,16	0,76	1,40	3,6*
Цветохром пром.	0,25 — 0,16	0,29	1,26	0,5
Цветохром. лаб.	0,46 — 0,315	0,90	1,00	1,0
" "	0,315 — 0,25	0,80	1,20	1,0
" "	0,46 — 0,65	0,75	1,20	2,0
" "	0,46 — 0,65	0,88	1,45	1,8
Хроматон H—AW, DMCS	0,315 — 0,43	0,90	1,00	1,2
Инертон AW—HMDS	0,16 — 0,26	7,2)	—	0,5
" "	0,2 — 0,25	1,40	0,80	1,0

\* немодифицированный.

ԳԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ  
ԳԱԶ-ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՑԻԱՅՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ե. Ե. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ և Ս. Ս. ՄԱՅԻՅԱՆ

Գազ-քրոմատոգրաֆիայում «Յվետոքրոմ» դիատոմիտային կրողների կիրառման նպատակով ուսումնասիրվել են նրանց որոշ քրոմատոգրաֆիական հատկությունները և ցույց է տրվել, որ ալիֆատիկ, արոմատիկ միացությունների, ինչպես նաև սպիրտների հստակ բաժանումը տեղի ունի վերափոխված կրողների կիրառմամբ:

THE USE OF DIATOMITE CARRIERS IN GAS  
CHROMATOGRAPHY

R. S. MIRZOYAN, H. Ye. MESROPIAN and S. S. MAILIAN

Some properties of „Tsvetochrome“ diatomite carriers have been investigated with the purpose of using them in gas chromatography. It has been shown that a clear separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons, as well as of alcohols can be achieved on these modified carriers.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Борисенко, А. В. Киселев, Р. С. Петрова, В. К. Чуйкина, К. Д. Щербакова, ЖФХ, 39, 2685 (1965).
2. Р. С. Мирзоян, А. С. Иванов, Г. Ш. Тер-Оганесян, Арм. хим. ж., 32, 14 (1979).
3. А. В. Киселев, Я. Н. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография. Изд. «Наука», М., 1967, стр. 256.
4. D. M. Ottensteir, J. Gas. Chromatogr., 1, 11 (1963).
5. R. H. Perret, J. H. Purnell, J. Chromatogr., 7, 455 (1962).
6. R. G. Schulz, W. W. Brandt, Jn. Gas. Chromatogr. Ed. by N. Brenner, Y. E. Cal-  
len, M. D. Weiss, N.-J Academia Press, 1962, p. 7 6.