

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 543.541

ДИАТОМИТОВЫЕ ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ – СОРБЕНТЫ
ДЛЯ ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. Г. АРУСТАМОВА, М. М. СТЕПАВЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Научно-производственное предприятие "Диатомит", Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1998

Исследовано влияние необратимой адсорбции хроматографируемых соединений – воды и глицерина на некоторых стандартных твердых носителях; показана возможность их самомодификации компонентами анализируемой пробы.

Методом реакционной газовой хроматографии проведена сравнительная оценка каталитической активности армянских диатомитовых твердых носителей и лучших зарубежных аналогов.

Показана возможность использования порохов без неподвижной фазы для газоадсорбционного разделения водной смеси глицерина.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 14.

Диатомитовые твердые носители (ТН) в газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) не являются инертными материалами [1-3]. Наличие на их поверхности адсорбционно-активных силанольных и силоксановых групп, а также заметных количеств оксидов металлов, таких, как диоксид кремния, оксид алюминия, оксиды железа, титана и других металлов, способствует их каталитической активности, особенно в области высоких температур. Это объясняется возникновением на поверхности диатомита апротонных кислотных центров, являющихся сильными акцепторами электронов, приводящих нередко к образованию поверхностных соединений с переносом электронов [4].

Разработанные в распределительной хроматографии представления о роли адсорбционных явлений разделяемых соединений на межфазных границах в насадочных [5-7] и капиллярных [8,9] колонках позволяют откорректировать хроматографические процессы,

количественно оценить адсорбционные взаимодействия [10] и определить их влияние на все факторы, характеризующие разделение.

В этом аспекте весьма показательно разделение полярных соединений — воды и глицерина на чистых диатомитовых ТН, где за счет необратимой адсорбции полярных молекул, заполняющих, в первую очередь, микропоры, происходит процесс самомодификации носителя компонентами анализируемой пробы, аналогично тому, как это происходит в случае анализа летучих комплексов металлов [11]. Вопросы необратимой адсорбции полярных соединений для оценки пористой структуры ТН и подавления их активности обобщены в [12]. Если учесть, что хроматографическое определение глицерина относится к разряду трудных и осуществляется ионообменной хроматографией с водой в качестве элюента [13], или в варианте ГЖХ со ступенчатым программированием [14], то полученные нами результаты показывают возможность использования диатомитовых носителей как адсорбентов для некоторых специфических разделений. Каталитическая активность исследуемых носителей оценивалась по степени превращения модельных органических соединений на поверхности диатомита в реакциях дегидратации циклогексанола и крекинга кумола.

Описание эксперимента и результаты

Каталитическая активность стандартных диатомитовых ТН: целит-545 и хромосорб W (фирма "Jonhs-Manville"), хроматон N-AW (фирма "Lachema"), огнеупорный кирпич С-22 (фирма "Jonhs-Manville"), армянские порохромы и диасорб производства НПП "Диатомит" — определялась методом реакционной газовой хроматографии и заключалась в проведении высокочувствительных реакций на поверхности ТН с последующим анализом продуктов превращения в импульсном хроматографическом режиме. В качестве таких реакций исследовались реакции дегидратации циклогексанола и крекинга кумола. Первая реакция протекает на апротонных центрах алюиносиликата с образованием циклогексена, а вторая — с участием кислотных центров Бренстеда с образованием бензола и пропилена. Эти исследования проводились следующим образом.

В термостат хроматографа были помещены и последовательно соединены две стеклянные колонки (1 м × 3 мм), одна из которых, заполненная исследуемым диатомитом, выполняла роль реактора в реакции дегидратации циклогексанола, а другая — аналитическая, служила для разделения непрореагировавшего циклогексанола и продуктов реакции. Температура термостата составляла 180°C. В качестве насадки для аналитической колонки была использована

система, состоящая из 10% полиэфира этиленгликоля и адипиновой кислоты (ПЭГА) и 2% AgNO_3 на целите — 545, фр. 0,16-0,20 мм. В качестве инертного газа использовали гелий со скоростью 30-50 мл/мин, в качестве детектора — детектор по теплопроводности с током детектора 120 мА.

Реакция крекинга кумола проводилась при 500°C, в соответствии с чем микрореактор, содержащий 1-2 г исследуемого диатомита, находился вне термостата хроматографа, один конец которого подсоединяли к баллону гелия, а второй — через ловушку со входом хроматографа. Кумол в количестве 1-5 мкл вводился в поток осушенного гелия, проносящего вещество через микрореактор; образующиеся при этом продукты реакции и непрореагировавший кумол после замораживания в ловушке быстрым нагревом десорбировали в хроматограф, где они анализировались при 180°C. Условия анализа идентичны вышеприведенным.

Диатомитовые ТН — порохромы-1, -2 и -3 были получены на основе диатомита Джрадзорского месторождения, диасорб — из глинистого диатомита Воротанского месторождения. Данные по химическому составу исходных диатомитов приведены в табл.1.

Таблица 1

Химический состав исходных диатомитов

Месторождение	Содержание, вес.%						
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3 и TiO_2	CaO	MgO	Щелочные металлы в пересчете на Na_2O	n.n.n.
Джрадзорское	87,9	1,64	3,28	1,20	0,52	1,0	4,46
Воротанское	75,0	3,60	9,50	1,40	0,80	1,0	8,7

В табл.2 приводятся физико-химические характеристики порошков, отличающихся способом обработки и флюсовыми добавками, а в табл.3 — структурные характеристики и каталитическая активность исследуемых диатомитов и их зарубежных аналогов.

Полученные результаты свидетельствуют о сопоставимости основных структурных характеристик диатомитовых носителей, среди которых порошок-1 отличается сравнительно низкой каталитической активностью.

Из числа исследуемых носителей в качестве насадки для разделения водной смеси глицерина исследовались целит-545, хроматон N-AW и порошок-1. Размер фракции для всех образцов 0,16-0,20 мм. Разделение проводилось в сопоставимых условиях: колонка (1 м × 3 мм, сталь), температура испарителя — 300°C, температура

анализа — 195°C, скорость газа — носителя гелия 40 мл/мин, ток детектора — 100 мА. Испытывались неиспользованные образцы целита-545 и хроматона N-AW и свежеприготовленный порошок-1.

Таблица 2

Физико-химические характеристики исследуемых порошков

Наименование носителя	Содержание, вес. %			Способ обработки	Внесение добавки
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + TiO ₂		
Порошок-1	96,5	0,1	1,0	Кислотой	Сода + пирофосфат натрия
Порошок-2	97,0	0,1	2,0	Кислотой	Нет
Порошок-3	96,0	0,5	2,5	Нет	Сода + пирофосфат натрия

Таблица 3

Структурные характеристики и каталитическая активность (степень превращения, %) исследуемых диатомитов и их зарубежных аналогов

Наименование носителя	Удельная поверхность, м ² /г	Насыпной вес, г/см ³	Степень превращения, %	
			реакция дегидратации циклогексанола при 180°C	крекинг кумола при 500°C
Хроматон N-AW	1,0	0,24	0,68	2,0
Хромасорб W	1,2	0,33	0,65	2,0
Целит-545	1,5	0,34	0,50	1,8
Порошок-1	0,5-1,5	0,2-0,4	0,45	2,0
Порошок-2	0,5-1,8	0,3-0,4	0,60	2,2
Порошок-3	2,2	0,3	0,68	2,5
Огнеупорный кирпич С-22	3,0-4,2	0,4-0,5	1,98	—
Диасорб*	5,0-5,5	0,6-0,7	2,20	—

* — получен на основе диатомита Воротанского месторождения, гранулирован с содой.

Вода и глицерин, почти полностью адсорбируемые при первых анализах, начинают количественно воспроизводиться на хроматограмме после ряда подач пробы, когда такая "модификация" оказывается достаточной, т.е. при которой активные адсорбционные центры носителя блокируются настолько, что становится возможным получение количественных результатов с наименьшей погрешностью. Следует учесть, что при работе с малыми количествами воды и глицерина емкость диатомитовых носителей оказывается настолько большой, что некоторое время будет наблюдаться "исчезновение" компонентов пробы в колонке. Желательно, чтобы процесс

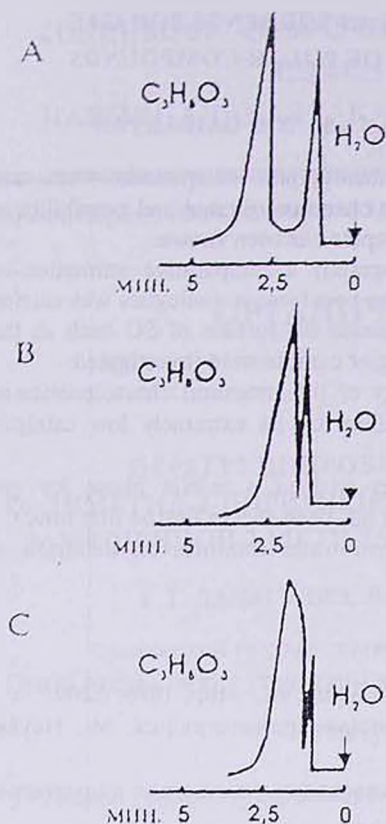


Рис. Хроматограмма смеси вода-глицерин. Насадка: А – пороходром-1, фр. 0,16-0,20 мм; В – целит-545, фр. 0,16-0,20 мм; С – хроматон N-AW, фр. 0,16-0,20 мм;

анализа: установлена низкая каталитическая активность пороходрома-1 по сравнению с лучшими зарубежными аналогами при сопоставимости их химического состава и структурных характеристик; показана возможность использования диатомитовых ТН как адсорбентов в газоадсорбционном варианте хроматографии; разделение смеси вода-глицерин на диатомитах является показательным для этого ряда носителей.

насыщения носителя происходил с постепенным ростом размера пробы от 1 до 5 мкл.

На рисунке приведены хроматограммы, сравнительная оценка которых показывает, что чем более инертен носитель, тем меньше погрешность определения. Так, погрешность определения воды в смеси вода-глицерин уменьшается от 8 (хроматон N-AW) до 3,6 (пороходром-1), а глицерина – от 6,8 (хроматон N-AW), 3,6 (целит-545) до 2,8 (пороходром-1).

Кроме геометрической однородности, поверхность пороходрома-1 достаточно химически однородна. Адсорбция компонентов смеси на его поверхности не искажает формы хроматографических пиков специфически адсорбирующихся веществ.

Таким образом, показана возможность модификации ТН полярными соединениями в условиях хроматографического

ԴԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԿԱԾՐ ԿՐՈՂՆԵՐԸ, ՈՐՊԵՍ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ ԲԵՎԵՐԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳԱՁԱՍԴՍՈՐԲՅՈՒՄԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՀԱՍՄԸ

Լ. Գ. ԱՌՈՒՍԱՄՈՎԱ, Մ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Յուլյո է տրված դիատոմային կաժր կրողների օգտագործման հնարավորությունը, որպես սորբենտներ ջրի և գլիցերինի քրոմատոգրաֆիական բաժանման համար:

DIATOMITE TYPE SOLID CARRIERS AS SORBENTS FOR GAS ADSORPTION CHROMATOGRAPHY OF POLAR COMPOUNDS

L. G. ARUSTAMOVA, M. M. STEPANYAN and D. S. GAIBAKYAN

Influence of irreversible adsorption of chromatographic compounds: water and glycerin on some standard solid carriers (SC) has been investigated and possibility of their autodegradation by components of analyzed samples has been shown.

Using the method of reactive gas chromatography a comparative estimation of catalytic activity of Armenian diatomite SC and the best foreign analogues was carried out. As examples of high-sensitivity reactions carried on surface of SC such as the reactions of cyclohexanol dehydration and cracking of cumole were investigated.

The results obtained testify the comparability of the structural characteristics of diatomic carriers among which Porochrom-1 differs by its extremely low catalytic activity.

Possibility of using Armenian Porochromes without a mobile phase for gas adsorption separation of glycerin aqueous mixtures has been shown for the first time.

It was established that separation of glycerin-water mixtures on diatomite is indicative for this raw SC.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М., Мир, 1976, с.200.
- [2] Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М., Наука, 1987, с.256.
- [3] Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М., Химия, 1979, с.288.
- [4] Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М., Мир, 1969, с.452.
- [5] Березкин В.Г., Пахомов В.П., Фатеева В.М. // ДАН СССР, 1968, т.180, с.1135.
- [6] Березкин В.Г., Фатеева В.М., Пахомов В.П. // ЖФХ, 1977, т.51, с.262.
- [7] Березкин В.Г. В кн.: Успехи хроматографии / Под ред. К.В.Чмутова и К.И.Сакодынского. М., Наука, 1972, с.215.
- [8] Johansen N.G., Eltre L.S. // Chromatographia, 1982, v.15, p.625.
- [9] Андроникашвили Т.Г., Арустамова Л.Г. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси, "МЕЦНИЕРЕБА", 1982, с.100.
- [10] Грушка Э., Иенсен Э., Хатиб С. Количественный анализ хроматографическими методами. М., Мир, 1990, с.319.
- [11] Соколов Д.Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М., Наука, 1981.
- [12] Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М., Химия, 1986, 111 с.
- [13] Власова Б.И., Сосновская А.А., Петряев Е.П. // Изв. АН БССР, Сер. хим., 1979, №6, с.70.
- [14] Snyder James, Franko-Filipasic Borivoy // J. Amer. Oil Chem. Soc., 1983, v.60, №7, p.1269.