

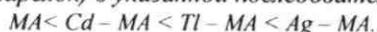
УДК 543.544

ЗАУТАШВИЛИ М. Г., ЭПРИКАШВИЛИ Л. Г.,
ЦИНЦАДЗЕ Г. В., КУЦИАВА Н. А.

К ПОВЫШЕНИЮ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ СЕМЕЙСТВА M41S ПУТЁМ ИХ КАТИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ

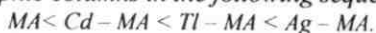
Показана возможность использования мезопористых материалов типа M41S для хроматографического разделения смесей различных органических соединений, сведенных в семь групп – в зависимости от их природы.

Установлено, что модификация этих адсорбентов катионами кадмия, таллия и серебра увеличивает их разделительную способность, рассчитанную по коэффициентам селективности бинарных смесей, критерию равномерности разделения многокомпонентных систем и эффективности хроматографических колонок (по числу теоретических тарелок) в указанной последовательности:



The possibility of usage of mesoporous materials' M41S for the chromatographic separation of various organic combinations' mixtures (that are divided into seven groups in accordance with their nature) is shown.

It has been established, that the modification of this adsorbents by cation of cadmium, tallium and silver increases their separating ability, which is calculated by the binar mixtures' selectivity coefficients, by criterion of uniformity of multicomponent systems and effectiveness of chromatographic columns in the following sequence:



Цеолиты, или молекулярные сита, в основном, используются в практике газовой хроматографии для разделения смесей соединений, молекулы которых в состоянии проникать в поры этих адсорбентов [1].

Отсюда следует ограниченность их применения в анализе органических соединений со значительным объемом молекул и активными функциональными группами. Тем не менее, синтез мезопористых материалов с большими размерами «входных окон» при сохранении молекулярно-ситовых свойств открывает новые возможности их использования в газо-адсорбционной хроматографии.

В настоящее время наибольшее применение в химии находят мезопористые материалы семейства M41S, разработанные и предложенные в 1992 году учёными фирмы «Mobil R&D Corporation» [2]. Они представляют собой кремнезем с незначительным содержанием катионообменного натрия и наличием одинаковых по размеру (около 8,0 нм) «входных окон». В предлагаемой работе [3], показано, что замещение катионов одной природы другими, в значительной степени, меняет их разделительно-хроматографические свойства.

Цель настоящего исследования – показать возможность использования мезопористых материалов в газо-адсорбционной хроматографии, а также влияние комплексообразующих металлов – кадмия, таллия и серебра [4] – на характер разделения различных модельных смесей.

Методика эксперимента

Мезопористый адсорбент семейства M41S был синтезирован в лаборатории физической химии Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН Грузии [5].

Катионная модификация образцов осуществлялась их обработкой 0,1 *N* водными растворами солей азотнокислого кадмия, сернокислого таллия и нитрата серебра до возможно полного замещения натрия вышеуказанными катионами. Как исходный образец, так и катионмодифицированные формы, отмывались дистиллированной водой, высушивались при комнатной температуре и активировались нагреванием при температуре 200 °С в течение 3 ч в потоке азота. Исследуемые адсорбенты наносились в виде пудры на твёрдый носитель Целит-545, с зернением 50/60 меш, по методике, приведённой в работе [6]. Подготовленные таким образом поверхностно-слойные сорбенты загружались в колонку (длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм) хроматографа марки ЛХМ 8МД (модель 3). В зависимости от природы модельных смесей, температура хроматографической колонки менялась в диапазоне 100–250 °С. Режим работы колонки – изотермический. Детектор – пламенно-ионизационный. Расход газа-носителя (азота) – 20 мл/мин.

Модельными системами служили смеси следующих соединений: 1) пентана–гексана–гептана–октана; 2) нормальных одноатомных спиртов: пентанола–гексанола–гептанола–октанола; 3) ароматических углеводородов: бензола–толуола–этилбензола–мезитилена; 4) изомеров нитротолуола; 5) изомеров нитрофенола; 6) изомеров пиколина; 7) полициклических углеводородов – изомеров производных дибензопенталана – с общей формулой $C_{24}H_{30}$ [7]. Были определены приросты коэффициентов разделения (K_p) и коэффициентов селективности (K_c) [8] по отдельным бинарным смесям в процентах на модифицированных формах мезопористых адсорбентов относительно исходного образца; критерии равномерности разделения ($\bar{\Delta}$) [9] четырёхкомпонентных модельных систем, а также эффективность хроматографической колонки в зависимости от адсорбента по числу теоретических тарелок по отдельным соединениям (*N*) [10].

Результаты и обсуждения

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что всем исследованным соединениям на исходной форме мезопористого материала свойственно различие во временах удерживания, что предполагает возможность их разделения на хроматографической колонке, заполненной этим образцом. Даже незначительное замещение катионов натрия на катионы кадмия, таллия и серебра способствует возрастанию времён удерживания отдельных компонентов модельных систем. При этом имеет место возрастание времён удерживания и их различие в каждой из семи групп – в зависимости от природы катионов, входящих в состав этих адсорбентов в последовательности: $\text{Cd} - \text{MA} < \text{Tl} - \text{MA} < \text{Ag} - \text{MA}$. Подобная ситуация была отмечена нами в более ранней работе [11], где на примере разделения углеводов на цеолитах типа CdX и AgX показана возможность образования более стабильных комплексов с катионами Ag^+ , чем с катионами Cd^{+2} . Предположительно это можно объяснить различным перекрыванием молекулярных орбиталей адсорбированных соединений и соответствующих катионов.

Кроме того, установлено, что у всех исследованных соединений происходит увеличение асимметричности соответствующих им пиков на хроматограмме (в зависимости от природы катионов) в следующем порядке: $\text{Cd} - \text{MA} < \text{Tl} - \text{MA} < \text{Ag} - \text{MA}$. Порядок элюирования отдельных соединений в группах 1–4 и 6 соответствует возрастанию температуры их кипения.

В таблице 1 приведены значения относительного изменения коэффициентов разделения бинарных смесей (K_p) и коэффициентов селективности (K_c), выраженные в процентах по отношению к данным, полученным на исходной форме. В этом случае, несмотря на то, что асимметричность пиков растёт в последовательности $\text{Cd} - \text{MA} < \text{Tl} - \text{MA} < \text{Ag} - \text{MA}$, происходит значительное возрастание величин K_p и K_c , что отражает соответствующее изменение селективности адсорбентов.

Таблица 1. Прирост коэффициентов разделения бинарных смесей (K_p) и коэффициентов селективности колонки (K_c) на исследованных образцах

Бинарная смесь	Оптимальная температура колонки, °C	Прирост, %, на					
		Cd – MA		Tl – MA		Ag – MA	
		K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c
Пентан – гексан	100	29,7	35,0	45,0	63,8	100,2	120,0
Гексан – гептан		35,0	40,0	50,0	66,7	82,5	106,7
Гептан – октан		17,0	20,4	19,4	37,7	39,2	45,3

Окончание таблицы 1

Бинарная смесь	Оптимальная температура колонки, °С	Прирост, %, на					
		Cd – МА		Тl – МА		Ag – МА	
		K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c
Пентанол – гексанол	150	22,5	42,4	32,5	51,5	60,5	63,6
Гексанол – гептанол		4,7	83,4	19,1	108,4	26,2	150,0
Гептанол – октанол		20,7	41,6	44,8	137,5	72,5	150,0
Бензол – толуол	150	25,7	26,0	35,8	38,0	48,9	54,0
Толуол – мезитилен		18,0	18,0	30,0	32,0	62,1	64,0
Мезитилен – этилбензол		–	–	27,5	28,5	80,0	82,8
Бензол – <i>o</i> -нитротолуол	180	10,7	12,5	16,0	62,5	70,0	160,0
<i>o</i> -Нитротолуол – <i>m</i> -нитротолуол		13,7	15,4	17,4	23,1	27,3	34,6
<i>m</i> -Нитротолуол – <i>n</i> -нитротолуол		20,0	25,0	74,0	75,0	35,0	37,6
Бензол – <i>o</i> -нитрофенол	180	18,2	19,2	45,5	46,5	52,7	70,8
<i>o</i> -Нитрофенол – <i>m</i> -нитрофенол		22,4	24,9	28,6	29,8	36,7	83,4
<i>m</i> -Нитрофенол – <i>n</i> -нитрофенол		18,9	19,2	75,6	76,6	91,8	102,5
Бензол – α -пиколин	230	10,0	45,0	34,0	54,0	50,0	65,0
α -Пиколин – β -пиколин		45,0	119,9	80,0	122,2	125,0	134,7
β -Пиколин – γ -пиколин		–	–	38,2	107,2	52,9	114,8
Бензол – <i>o</i> -C ₂₄ H ₃₀	250	3,5	9,8	5,7	21,3	–	–
<i>o</i> -C ₂₄ H ₃₀ – <i>m</i> -C ₂₄ H ₃₀		13,3	14,2	34,3	128,5	–	–
<i>m</i> -C ₂₄ H ₃₀ – <i>n</i> -C ₂₄ H ₃₀		16,0	27,3	30,0	45,4	–	–

Аналогичная закономерность найдена также и при определении критерия равномерности разделения многокомпонентных (по отдельным группам) систем.

Данные исследований некоторых четырехкомпонентных модельных смесей различной природы приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Критерий равномерности разделения ($\bar{\Delta}$)
для четырёхкомпонентных смесей на исследованных
образцах, а также прирост ($\bar{\Delta}$)
на модифицированных формах
мезопористого адсорбента по сравнению с исходной**

Модельная смесь	Оптимальная температура колонки, °C	Адсорбент	Критерий равномерности разделения, $\bar{\Delta}$	Прирост ($\bar{\Delta}$), %
Пентан – гексан – гептан – октан	100	Исходная форма (МА) Cd – МА Ti – МА Ag – МА	0,260 0,270 0,300 0,320	– 46,7 60,8 82,3
Пентанол – гексанол – гептанол – октанол	150	МА Cd – МА Ti – МА Ag – МА	0,140 0,170 0,230 0,300	– 50,0 53,5 62,5
Бензол – толуол – мезитилен – этилбензол	150	МА Cd – МА Ti – МА Ag – МА	0,150 0,240 0,280 0,300	– 44,1 50,0 72,3
Бензол – <i>o</i> -нитротолуол – <i>m</i> -нитротолуол – <i>n</i> -нитротолуол	180	МА Cd – МА Ti – МА Ag – МА	0,450 0,470 0,580 0,650	– 81,3 86,7 96,3
Бензол – <i>o</i> -нитрофенол – <i>m</i> -нитрофенол – <i>n</i> -нитрофенол	180	МА Cd – МА Ti – МА Ag – МА	0,260 0,360 0,520 0,590	– 69,3 77,6 95,7
Бензол – α -пиколин – β -пиколин – γ -пиколин	230	МА Cd – МА Ti – МА Ag – МА	0,047 0,073 0,087 0,095	– 49,4 54,1 64,4
Бензол – <i>o</i> -C ₂₄ H ₃₀ – <i>m</i> -C ₂₄ H ₃₀ – <i>n</i> -C ₂₄ H ₃₀	250	МА Cd – МА Ti – МА Ag – МА	0,120 0,140 0,160 –	– 75,0 85,7 –

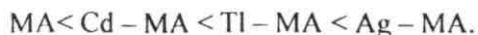
Здесь также наблюдается прирост (выраженный в процентах) критериев равномерности разделения, т. е. улучшение степени разделения каждой из четырёхкомпонентных систем соединений различной природы.

Определение эффективности хроматографических колонок, как с исходной формой мезопористого адсорбента, так и с модифицированными образцами, показало значительное изменение числа теоретических тарелок (таблица 3) в зависимости от природы модифицирующих катионов.

Таблица 3. Значения числа теоретических тарелок (N) отдельных компонентов на исследованных образцах в пересчёте на 1 м хроматографической колонки

Сорбат	Оптимальная температура колонки, °С	Адсорбент			
		MA	Cd – MA	TI – MA	Ag – MA
Пентан	100	1248	1314	1422	1453
Гексан		1318	1337	1443	1515
Гептан		1408	1418	1508	1553
Октан		1443	1484	1513	1616
Пентанол	150	1018	1113	1248	1322
Гексанол		1026	1139	1298	1337
Гептанол		1094	1218	1345	1414
Октанол		1108	1245	1422	1515
Бензол	150	1027	1252	1298	1322
Толуол		1114	1267	1308	1337
Мезитилен		1146	1297	1318	1414
Этилбензол		1147	1314	1408	1453
Бензол	180	1014	1223	1234	1318
<i>o</i> -Нитротолуол		1337	1414	1487	1504
<i>m</i> -Нитротолуол		1453	1509	1553	1614
<i>n</i> -Нитротолуол		1618	1653	1687	1713
Бензол	180	1014	1223	1234	1318
<i>o</i> -Нитрофенол		1043	1252	1304	1414
<i>m</i> -Нитрофенол		1248	1322	1337	1422
<i>n</i> -Нитрофенол		1318	1418	1453	1515
Бензол	230	767	972	1043	1118
α -Пиколин		799	987	1094	1133
β -Пиколин		972	1018	1114	1221
γ -Пиколин		1010	1108	1147	1248
Бензол	250	754	935	1014	—
<i>o</i> -C ₂₄ H ₃₀		850	996	1147	
<i>m</i> -C ₂₄ H ₃₀		987	1027	1296	
<i>n</i> -C ₂₄ H ₃₀		1114	1133	1318	

Расчёт коэффициентов разделения и коэффициентов селективности отдельных бинарных смесей, критерия равномерности разделения четырёх-компонентных систем, а также эффективности хроматографической колонки по индивидуальным соединениям, показал, что все эти величины, в зависимости от природы модифицирующих катионов, растут в последовательности:



Следует также отметить, что замеченная закономерность наиболее чётко выражается для изомеров нитротолуола, затем (в порядке уменьшения) следуют изомеры нитрофенола, предельные углеводороды, спирты, полициклические соединения, алкилпроизводные бензола и изомеры пиколина.

Таким образом, проведенное исследование газохроматического поведения мезопористого адсорбента M41S показало, что производные бензола, имеющие в своей структуре заместители второго рода (для которых характерно наличие двойных или тройных связей) с успехом могут быть разделены как на исходной форме этого адсорбента, так и на модифицированных формах.

Список литературы

1. *Andronikashvili T., Tsitsishvili G.* Chromatographic separation of low-boiling inorganic and hydrocarbon gas mixtures on zeolites // *Journal of Chromatography*. 1984. 292.-P. 3-8.
2. *Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. - 1992. v. 359. -P. 710-712.
3. *Andronikashvili T., Tsitsishvili G., Sabelashvili Sh. D.* Chromatographic properties of type X zeolites containing alkali metal cations // *Journal of Chromatography*. 1971. 58. - P. 47-54.
4. *Берёзкин В. Г.* Химические методы в газовой хроматографии - М.: Химия, 1980, - 255 с.
5. *Tsitsishvili G., Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Alelishvili N., Chipashvili D., Tsitskaladze G., Sturua G.* Synthesis and structure of M41S type mesoporous molecular sieves. // *Proc. Acad. Sci. Georgia*. 1999. v. 25. N1-2. - P. 117-120.
6. *Andronikashvili T., Eprikashvili L., Eprikashvili Z.* Influence of the nature of solid support and the dispersity of the active agent on the performance of chromatographic columns packed with surface-layer sorbents. // *Journal Chromatographia*. 1997. v. 46. N3/4. - P. 156-160.
7. *Лазудзе П. В.* Синтез и превращения замещенных дибензопентанов и арилкилгалогенидов. - Тбилиси: изд.-во Мецниереба. 1984. - 289 с.
8. *Супина В.* Насадочные колонки в газовой хроматографии. Пер. с англ. Берёзкина В. Г. - М.: Мир. 1977. - 254 с.
9. *Вуздергауз М. С.* Расчёты в газовой хроматографии. -М.: Химия. 1978. -247 с.
10. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. -М.: Мир. 1987. -260 с.
11. *Tsitsishvili G., Andronikashvili T.* Intermolecular interactions in gas chromatographic separations on zeolites // *Journal of Chromatography*. 1971. 58. - P. 39-45.

Институт физической и органической
химии им. П.Г. Меликишвили АН Грузии
380086, г. Тбилиси, ул. Джикия, 5.

Получено
10.01.2003 г.