

1. Григорян Г. О., Бажинова Л. Г., Захрова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.
2. Симановская Р. Э. — Влияние примесей на скорость фазового превращения полу-гидрата в гипс. В кн.: Гипс и фосфогипс, М., Тр. НИУИФ, 1958, вып. 160.
3. Berry E. E. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1972, vol. 22, p. 667.
4. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. — ЖПХ, 1976, т. 49, с. 2361.
5. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чиранов М. М., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, № 15, с. 1489.
6. Абрамян Р. М., Григорян Г. О., Григорян О. В., Копцев А. В. — ЖНХ, 1977, т. 22, № 3, с. 622.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 147—150 (1986 г.)

УДК 543.544(088.8)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ЦЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНОМ

А. А. ИСАКОВ, Р. С. МИРЗОЯН, С. Г. ЧАЙЛЯН,
Л. Г. ГЕВОРКЯН и А. М. АРУТЮНЯН

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 III 1985

С использованием метода дисперсионного анализа определены уровни влияния некоторых факторов на процесс модифицирования твердого носителя цетилтрихлорсиланом.

Табл. 3, библи. ссылок 6.

В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко используются силикагели, модифицированные различными функциональными группами.

Как правило, модифицирование производится путем обработки силикагеля органическими производными хлорсиланов в среде различных абсолютных растворителей [1], а исходный силикагель подвергается глубокой осушке под вакуумом с целью удаления адсорбированной влаги, вызывающей частичный гидролиз модификатора.

В отдельных работах [2, 3], однако, указывается на целесообразность использования для модифицирования силикагелей, предварительно обработанных водой. Указывается [3], что присутствие воды стимулирует процесс модифицирования.

Модификатор используется, как минимум, в 3—5-кратном избытке от теоретически необходимого для модифицирования количество. В отдельных работах [4] утверждается, что лучшие результаты достигаются при обработке силикагеля в кипящем модификаторе, т. е. при весьма большом избытке последнего.

Такая противоречивость имеющихся литературных данных заставляет с большой осторожностью подходить к выбору условий модифицирования тем или иным модификатором и требует экспериментальной проверки в каждом отдельном случае.

Нами было исследовано влияние на процесс модифицирования поверхности силикагеля цетилтрихлорсиланом следующих факторов: типа растворителя, отношения количества силикагеля к объему растворителя (Т:Ж), избытка модификатора по отношению к теоретически необходимому количеству для полного модифицирования поверхности и влажности силикагеля.

Модифицирование производили при температуре кипения соответствующих растворителей, продолжительность процесса была выбрана равной 8 ч, т. к. в предварительных опытах было установлено, что этого времени достаточно для завершения реакции в наиболее низкокипящем из использованных растворителей—бензоле.

Для получения статистически достоверной информации о степени влияния факторов был использован дисперсионный анализ [5]. Эксперимент проводился по схеме греко-латинского квадрата 3×3 .

В табл. 1 приведены обозначения и уровни факторов, в табл. 2—план эксперимента, средние значения содержания углерода в модифицированном носителе и соответствующие значения содержания цетильных групп на поверхности силикагеля (β), рассчитанные из трех параллельных опытов.

Таблица 1

Уровни и обозначения факторов

Фактор	Обозначения	Уровни факторов		
		1	2	3
Тип растворителя	A	бензол	ксилол	толуол
Отношение Т:Ж	B	0,023	0,05	0,11
Избыток модификатора, моль, кратность	C	3,0	5,0	7,0
Влажность силикагеля, масс. %	D	3,0	7,0	11,0

После обработки результатов эксперимента выявлено, что статистически значимы эффекты факторов D, B и A (проверка по критерию Фишера для уровня значимости 0,05). Таким образом было установлено, что в условиях эксперимента на степень модифицирования влияют влажность силикагеля, отношение Т:Ж и тип растворителя (факторы перечислены в порядке убывания степени влияния).

Проверка различия средних по критерию Дункана для уровня значимости 0,05 показала, что степень модифицирования закономерно убывает с увеличением влажности силикагеля.

Наихудшие результаты получаются при Т:Ж=0,023; при Т:Ж=0,05 и Т:Ж=0,11 достигаемые результаты статистически эквивалентны.

Наилучшей средой для модифицирования является ксилол; между использованием бензола и толуола значимой разницы нет.

С целью проверки корректности выводов, касающихся влияния рассмотренных факторов, были изучены свойства сорбента, модифицированного цетилтрихлорсиланом с учетом результатов эксперимента, в.

условиях высокоэффективной жидкостной обращеннофазовой хроматографии.

Образец силикагеля (фракция 10 ± 2 мкм, средний диаметр пор 10 нм) был высушен до остаточной влажности 1,7 масс.%. Более глубокая осушка не производилась из-за опасности частичного дегидроксирования поверхности в результате взаимодействия vicinaльных гидроксильных групп, начинающегося уже при 473 К [6].

Модифицирование проводили в ксилоле при 3-кратном избытке модификатора и $T:Ж=0,15$.

Таблица 2

План и результаты эксперимента

A	B	C	D	C, масс. %	β , г/нм ³
1	1	1	1	10,95	1,45
1	2	2	2	5,15	0,74
1	3	3	3	2,75	0,39
2	1	2	3	2,90	0,41
2	2	3	1	13,60	1,63
2	3	1	2	7,00	1,01
3	1	3	2	4,00	0,52
3	2	1	3	2,55	0,37
3	3	2	1	11,00	1,50

Модифицированный образец содержал 16,10 масс.% углерода, что соответствует 1,87 г/нм². Хроматографические свойства колонки размерами 150×4 мм, заполненной этим сорбентом, приведены в табл. 3.

Из приведенных данных следует, что как по степени модифицирования, так и по эффективности сорбент полностью удовлетворяет требованиям современной ВЭЖХ.

Таблица 3

Анализ тестовой смеси на колонке с сорбентом, модифицированным цетилтрихлорсианом (элюент — метанол : вода = 80 : 20, скорость элюента 0,6 мл/мин, давление 42 бар)

	Ацетон $k' = 0,16$	Ацетофенон $k' = 0,39$	Нафталин $k' = 1,74$	Антрацен $k' = 4,5$
N	3642	4100	5900	6790

N — эффективность, выраженная числом теоретических тарелок;

k' — массовое отношение распределения.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовался силикагель АРМСОРБ-Сил 10 с удельной поверхностью 250 м²/г и средним диаметром пор 10 нм. Со-

держание влаги варьировалось высушиванием силикагеля в сушильном шкафу при 453—473 К до заданной остаточной влажности.

Навеска сорбента (7 г) помещалась в трехтубусную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, соединенным с атмосферой через влагопоглотитель, и заливалась необходимым количеством растворителя. Затем добавлялось рассчитанное количество модификатора и эквивалентное количество пиридина, содержимое колбы нагревалось до кипения и выдерживалось при перемешивании 8 ч.

По завершении процесса содержимое отфильтровывалось, осадок на фильтре промывался 50 мл сухого бензола, затем 60 мл подкисленной водно-ацетоновой (3:1 по объему) смеси, после чего переносился в колбу, заливался 60 мл водно-ацетоновой смеси и перемешивался 2 ч при комнатной температуре.

Сорбент отфильтровывался и промывался кюветеприготовленной водно-ацетоновой смесью до нейтральной реакции промывных вод, затем высушивался при 453—473 К в течение 6 ч и обрабатывался трихлорсиланом с целью блокирования остаточных гидроксильных групп. Промывка и сушка модифицированного сорбента проводились аналогично методике модифицирования цетилтрихлорсиланом.

ՏՐԻԿԼՈՐԶԵՄԱԴԵԿԱՆՍԻԼԱՆՈՎ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՁԵՎԱՓՈԽՄԱՆ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԻՍԱԿՈՎ, Ռ. Մ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԶԱՅԼՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՅՎՈՐԳՅԱՆ Լ Ա Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Բարձր էֆեկտիվությամբ հեղուկ քրոմատոգրաֆիայի համար ձևափոխված կրիչի սինթեզման նպատակով օգտագործելով ցրման անալիզի մեթոդի հունա-լատինական սխեման՝ ուսումնասիրվել է լուծիչների, խոնավության և ձևափոխիչի բնույթի որոշ տիրույթների ազդեցությունը:

INVESTIGATION OF THE SILICA GEL LIQUID-PHASE MODIFICATION PROCESS WITH CETYL TRICHLOROSILANE

A. A. ISAKOV, R. S. MIRZOYAN, S. G. CHAYLIAN, L. G. GUEVORKIAN
and A. M. HAROUTYUNIAN

The influencing levels of several factors upon the modification process of solid carriers by cetyl trichlorosilane have been determined using the method of dispersion analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 857855, СССР. — Бюлл. изобр. № 31, 1961.
2. Авт. свид. № 204016, СССР. — Бюлл. изобр. № 21, 1967.
3. Majors R. E., Happer H. J. — J. Chromatogr. Sci., 1974, vol. 12, p. 767.
4. Борисенко И. В., Киселев А. В., Петров Р. С., Чуйкина В. К., Шербакова К. Д. — ЖФХ 1965, vol. 39, p. 2685.
5. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. — Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978, 319 с.
6. Unger K. K. — Porous Silica, its Properties and use as Support in Column Liquid Chromatography, Elsevier Scient Publishing Co. Amsterdam — Oxford — New York, 1979, p. 8.