

УДК 541.15

М.Е. ЗУРНАДЖЯН, Р.Д. ГАЙБАКЯН, Р.О. ЧАЛТЫКЯН, Н.М. БЕЙЛЕРЯН,
К.А. НЕРСИСЯН, Г.С. СИМОНЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ТСХ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ

Исследовано влияние химической и лазерной модификации на сорбционно-ионообменное поведение силикагеля методом тонкослойной хроматографии. Показано, что химическое модифицирование дифференциально влияет на хроматографическое поведение силикагеля и на миграционную способность ионов редких элементов. Лазерное излучение специфично действует на поверхностное свойство сорбента, что способствует лучшему разделению по соседству расположенных зон разделяемых ионов.

Адгезионные, адсорбционные, химические и каталитические свойства поверхности твердых тел зависят от химических свойств их поверхности. Для изменения поверхностных свойств этих тел используют химическое модифицирование, прививая различные поверхностно-активные группы. В качестве контроля изменения поверхностных свойств сорбентов применяют в основном физические методы — ИК-спектроскопию и масс-спектроскопию [1,2]. Более простым методом исследования влияния модифицирования является метод тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Нами ранее исследовано влияние лазерного облучения (ЛО) на поверхностные свойства оксида кремния [3,4]. Показано, что лазерное облучение приводит к существенному изменению адсорбционных свойств кремнезема.

Целью данной работы является исследование влияния химической и лазерной модификации на поверхностные свойства силикагеля марки «Silufol» и его контроля методом ТСХ.

Экспериментальная часть. В качестве модификаторов использовали метанол, хлороформ, аммиак и диэтиламин (ДЭА), а в качестве подвижной фазы [ПФ] — смеси растворов соляной кислоты различной концен-

трации, гидроксида аммония с пропанолом в различных объемных соотношениях.

Для получения сравнительных данных некоторые пластинки подвергали лазерному облучению. Перед облучением слои «Silufol» обрабатывали в специальных ампулах в вакууме 10^{-3} тор при 693 К в течение 2 ч, далее при температуре 293 К адсорбировали предварительно очищенный адсорбтив при P/P_0 , 0,1. Затем при 493 К и 10^{-3} тор вакуумировали образцы в течение 30 мин. и подвергали лазерному облучению дозой 125 импульсов, мощностью 10 МВт, $\lambda = 694,3$ нм, $\tau = 35 \cdot 10^{-9}$ с.

С помощью микрошприца на пластинку «Silufol» (производство Чехословацкой республики) на расстоянии 1,0 см от ее края наносили 0,5-1,0 мкл стандартных растворов, содержащих 2-4 мкг исследуемых ионов ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- , WO_4^{2-} . Пластинку с сорбентом погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на 0,5 см. Камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на расстояние 10 см от старта слой высушивали и проявляли хроматограмму опрыскиванием насыщенным раствором хлорида олова (II) в конц. НС, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зоны ионов окрашиваются следующим образом: рений в оранжевый, молибден — фиолетовый, ванадий — желто-зеленый, а вольфрам — в сине-зеленый цвет.

Обсуждение полученных результатов. В первой серии опытов в качестве ПФ использовали смеси 7,5 М NH_4OH — пропанол в объемных соотношениях 1:9, а слои модифицировали аммиаком. После хроматографирования и проявки хроматограмм оказалось, что на немодифицированном (контрольном) SiO_2 ионы MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} остаются на стартовой линии (табл.1), а ионы ReO_4^- , не поглощаясь сорбентом, хорошо мигрируют. На слоях, модифицированных аммиаком, наблюдается значительное возрастание значения R_f этих ионов, которые перемещаются на слое «Silufol» по-разному. На образцах, обработанных аммиаком и облученных лазером, значение R_f ионов более возрастает.

При лазерном облучении образцов, обработанных аммиаком, на слое происходит хемосорбция NH_3 [3], вследствие чего поверхностный слой сорбента приобретает основной характер и исследуемые ионы не поглощаются.

При модификации поверхности силикагеля диэтиламином наблюдается картина, аналогичная таковой при модификации аммиаком. В этом случае увеличивается R_f молибдена и вольфрама, а R_f ванадия остается без изменения. На облученных же образцах увеличивается R_f всех ионов. Под влиянием лазерного излучения зоны излученных ионов приобретают более компактный характер, что существенно улучшает возможность разделения их смесей.

На облученных образцах поглощению органического основания ДЭА способствует тот факт, что лазерное облучение приводит к образованию новых активных кислотных центров на диоксиде кремния [4], вследствие чего молекулы диэтиламина хорошо хемосорбируются на поверхности оксида.

Данные табл.1 свидетельствуют о существенном влиянии модификатора-метанола на поверхностные свойства силикагеля, что выражается через увеличение R_f ионов. Лазерное облучение еще более увеличивает как R_f этих ионов, так и компактность их зон на слое.

Таблица 1

Зависимость R_f ионов $Re(VII)$, $Mo(VI)$, $V(V)$, и $W(VI)$ от способа модификации слоев «Silufol» при составе ПФ 7,5 М NH_4OH — пропанол (1:9)

Способ модификации слоя	Значение R_f			
	Re	Mo	V	W
«Silufol» немодифицированный	0,6-0,9	0	0	0
аммиаком	1,0	0,9	0,2-0,67	0,89
аммиаком и ЛО	1,0	0,95	0,3-0,81	0,91
диэтиламино	0,7-0,95	0,45	0	0-0,25
диэтиламино и ЛО	0,97	0,8	0,1	0,3
метанолом	0,93	0-0,16	0,26	0,43
метанолом и ЛО	0,95	0,71	0,38	0,53

При обработке поверхности силикагеля метанолом происходит реакция этерификации [5], вследствие чего уменьшается количество активных поверхностных гидроксильных групп и образуются метоксильные группы. В результате облучения количество этих метоксильных групп еще более увеличивается, что, в свою очередь, приводит к лучшему разделению ионов редких элементов.

При применении в качестве ПФ смесей 0,1М HCl — пропанол (3:1) величины R_f $Re(VII)$ получаются высокие, для $W(VI)$ $R_f=0$, а $Mo(VI)$ и $V(V)$ образуют диффузные зоны на хроматограмме (табл.1). При модификации слоев аммиаком R_f $V(V)$ увеличивается, у остальных же ионов нет существенных изменений в миграции. Лазерное облучение приводит только к некоторым изменениям R_f ионов. Такая же картина наблюдается при модификации слоя хлороформом и ЛО, аммиаком и ЛО (табл.2).

При применении в качестве ПФ 0,25М HCl и пропанола в соотношении 1:9 и модификации силикагеля диэтиламино R_f $V(V)$ резко снижается с 0,47 до 0,17, а на образцах, модифицированных ЛО, снижается до 0,1. Аналогичная картина наблюдается и в случаях с другими ионами. Причину изменения характера влияния обработки силикагеля можно отнести к кислотнo-окислительному свойству ПФ.

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от способа модификации и состава ПФ на слое «Silufol»

Состав ПФ	Способ модификации слоя	Значение R_f			
		Re	Mo	V	W
0,1 М HCl - пропанол (3:1)	«Silufol» немодифицированный	0,95	0,13-0,77	0,16-0,44	0
	метанолом	0,82	0,1-0,63	0,47-0,76	0
	метанолом и ЛО	0,95	0,17-0,8	0,3-0,45	0
	хлороформом	0,95	0,07-0,32	0,32	0,05
	хлороформом и ЛО	0,58	0,14-0,36	0,25	0,05
	аммиаком	0,52-0,8	0,21	0,17	0
	аммиаком и ЛО	1,0	0,29	0,2	0
0,25 М HCl - пропанол (1:9)	«Silufol» немодифицированный	0,85	0,52-0,7	0,47	0-0,27
	диэтиламино	0,84	0,18-0,45	0,17	0
			0,63		
	диэтиламино и ЛО	0,7	0,5	0,1	0

Таким образом, химическое модифицирование влияет на сорбционно-ионообменные свойства силикагеля и, следовательно, на подвижность ионов на слое. Лазерное модифицирование специфически действует на поверхностные свойства хроматографических материалов, что очень важно как для разделения ионов редких элементов, так и для увеличения компактности зон ионов.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 5.12.1991

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев А.В., Лыгин В.И., Соломонова И.Н. Инфракрасные спектры аэросила с химически модифицированной поверхностью. — Коллоидный журнал, 1964, т.26, №3, с.324.
2. Чулкин Г.Д., Игнатьева Л.А. Изучение активных центров силикагеля методом ИК-спектроскопии, 1968, т.8, вып.5, с.872.
3. Чалтыкян Р.О., Журнаджян М.Е., Бейлерян Н.М. Механизм воздействия различных видов излучений на твердые поверхности. — Уч. записки ЕГУ, 1987, №2(185), с.101.
4. Чалтыкян Р.О., Журнаджян М.Е., Бейлерян Н.М. О взаимодействии лазерного излучения с твердыми поверхностями. Ер.: Изд-во ЕГУ, препринт, дисп., 1985, с.1-6.
5. Баляков Л.Д., Киселев А.В. Адсорбция и хемосорбция метанола силикагелями с разной степенью гидратации поверхности. Журн. физ. химии, 1959, т.33, с.1534.

Մ.Ե. ԶՈՐՈՒՆՉՅԱՆ, Ռ.Դ. ԳԱԵՐԱԿՅԱՆ, Ռ.Շ. ՉԱԼՏԻԿՅԱՆ, Ն.Ե. ԲԵԼԵՐԻԱՆ,
Կ.Ա. ՆԵՐՍԻՍԻԱՆ, Գ.Ս. ՍԻՄՈՆԻԱՆ

**ՍԻԼԻԿԱԾԵԼԻ ԶՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱ ՇԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ԶՄՈՒՎԱԿԱՆ ԵՎ
ԱՋԵՐԱՅԻՆ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՈՒՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՍՈՒՈՒՄԱՄՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆՐԲԱՇԵՐՏ ԶՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ամփոփում

Զրոմատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրված է քիմիական և լազերային մոդիֆիկացման ազդեցությունը սիլիկաժելի սորբցիոն-իոնային վարքագծի վրա: Ճույց է տրված, որ մակերևույթի քիմիական մոդիֆիկացումը տարբեր կերպ է ազդում սիլիկաժելի ջրոմատոգրաֆիական վարքագծի և հազվագյուտ էլեմենտների իոնների տեղաշարժման ընդունակության վրա: Լազերային ճառագայթումը յուրահատուկ ձևով է ազդում սորբենտի մակերևութային հատկությունների վրա, որը նպաստում է հարևանությամբ դասավորված իոնների ավելի լավ բաժանմանը:

M.E. ZURNAJIAN, R.D. GAIBAKIAN, R.O. CHALTIKIAN, N.E. BEILERIAN,
K.A. NERSISIAN, G.S. SIMONIAN

**STUDY OF THE ACTION OF CHEMICAL AND LASER—INDUCED
MODIFICATIONS ON THE CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR OF
SILICAGEL BY MEANS OF TLC-METHOD**

Summary

By the method of thin layer chromatography the influence of chemical and laser modifications on the sorption and ion exchange behaviour of silicagel has been studied.

It has been established that the chemical modification of the sorbent has a specific influence on the chromatographic behaviour of silicagel and on the migration ability of rare-earth ions. The laser radiation has a specific influence on the silicagel surface properties, which promotes an effective separation of ions.