

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Т. Н. КОРДЗАХИЯ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИОННОЙ ОСУШКИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРАКТИКЕ ВЭЖХ

Розчинники, використовувані як мобільні фази в практиці вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), вимагають ретельного зневоднення. Показано, що для здійснення цього процесу поряд із синтетичними цеолітами можуть бути з успіхом використані такі природні цеоліти як філіпсит- і клиноптилолітвмісні гірські породи. У роботі наведені динамічні показники процесу зневоднення *N,N'*-диметилформаміду і тетрагідрофурану як на природних цеолітах, так і на катіонмодифікованих формах клиноптилоліту.

The solvent used as a mobile phase in high-performance liquid chromatography practice needs accurate desiccation. It was shown that for carry out this process alongside with the synthetic zeolites the natural zeolites such as phillipsite- and clinoptilolite-containing rocks might be successfully applied. The paper offers dynamic indexes of the desiccation process of dimethylformamide and tetrahydrofuran over the natural zeolites and their cation-modified forms.

В настоящее время из всех осушителей, используемых в практике обезвоживания органических жидкостей, наиболее перспективными являются цеолиты – как синтетические, так и природного происхождения. Эффективность их действия может быть усилена как различными катионами, так и подбором типа цеолита с соответствующим размером "входных окон". Эти важные преимущества, характерные только для цеолитов, предопределяют их незаменимость в адсорбционных процессах осушки [1].

Целью настоящего исследования было изучение процесса обезвоживания природными цеолитами органических растворителей, используемых в практике высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), а именно: *N,N'*-диметилформамида [ДМФА, $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$] и тетрагидрофурана ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). Эти растворители обладают различной элюирующей силой и относятся к III группе селективности в ряду Снайтера [2, 3]. Указанные растворители весьма гигроскопичны и, как правило, требуют предварительной осушки. Присутствие влаги в неподвижной фазе в значительной степени изменяет её физико-химические характеристики, что влияет на характер взаимодействия двух распределяющихся фаз в жидкостной хроматографии.

Исходя из вышеизложенного, необходима тщательная осушка растворителей, используемых в ВЭЖХ.

В качестве осушителя в настоящей работе использовались филлипситнесущие горные породы месторождения с. Шухути (Западная Грузия) и клиноптилолитнесущие горные породы месторождения Дзегви (Восточная Грузия) с содержанием минерала 65–75 % и 70–85 %, соответственно [4], а также клиноптилолит, обогащённый катионами натрия, калия и кальция, т. е. катионами тех металлов, которые характерны для этого минерала. Для сравнения, в работе был также использован синтетический цеолит NaA. Подробная методика обогащения цеолитсодержащих пород катионами металлов, а также методика осушки растворителя описаны в работах [5–7].

Оценка процесса обезвоживания растворителей проводилась определением динамической (α_d), равновесной (α_p) адсорбционной активности и времени защитного действия слоя цеолита ($\tau_{пр}$). Основные параметры эксперимента: температура адсорбционной колонки – 25 °С, температура регенерации сорбента – 300 °С; высота слоя сорбента – 24 см. Исходная концентрация воды в продукте – 3,1 мас. %, конечная – 0,02 мас. %; скорость подачи растворителя в адсорбционную колонку – 1,3 мл/мин.

Содержание влаги в растворителях определялось газохроматографическим методом на хроматографе марки ЛХМ–8МД, снабженным детектором по теплопроводности. Для обработки хроматограмм использован метод абсолютной калибровки. В качестве наполнителя колонки служил Порапак Q. Эксперимент проводился до полной отработки слоя цеолита (до выравнивания исходной концентрации воды в растворителе (c_0) и концентрации воды в осушаемом продукте, на выходе из колонки (c)).

Основная информация о работе слоя сорбента получена из исходных кривых (изоплан), которые строились в координатах c/c_0 – τ , где c – концентрация воды, τ – время. По полученным данным определялись равновесная и динамическая адсорбционная активность слоя сорбента по воде (соответственно α_p и α_d , г/100 г) [7].

Расчёт равновесной активности цеолита проводили по уравнению:

$$a_p = \frac{\omega \tau_{пр} c_0 + \omega (\tau_p - \tau_{пр}) \cdot c_0 \phi}{v}, \quad (1)$$

где ω – объёмная скорость потока растворителя, см³/мин;

$\tau_{пр}$ – время работы слоя сорбента до "проскока", мин;

c_0 – начальная концентрация воды, мас. %;

τ_p – время работы слоя сорбента до полного насыщения, мин;

ϕ – доля неиспользованного слоя сорбента;

v – масса сорбента, г.

Динамическая адсорбционная активность слоя сорбента, характеризующаяся количеством вещества, поглощённого до момента "проскока" и отнесенного к массе загрузки всего адсорбента, рассчитывалась по формуле:

$$\alpha_d = \alpha_p (1 - \varphi L_o/L), \quad (2)$$

где L_o – длина зоны массообмена, см;

L – длина слоя сорбента, см.

Полученные экспериментальные данные сведены в таблицу 1. Их анализ показывает, что наилучшей обезвреживающей способностью среди образцов цеолитов природного происхождения обладает филлипсит (Фил.), затем следует клиноптилолитсодержащий туф, модифицированный растворами солей калия (ККл.), кальция (СаКл.) и натрия (НаКл.). Необработанный клиноптилолитсодержащий туф (Кл._{исх}) в этом ряду обладает показателями:

$NaA_{\text{синт}} > \text{Фил.} > \text{ККл.} > \text{СаКл.} > \text{НаКл.} > \text{Кл.}_{\text{исх}}$.

Такое расположение исследованных образцов, вероятно можно объяснить следующим образом. Как известно, филлипсит (кинетический диаметр пор – 0,26 нм) и клиноптилолит (кинетический диаметр пор – 0,35 нм) [7, 8] относятся к узкопористым цеолитам с различной системой каналов: трёхмерной у филлипсита и двумерной у клиноптилолита и обладают отличными друг от друга структурными особенностями и свободными объёмами (Фил. – 0,31 см³/см³, Кл._{исх} – 0,34 см³/см³, NaA_{синт} – 0,47 см³/см³) [8, 9].

Таблица 1. Некоторые показатели динамики адсорбции воды из органических растворителей на исследованных образцах

Сорбент	Динамическая адсорбционная активность цеолита (α_d), г/100 г		Равновесная адсорбционная активность цеолита (α_p), г/100 г		Время защитного действия слоя цеолита ($\tau_{\text{пр}}$), мин	
	диметил-формамид	тетра-гидро-фуран	диметил-формамид	тетра-гидро-фуран	диметил-формамид	тетра-гидрофуран
NaA _{синт}	18,56	21,15	20,05	22,10	97	122
Фил.	9,81	10,74	12,03	13,05	54	63
Кл. _{исх}	6,85	7,28	9,94	8,19	20	42
НаКл.	7,32	7,88	10,31	10,45	28	51
СаКл.	7,61	8,18	10,50	10,60	34	53
ККл.	8,33	8,91	11,31	10,92	39	55

Оба вида цеолитов в рассматриваемых системах (вода–ДМФА, вода–тетрагидрофуран) способны проявлять свои молекулярно-ситовые свойства (кинетический диаметр молекул H_2O – 0,276 нм).

Различная осушающая способность исследованных цеолитов определяется только их молекулярно-ситовыми свойствами, но также структурными и физико-химическими особенностями осушаемых растворителей.

Так, например, более высокие показатели осушки тетрагидрофурана, по сравнению с N,N' -диметилформамидом, вероятно, можно объяснить с различными показателями вязкости этих растворителей: тетрагидрофуран обладает более низкой вязкостью ($\eta = 0,52^{20}$), N, N' -диметилформамид ($\eta = 0,92^{20}$).

Величина адсорбции на цеолитах молекул, имеющих π -связи и свободные электронные пары, в значительной степени определяется их специфическим взаимодействием с катионами, компенсирующими отрицательный заряд каркаса цеолита. Поэтому, кроме величины радиуса катиона и его положения в анионном каркасе, большое значение для адсорбции имеют заряд и деформируемость катиона.

Для выявления роли компенсирующего катиона более детально изучено поглощение воды из указанных растворителей некоторыми катионмодифицированными формами клиноптилолитсодержащего туфа (NaКл., СаКл., ККл.).

О влиянии природы обменных катионов цеолитов на адсорбционные процессы и о целесообразности проведения модифицирования природного клиноптилолита можно судить, исходя из данных таблицы 2.

Таблица 2. Сравнительные данные изменения величины динамической адсорбционной активности природного клиноптилолита по воде (α_d) в результате его модифицирования

Система вода/ растворитель	Динамическая адсорбционная активность по воде (%) модифицированных клиноптилолитов и филлипсита, по отношению к исходному клиноптилолиту			
	Цеолиты			
	NaКл.	ККл.	СаКл.	Фил.
ДМФА	6,9	21,6	11,1	43,2
Тетрагидро- фуран	8,2	22,4	12,4	47,5

Представленные в таблице 2 данные позволяют сделать следующий вывод: модифицирование природного клиноптилолита катионами калия способствует повышению эффективности работы адсорбционной колонки в среднем на 20 %.

Следует также отметить высокую адсорбционную способность и природного цеолита филлипсита, которая (в среднем, на 45 %) превышает поглощательные свойства природного клиноптилолита. Поскольку содержание минерала филлипсита в породе колеблется в пределах 65–75 %, весьма вероятно, что с увеличением содержания филлипсита в образце его поглощательные свойства возрастут и смогут приблизиться к свойствам синтетического цеолита $\text{NaA}_{\text{синт}}$.

Все сделанные выводы весьма интересны тем, что обычно применяемые в процессах обезвоживания синтетические цеолиты (как например, $\text{NaA}_{\text{синт}}$) довольно дорогостоящи для стран Закавказья и в настоящий момент дефицитны. Поэтому замена их дешёвыми и доступными природными цеолитами седиментационного происхождения [4], запасами которых располагают наши республики, представляется весьма целесообразной.

1. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 511 с.
2. Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
3. Yost R. W., Ettre L. S., Conlon R. D. Practical Liquid chromatography // USA. Perkin-Elmer LTD, 1980. – 255 p.
4. Схиртладзе Н. И. Осадочные цеолиты Грузии. – Тбилиси: изд-во Тбилисского университета, 1991. – 143 с.
5. Андроникашвили Т. Г., Кордзахия Т. Н., Кахидзе Н. А. и др. Катионмодифицированные формы клиноптилолита в процессах обезвоживания органических растворителей // Азербайджанский химический журнал. – 1998, №3. – С. 12–17.
6. Andronikashvili T., Kordzakhia T., Eprikashvili L., Gamkrelidze E. Zeolite application for Desiccation of Solvents Used in HPLC // Chemia Analityczna (Warsaw), 1997. – 42. – P. 555–560.
7. Кордзахия Т. Н., ГамкRELIDZE Е. А., Эприкашвили Л. Г., Андроникашвили Т. Г. Влияние катионной формы клиноптилолита на характеристики процесса обезвоживания диметилформамида // Журнал физической химии – 1996. 70. – №1. – С. 179–180.
8. Брек Д. В. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 780 с.
9. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филизова Л. Д. Природные цеолиты – М.: Химия, 1985. – 223 с.