



УДК 543.544.6

Хроматографические свойства анионообменников на основе силикагеля, поверхностно модифицированных полиэтиленимином

Лошин А.А., Глазков Е.С., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 1.04.2015 г.

Изучено влияние способа закрепления полиэтиленимина на поверхности силикагелевой матрицы на хроматографические свойства и на эксплуатационную стабильность получаемых сорбентов в варианте одноколоночной ионной хроматографии при использовании элюентов на основе гидрофталата калия и сульфата натрия. Показано, что наибольшей селективностью и эксплуатационной стабильностью обладает анионообменник с адсорбционно закрепленным полимерным слоем, стабилизированным за счет сшивки 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром. Данный анионообменник позволяет разделить до 9 органических и неорганических анионов менее чем за 15 минут с эффективностью до 42000 теоретических тарелок на метр колонки (по нитрат-иону), а времена удерживания остаются постоянными как минимум на протяжении 350 часов непрерывной работы.

Ключевые слова: анионообменники, ионная хроматография, силикагель, полиэтиленимин, определение анионов

Chromatographic properties of pellicular silica-based anion exchangers modified with polyethyleneimine

Loshin A.A., Glazkov E.S., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.

Lomonosov Moscow State University, Moscow

Pellicular silica-based anion exchangers cause a great interest in ion chromatography due to their high efficiency. However, the significant drawback of pellicular stationary phases could be their low stability which often leads to the decrease of retention times of anions and efficiencies during the column exploiting. New approaches to the synthesis of such sorbents are proposed. Novel method of covalent attachment of the polymer (polyethyleneimine (PEI)) on the aminated silica surface using diglycidyl ether is developed. This method allows the obtaining of sorbents with high efficiency, selectivity, and stability during the process of their utilization. The latter could be due to the covalent attachment of ion exchange layer, which provides fixed conformation of the polymer on the silica surface. The other way of stable attachment of PEI to the surface of the silica matrix is found out: the adsorption of polymeric layer stabilized by cross-linking with diglycidyl ether. The obtained anion exchanger allows the separation of at least 9 anions in less than 15 minutes with efficiency up to 42000 theoretical plates per meter, with the retention times being constant during 350 hours of continuous work exploiting in single column mode.

Keywords: pellicular anion exchangers, ion chromatography, silica, polyethyleneimine, determination of anions.

Введение

В настоящее время среди перспективных способов синтеза ионообменников развивается направление, связанное с закреплением на поверхности матриц гидрофильных полимеров, содержащих заряженные функциональные группы [1, 2]. Такие поверхностно привитые анионообменники обладают тем преимуществом, что небольшая толщина ионообменного слоя способствует увеличению скорости массопереноса при ионном обмене, таким образом, позволяя разделять ионы с высокой эффективностью и селективностью.

При синтезе сорбентов на основе силикагеля традиционным является подход, основанный на силанизации поверхности различными галогенсиланами с последующим аминированием. Функционализация за счет закрепления полимера на поверхности матрицы имеет ряд преимуществ. Во-первых, отсутствуют ограничения, связанные со стерическими затруднениями при силанизации поверхности матрицы галогенсиланами с большими размерами молекул, а необходимое количество анионообменных центров задается структурой полимера-модификатора. Во-вторых, варьируя структуру полимера, можно тем самым влиять на емкость, эффективность и селективность разделения ионов. В-третьих, поверхность силикагеля адсорбирует лишь тонкий хорошо воспроизводимый слой полимера, который для стабилизации можно сшивать реагентами, не разрушающими матрицу. Кроме того, полимерное покрытие, нанесенное на пористый силикагель, способно расширить рабочий эксплуатационный pH диапазон ионообменника до 9,2 без изменения эффективности в течение всего срока эксплуатации колонки [3].

Традиционным способом закрепления полимерного слоя на поверхности силикагеля является образование полиэлектролитных комплексов [4, 5] за счет электростатических взаимодействий положительно заряженного полимера с отрицательно заряженной поверхностью матрицы. К недостаткам полиэлектролитных сорбентов можно отнести их невысокую стабильность [6, 7]. Альтернативными вариантами получения поверхностно-модифицированных анионообменников могут быть предложенные для разделения биомолекул способы закрепления полиэтиленimina, основанные на адсорбционном закреплении его на поверхности силикагеля с последующей сшивкой различными реагентами [8-11]. Возможно также ковалентное закрепление полимерного анионообменного слоя, водорастворимого полиэтиленimina (ПЭИ), на поверхности силикагелевой матрицы [12]. Такой подход является перспективным, поскольку вероятность изменения конформации полимера при таком «жестком» закреплении невысока, а также исключается возможность десорбции полимерного слоя с поверхности матрицы.

В ПЭИ присутствует большое количество первичных, вторичных и третичных аминогрупп, которые в определенных условиях могут протонироваться и становиться центрами ионного обмена, что является тем обстоятельством, которое обуславливает перспективность его использования для синтеза анионообменников. Кроме того, ПЭИ имеет высокую растворимость в воде, что значительно упрощает синтез сорбентов на его основе.

Интересным представлялось проследить влияние механизма закрепления полимерного слоя не только на селективность и эффективность разделения анионов, но и на эксплуатационную стабильность анионообменников. Таким образом, целью работы было изучение хроматографических свойств поверхностно-модифицированных анионообменников на основе силикагеля с функциональным слоем ПЭИ при разделении неорганических и органических анионов (F^- , $C_2H_5COO^-$,

CH_3COO^- , HCOO^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-}) методом одноколоночной ионной хроматографии.

Эксперимент

Приборы и материалы. Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе Dionex UltiMate 3000 («Thermo Fisher Scientific», США), укомплектованном спектрофотометрическим детектором UltiMate 3000 Variable Wavelength. Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения «Chromeleon 6.8» («Thermo Fisher Scientific», США).

В работе использовали стальные колонки размером 50×4 мм и 100×3 мм, заполнение которых осуществляли при помощи насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия) суспензионным способом.

Для получения сорбентов в качестве матриц были использованы немодифицированный силикагель Kromasil (AkzoNobel, Голландия) и аминированный силикагель Диасфер-Амин («БиоХиммак СТ», Россия) с диаметром частиц 5 мкм, в качестве полимера - разветвленный полиэтиленимин ($M_w \sim 25000$) («Aldrich», США). Для синтеза ковалентно-привитого и адсорбционно стабилизированного сорбентов использовали 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (1,4-БДДГЭ) (95%) («Aldrich», США).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали следующие реактивы: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$, CH_3COONa , HCOONa , KBrO_3 , NaCl , NH_4Cl , NaNO_3 , NaNO_2 , KBr , KI , KF , K_2HPO_4 , KSCN , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KClO_4 (все ч.д.а.) («Химмед» и «Лабтех», Россия), гидрофталат калия (ГФК), Na_2SO_4 (ч.д.а.) («Panreac», Испания), ацетонитрил (ч.д.а.), NaOH (ч.д.а.) (все «Panreac», Испания), соляная кислота (х.ч.) («Химмед», Россия).

Исходные растворы солей готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных растворов. Элюенты готовили из исходных растворов ГФК с концентрацией 100 мМ, 100 мМ сульфата натрия. pH растворов регулировали добавлением NaOH . Подвижные фазы на основе ГФК готовили с 5%-й добавкой ацетонитрила.

Синтез анионообменников. В данной работе были синтезированы для сравнения хроматографических характеристик сорбенты с различным механизмом закрепления полимерного слоя (табл. 1).

Синтез сорбента с ковалентно закрепленным ПЭИ (сорбент Б). Синтез поверхностно-модифицированного сорбента с ковалентно закрепленным слоем ПЭИ проводился в две стадии при использовании в качестве спейсера 1,4-БДДГЭ. На первой стадии Диасфер-Амин (2 г) помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли 40 мл дистиллированной воды и 2 мл 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 30 мин со скоростью 300 об/мин. Далее сорбент отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Продукт первой стадии (1,5 г) (сорбент А) помещали в круглодонную колбу на 100 мл и добавляли 1,5 г полиэтиленимина, предварительно растворенного в 24 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 45 мин со скоростью 300 об/мин, затем полученный продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Таблица 1. Анионообменная емкость сорбентов

Сорбент	Способ закрепления	Способ синтеза	Соотношение матрица: полимер при синтезе	Емкость, ммоль/мл сорбента	
А	Ковалентный	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ}$	-	0.32	
Б	Ковалентный	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ} + \text{ПЭИ}$	1:1	0.32	
В	В'	Адсорбционный	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ}$	1:1	0.16
	В''	Адсорбционный	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ}$	1:3.5	0.30
	В'''	Адсорбционный	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ}$	1:7	0.32
Г	Адсорбционный со сшивкой	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ} + 1,4\text{-БДДГЭ}$	1:1	0.65	

Синтез сорбентов с адсорбционно закрепленным ПЭИ (сорбенты типа В). Навеску 2 г Kromasil помещали в пластиковую пробирку на 50 мл и добавляли 10 мл дистиллированной воды. 2 г ПЭИ растворяли в 15 мл воды, раствор вливали в суспензию силикагеля и встряхивали в течение 15 минут при комнатной температуре. Затем полученный сорбент отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали избытком дистиллированной воды и высушивали на воздухе.

Синтез сорбента с адсорбционно закрепленным ПЭИ, сшитым 1,4-БДДГЭ (сорбент Г). Для проведения стадии сшивки 1.2 г сорбента В помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли 15 мл дистиллированной воды и 1.2 мл 1,4-БДДГЭ. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 30 минут со скоростью 350 об/мин. Далее сорбент отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Заполнение хроматографических колонок. Хроматографические колонки заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар при использовании в качестве подвижной фазы ацетонитрила. В зависимости от размера колонки брали соответствующую навеску сорбента (1 г на колонку 50x4), вносили в 20 мл раствора состава 0.1 М KCl:C₂H₅ОН:диоксан в объемном соотношении 50:40:10, перемешивали, после чего проводили заполнение колонки.

Определение емкости анионообменников. Емкость сорбентов определяли путем перевода их в хлоридную форму раствором 10 mM NH₄Cl в динамическом режиме, после чего колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка хлорид-ионов. Ионы Cl⁻, которые удерживались на сорбенте по ионообменному механизму, вымывали 5 mM раствором ГФК с pH 4. Элюат собирали в мерную колбу на 100.0 мл и методом градуировочного графика ионохроматографически определяли концентрацию Cl⁻. Количество хлорид-иона в элюате соответствовало полной объемной емкости анионообменника.

Как видно из таблицы 1, при одинаковом соотношении матрица : полимер различные способы закрепления полимера обеспечивают получение сорбентов с разными емкостями (Б, В' и Г).

Кроме того, при увеличении количества полимера при синтезе сорбентов типа В с адсорбционно закрепленным слоем полимера увеличение емкости анионообменника не пропорционально увеличению количества используемого полимера (V' , V'' , V'''). По-видимому, количество ПЭИ, способного адсорбироваться на Kromasil, достигает предельного значения, поэтому увеличение соотношения матрица:полимер с 1:3.5 г до 1:7 практически не меняет емкость полученного сорбента. Этот факт подтверждается данными, приведенными в работе [3], в которой авторы утверждают, что после того как поверхность матрицы закрывается «базовым» тонким слоем полимера адсорбция прекращается, а внешний слой полимера, который закрепляется на базовом, удерживается слабо и легко удаляется при пропускании через колонку метанола.

Для изучения хроматографических свойств анионообменников типа В со слоем ПЭИ, закрепленным по адсорбционному механизму, был выбран сорбент V' , который далее будет обозначен как сорбент В.

Обсуждение результатов

Изменение хроматографических свойств сорбента в процессе получения анионообменника с ковалентно-закрепленным ПЭИ (сорбент Б). Ранее анионообменник с ковалентно закрепленным слоем ПЭИ был синтезирован при использовании в качестве матрицы несферического аминированного силикагеля Диасорб-Амин с размером части 6 мкм [12]. В данной работе был использован сферический аминированный силикагель Диасфер-Амин с размером частиц 5 мкм, что позволяло рассчитывать на получение сорбентов с лучшими хроматографическими характеристиками. Для подтверждения протекания реакции ковалентного модифицирования аминофазы полимером были изучены хроматографические свойства сорбентов Диасфер-Амин (исходный), А (промежуточный) и Б (конечный) при использовании 5 мМ ГФК с рН 4.

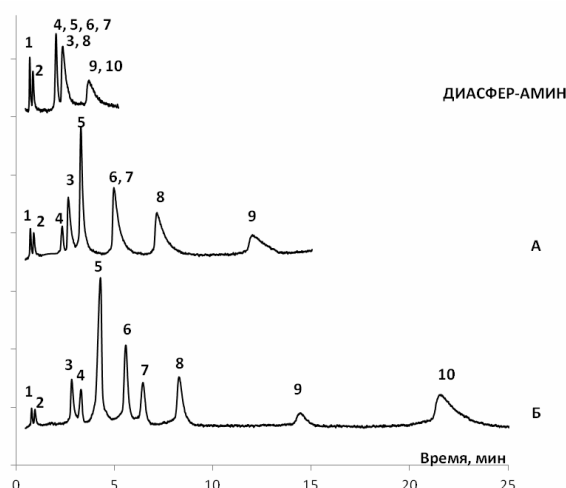


Рис. 1. Хроматограммы разделения максимально возможного числа анионов на сорбентах Диасфер-Амин, А, Б. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4. $F=1.5$ мл/мин. Колонки: 50x4 мм. 1 – $C_2H_5COO^-$, 2 – CH_3COO^- , 3 – $HCOO^-$, 4 – BrO_3^- , 5 – Cl^- , 6 – NO_2^- , 7 – Br^- , 8 – NO_3^- , 9 – I^- , 10 – SCN^-

Как видно из рис. 1, при переходе от сорбента Диасфер-Амин к сорбенту А, а затем к Б наблюдается существенный рост относительного удерживания для всех анионов. Также в этом ряду можно наблюдать рост селективности – сорбент

Диасфер-Амин позволяет разделить лишь 5 анионов, А – 8, а на Б возможно разделение 10 анионов. Кроме того, при переходе от сорбента А к Б наблюдается изменение порядка элюирования анионов пары бромат/формиат, возможность разделения пары бромид/нитрит и отделение пика роданида от системного, а также повышение эффективности (числа теоретических тарелок на метр колонки, тт/м) по всем анионам (например, для бромид-иона с 60000 до 90000). Это позволяет сделать вывод о том, что полимер закрепляется на поверхности силикагелевой матрицы по предложенной схеме. Однако, таким способом не удастся доказать образование исключительно ковалентных, а не смешанного (ковалентных и адсорбционных) типа взаимодействий между полимером и матрицей.

Изучение хроматографических свойств сорбентов при элюировании гидрофталатом калия. На анионообменниках Б, В и Г при элюировании 5мМ ГФК с рН 4 получены хроматограммы смесей максимально возможного количества анионов из исследуемого набора (рис. 2) в варианте ионной хроматографии с косвенным спектрофотометрическим детектированием при $\lambda=294$ нм.

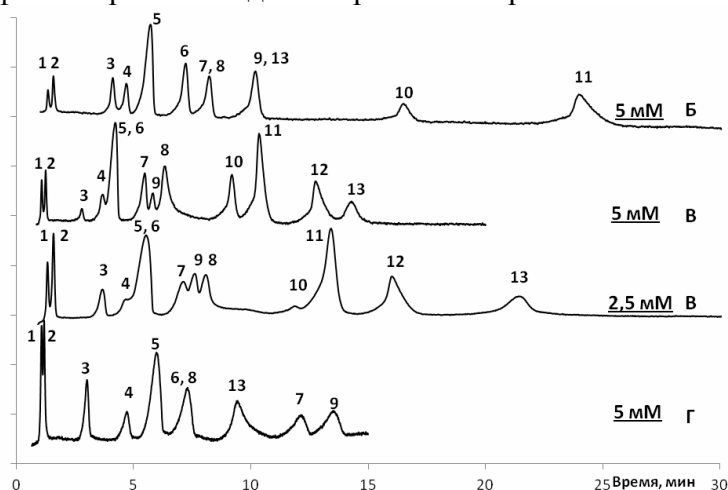


Рис. 2. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах Б, В, Г. Элюенты: 2.5 и 5 мМ ГФК, рН 4. F=1 мл/мин. Колонки: 100x3 мм. 1 – $C_2H_5COO^-$, 2 – CH_3COO^- , 3 – $HCOO^-$, 4 – BrO_3^- , 5 – Cl^- , 6 – NO_2^- , 7 – Br^- , 8 – F^- , 9 – NO_3^- , 10 – I^- , 11 – SCN^- , 12 – ClO_4^- , 13 – HPO_4^{2-}

Выбор 1,4-БДДГЭ в качестве сшивающего агента для адсорбированного слоя ПЭИ был обусловлен его высокой реакционной способностью в данном процессе. Как показали авторы работы [13], содержание углерода на поверхности матрицы с закрепленным на ней слоем ПЭИ до обработки 1,4-БДДГЭ и после составляет 2,8 и 7%, соответственно. Как видно из хроматограмм на рис. 2, стабилизация адсорбированного ПЭИ за счет сшивки полимерного слоя 1,4-БДДГЭ значительно увеличивает время удерживания анионов (в два раза для хлорида, а для нитрата примерно в 3 раза) при использовании 5 мМ ГФК в качестве элюента. Это можно объяснить увеличением количества атомов азота с высокой степенью замещения, которые участвуют в ионном обмене, образующихся в результате взаимодействия эпоксидных колец 1,4-БДДГЭ с ПЭИ. Это приводит к росту селективности и улучшению разрешения пар формиат/бромат, бромат/хлорид, хлорид/нитрит. Однако рост емкости на анионообменнике с адсорбционно закрепленным ПЭИ и сшитым 1,4-БДДГЭ приводит к тому, что в данных условиях становится

невозможным элюирование сильноудерживаемых анионов (иодида, роданида, перхлората) в первые 30 минут анализа.

Поскольку емкость сорбентов Г и В отличаются примерно в два раза, сравнение их хроматографических свойств проводили при использовании подвижных фаз в концентрации пропорциональной соотношениям емкостей. Как видно из рис. 2, разбавление подвижной фазы не позволяет разделить хлорид и нитрит на сорбенте с адсорбционно закрепленным полимером, иначе говоря, сорбент В уступает по селективности сорбенту с адсорбционным ПЭИ, сшитым 1,4-БДДГЭ (сорбент Г).

Для изучения тенденции в изменении селективности при изменении способа закрепления ПЭИ были построены логарифмические зависимости коэффициента селективности относительно хлорида ($\alpha_{Cl} = t_{\text{аниона}} / t_{Cl}$) для семи однозарядных анионов (пропионат-, ацетат-, бромат-, хлорид-, нитрит-, нитрат-, иодид-) при ковалентном, адсорбционном и адсорбционном со сшивкой 1,4-БДДГЭ способе закрепления полимера от соответствующих коэффициентов селективности при ковалентном закреплении (рис. 3).

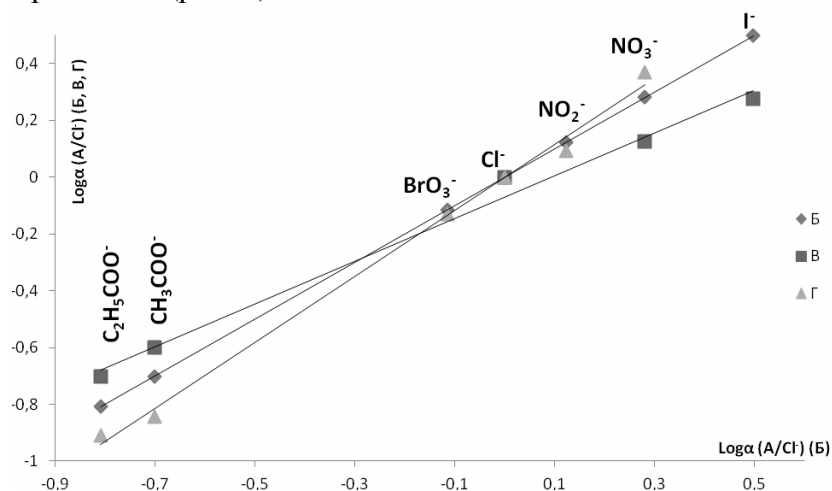


Рис. 3. Зависимость $\log \alpha (A/Cl)$ при использовании элюента 5 мМ ГФК pH 4 для анионообменников с разным способом закрепления ПЭИ на поверхности силикагелевой матрицы от $\log \alpha (A/Cl)$ для сорбента Б.

Таблица 2. Эффективность колонок (тг/м) с сорбентами Б, В, и Г. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4 и 6. F=1.0 мл/мин

Анион	Сорбент Б		Сорбент В		Сорбент Г	
	pH 4	pH 6	pH 4	pH 6	pH 4	pH 6
F ⁻	28000	-	20000	11000	14000	10000
C ₂ H ₅ COO ⁻	13000	-	14000	19000	10000	12000
CH ₃ COO ⁻	14000	14000	16000	-	10000	-
BrO ₃ ⁻	30000	-	-	-	28000	-
Cl ⁻	15000	15000	25000	12000	25000	23000
NO ₂ ⁻	44000	16000	-	-	30000	33000
NO ₃ ⁻	55000	25000	50000	18000	42000	38000
I ⁻	50000	28000	55000	-	-	30000
SCN ⁻	50000	31000	55000	25000	-	25000
SO ₄ ²⁻	-	50000	-	24000	-	28000

Увеличение тангенсов углов наклона в ряду сорбентов В – Б – Г при значениях рН 4, а также аналогичных зависимостей при рН 6, свидетельствует о возрастании в этом ряду селективности анионообменников. Таким образом, наибольшей селективностью характеризуется анионообменник Г, полученный при сшивке адсорбированного ПЭИ на поверхности силикагеля.

Как видно из таблицы 2, значения эффективности сорбентов с разным способом закрепления полимера в целом сопоставимы. Максимальная эффективность при элюировании 5 мМ ГФК с рН 4 достигается для нитрата, иодида и роданида на сорбентах Б и В и составляет 50000 тт/м.

Изучение хроматографических свойств сорбентов при элюировании сульфатом натрия. Хроматографические свойства полученных анионообменников были изучены при использовании в качестве элюента 5 мМ Na_2SO_4 в варианте прямого УФ-детектирования при длине волны 210 нм. Хроматограммы смесей максимально возможного числа анионов на сорбентах Б, В и Г представлены на рис. 4.

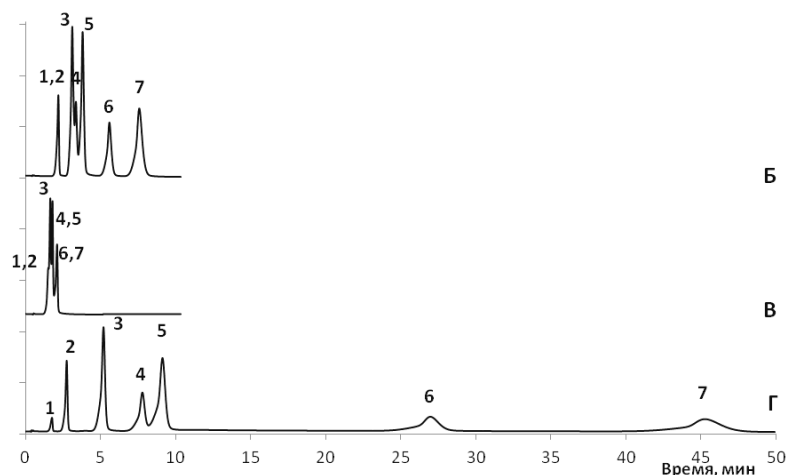


Рис. 4. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах Б, В и Г.
Элюент: 5 мМ Na_2SO_4 . F=1 мл/мин. Колонки: 100x3 мм. 1 – CH_3COO^- , 2 – BrO_3^- ,
3 – NO_2^- , 4 – Br^- , 5 – NO_3^- , 6 – Г, 7 – SCN^-

Разбавление подвижной фазы не влияет на селективность сорбентов, поэтому сравнение селективности анионообменников с разным способом закрепления ПЭИ проводили при использовании 5 мМ Na_2SO_4 . Как видно из рис. 4, в данных условиях сорбент В характеризуется крайне низкой селективностью, а наилучшую селективность имеет сорбент Г, который позволяет разделять пары ацетат/бромат, нитрит/бромид, бромид/нитрат, в отличие от сорбентов Б и В. Стоит отметить, что удерживание в целом при использовании в качестве подвижной фазы сульфата падает по сравнению с использованием растворов ГФК, однако при переходе от косвенного к прямому варианту детектирования закономерно растет чувствительность определения анионов.

Максимальная эффективность разделения достигается на сорбенте Г для бромид и нитрата и составляет порядка 50000 тт/м (таблица 3).

Изучение механизма удерживания анионов на полученных анионообменниках. В ионной хроматографии удерживание анионов на сорбентах зачастую определяется не только ионообменными взаимодействиями. В частности, в литературе отмечается, что для сорбента на основе оксида циркония,

модифицированного ПЭИ, сшитого, и впоследствии кватернизированного характерен смешанный механизм удерживания анионов, включающий в себя ионообменные, гидрофобные и Льюисовские кислотнo-основные взаимодействия [14]. В работе [12] был изучен механизм удерживания анионов на сорбенте структуры Б с ковалентно закрепленным ПЭИ при использовании ГФК рН 6 в качестве элюента. Было показано, что значения тангенсов углов наклона зависимости логарифма факторов удерживания ($k' = t_r/t_m$) ряда анионов от логарифма концентрации элюента для однозарядных анионов близки к 0,5, а для двухзарядного сульфата – к 1,0, что соответствует отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов и свидетельствует о преобладании ионообменного механизма удерживания.

Таблица 3. Эффективность колонок (гг/м) с сорбентами Б, В и Г. Элюент: 2 мМ Na₂SO₄. F=1.0 мл/мин

Анион	Сорбент Б	Сорбент В	Сорбент Г
C ₂ H ₅ COO ⁻	18000	6000	21000
CH ₃ COO ⁻	9000	5000	22000
HCOO ⁻	19000	15000	32000
BrO ₃ ⁻	22000	19000	35000
NO ₂ ⁻	15000	8000	42000
Br ⁻	18000	11000	47000
NO ₃ ⁻	19000	10000	48000
Г	21000	17000	-
SCN ⁻	23000	11000	-

Для изучения механизма удерживания анионов на синтезированных сорбентах В и Г были построены зависимости $\log k' - \log C$. Для этого в качестве подвижных фаз использовали ГФК с рН 6 в диапазоне концентраций 2-5 мМ, ГФК с рН 4 в диапазоне концентраций 3,5-5 мМ. Кроме того, для сорбентов Б, В и Г изучали механизм удерживания при использовании Na₂SO₄ в диапазоне концентраций 2-5 мМ. В таблице 4 приведены значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых $\log c - \log k'$ и доверительные интервалы при P=0,95 для нескольких анионов.

Таблица 4. Значения t_{ga} аппроксимирующих прямых $\log c - \log k'$ при разделении на сорбентах Б, В, Г. F=1.0 мл/мин. Колонки 100x3 мм

Анион	ГФК рН 4		ГФК рН 6		Na ₂ SO ₄		
	Б	Г	Б	Г	Б	В	Г
C ₂ H ₅ COO ⁻	0.35±0.09	0.38±0.05	0.58±0.16	0.46±0.05	-	-	-
CH ₃ COO ⁻	0.41±0.07	0.42±0.01	--	-	-	0.47±0.19	0.45±0.02
BrO ₃ ⁻	-	-	-	-	0.49±0.03	0.58±0.09	0.46±0.01
Cl	0.70±0.15	0.71±0.01	0.56±0.07	0.52±0.10	-	-	-
NO ₂ ⁻	-	-	--	0.48±0.05	0.47±0.02	0.53±0.11	0.45±0.02
Br	-	-	-	-	0.47±0.03	0.55±0.08	0.45±0.02
NO ₃ ⁻	0.70±0.16	0.71±0.04	0.55±0.09	0.50±0.06	0.46±0.02	0.53±0.11	0.45±0.02
Г	-	-	0.51±0.06	-	0.45±0.03	0.54±0.08	0.45±0.03
SCN ⁻	-	-	0.51±0.11	-	0.45±0.03	0.55±0.06	-
SO ₄ ²⁻	-	-	0.88±0.08	0.92±0.10	-	-	-

Как видно из таблицы 4, для ГФК с рН 6 и сульфата натрия с двухзарядными элюирующими ионами полученные значения тангенсов углов наклона для однозарядных анионов близки к 0,5, а для двухзарядного сульфата на ГФК с рН 6 – к 1.0, что свидетельствует о преобладании механизма ионного обмена при использовании данных элюентов, как и в случае сорбента Б [12]. Однако, при использовании ГФК с рН 4, где заряд элюирующего иона равен 1, средние значения тангенсов для пропионата и ацетата лежат в диапазоне от 0.35 до 0.42, а для хлорида и нитрата составляют примерно 0.7. Это может быть связано с присутствием небольшого количества двухзарядного фталат-иона (порядка 4%) в подвижной фазе, который может принимать участие в элюировании анионов вместе с более слабым однозарядным фталатом [15].

Изучение стабильности анионообменников. Важно подчеркнуть, что при синтезе анионообменников получить один «чистый» механизм взаимодействия полимер-матрица очень сложно. Например, при получении сорбента с ковалентно закрепленным слоем оказывается, что лишь часть центров, потенциально способных к ковалентному взаимодействию, участвует в нем, а другая может участвовать в адсорбционном закреплении [16]. В тоже время при сшивке адсорбированного ПЭИ алкилгалогенидами или диглицидиловыми эфирами возможно образование кватернизованного ПЭИ, который в свою очередь может удерживаться на поверхности силикагеля за счет электростатических взаимодействий, образуя полиэлектролитный комплекс.

При ковалентном способе закрепления ПЭИ на Диасорб-Амине, как предполагалось в работе [12], реализуется одновременно два механизма – ковалентный и адсорбционный. В ходе работы было установлено, что полимер, закрепленный по адсорбционному механизму, хорошо удаляется с поверхности силикагеля соляной кислотой, поэтому для получения сорбента с «чистым» ковалентным механизмом закрепления ПЭИ через колонку перед исследованием стабильности пропускали 30 мл 10 мМ HCl. Как и предполагалось, после промывки HCl времена удерживания анионов уменьшались, а форма пиков улучшалась (таблица 5).

Таблица 5. Хроматографические характеристики колонки с сорбентом Б до и после ее промывки HCl

Анион	до промывки HCl		после промывки HCl	
	k'	A _s	k'	A _s
C ₂ H ₅ COO ⁻	2.1	0.9	2.1	0.9
CH ₃ COO ⁻	2.8	0.9	2.7	0.9
BrO ₃ ⁻	10.7	0.7	10.3	0.8
Cl ⁻	14.3	0.7	13.1	0.8
NO ₂ ⁻	19.5	2.0	17.4	1.1
NO ₃ ⁻	28.4	2.0	25.2	1.1
I ⁻	45.7	3.0	41.8	1.7

A_s- коэффициент асимметрии пика, рассчитывается как отношение двух отрезков, образуемых на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика.

На рис. 5 представлены зависимости времен удерживания ряда анионов от объема пропущенной подвижной фазы (ГФК с рН 4), выраженного в объемах колонок для сорбента Б, не промытого предварительно соляной кислотой в колонке, и сорбента Б после промывки соляной кислотой.

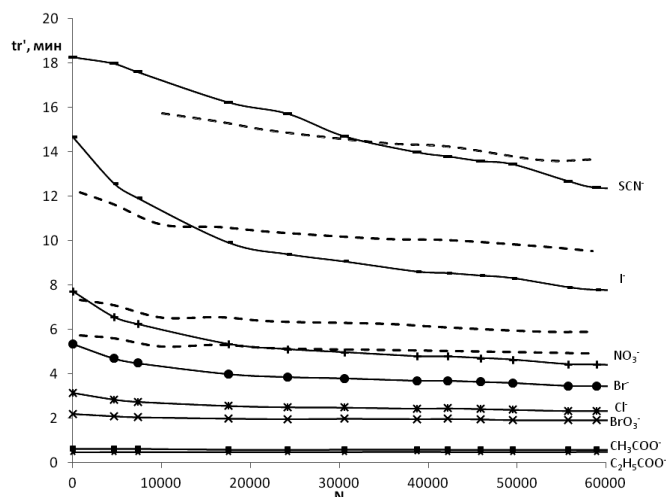


Рис. 5. Зависимость исправленных времен удерживания анионов от объема пропущенной через колонку подвижной фазы. N - отношение объема пропущенного элюента к объему колонки. Сорбент Б после промывки (пунктирная линия) и без промывки (сплошная линия) HCl . Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4. $F=1.5$ мл/мин.

Как видно из рис. 5, промывка 10 мМ HCl заметно влияет на характер кривых, в особенности для сильноудерживаемых анионов – падение времен удерживания при пропуске объема элюента, соответствующего первым 15000 объемам колонок, гораздо менее выражено по сравнению с колонкой без промывки соляной кислотой. Кроме того, при дальнейшей эксплуатации времена удерживания изменяются менее заметно.

Для сорбентов В и Г также была изучена стабильность времен удерживания в процессе пропускания подвижной фазы 5 мМ ГФК с рН 4 через колонки (рис. 6).

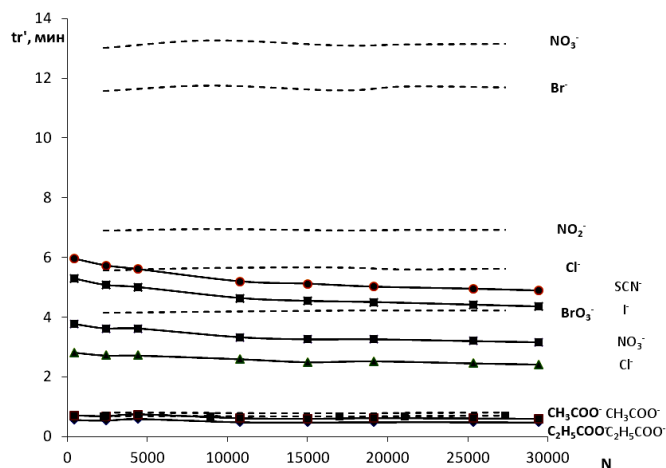


Рис. 6. Зависимость времен удерживания анионов от объема пропущенной через колонку подвижной фазы. Сорбенты В (сплошная линия) и Г (пунктирная линия). Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4. $F=1.0$ мл/мин

Как видно из рис. 6, на сорбенте В наблюдается постепенное уменьшение времен удерживания на протяжении всего времени пропускания элюента (особенно заметно снижение при пропуске первых 10000 объемов колонок), тогда как для сорбента Г времена удерживания практически не меняются при пропуске объема фазы, соответствующего 30000 объемам колонок.

Для количественной оценки стабильности были посчитан процент падения исправленных времен удерживания для разных групп анионов (слабо-, средне- и сильноудерживаемых) для сорбентов Б, В и Г (таблица 6) после пропускания объема элюента, соответствующего 25000 объемов колонок.

Таблица 6. Изменение времен удерживания для колонок с сорбентами Б, В и Г. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4

Анион	Сорбент Б		Сорбент В		Сорбент Г	
	$t'_{г\text{ нач}}$, мин	$\Delta t'_r$, %	$t'_{г\text{ нач}}$, мин	$\Delta t'_r$, %	$t'_{г\text{ нач}}$, мин	$\Delta t'_r$, %
$C_2H_3COO^-$	0.61	0	0.56	11	0.68	1
CH_3COO^-	0.77	2	0.71	13	0.80	3
BrO_3^-	3.04	6	-	-	4.14	0
$HCOO^-$	2.68	9	-	-	-	-
Cl^-	3.88	9	2.82	12	5.57	1
NO_2^-	5.03	12	-	-	6.89	1
Br^-	5.72	10	-	-	11.58	1
NO_3^-	7.31	13	3.77	15	13.02	2
Г	12.18	15	5.30	16	-	-
SCN^-	15.72	14	5.96	17	-	-

* $\Delta t'_r$ – изменение исправленного времени через 25 000 объемов колонок в процентах.

Как видно из таблицы 6, сорбенты можно расположить в следующий ряд по уменьшению эксплуатационной стабильности: сорбент Г > сорбент Б > сорбент В.

Заключение

Изучено влияние способа закрепления ПЭИ на поверхности силикагелевой матрицы на хроматографические свойства и эксплуатационную стабильность анионообменников. Показано, что наибольшей селективностью при использовании элюентов на основе ГФК (pH 4 и 6) и сульфата натрия обладает анионообменник с адсорбционно закрепленным полимерным слоем, стабилизированным за счет сшивки диглицидиловым эфиром. Также данный сорбент наиболее стабилен – времена удерживания остаются неизменными при пропускании через колонку 20 л 5 мМ ГФК с pH 4, что соответствует 350 часам непрерывной работы. Также продемонстрирована возможность улучшения эффективности и стабильности сорбента с ковалентно закрепленным полимером на силикагелевой матрице с помощью промывки соляной кислотой, в результате чего с поверхности матрицы смывается ПЭИ, закрепленный по адсорбционному механизму.

Список литературы

1. Pohl C., Saini C. // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1213. pp. 37-44.
2. Buszewski B., Jackowska M., Vocian S. et al. // J. Sep. Sci. 2011. Vol. 34. pp. 601-608.
3. Alpert A.A., Regnier F.E. // J. Chromatogr. 1979. Vol. 185. pp. 375-392.
4. Пирогов А.В., Свинцова Н.В., Кузина О.В. и др. Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. 2000. Т. 41. № 4. С. 236-283.
5. Крохин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1087-1095.
6. Иванайнен Е.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. № 50. С. 245-251.

7. Пирогов А.В., Дьячков И.А., Шпигун О.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 6. С. 594-603.
8. Lawson T.G., Regnier F.E., Weith H.L. // *Anal. Biochem.* 1983. Vol. 133. pp. 85-93.
9. Drager R.R., Regnier F.E. // *Anal. Biochem.* 1985. Vol. 145. pp. 47-56.
10. Chicz R.M., Shi Z., Regnier F.E. // *J. Chromatogr. A.* 1986. Vol. 339. pp. 121-130.
11. Kennedy L.A., Kopaciewicz W., Regnier F.E. // *J. Chromatogr. A.* 1986. Vol. 359. pp. 73-84.
12. Лошин А.А., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. 2014. № 55. С. 327-336.
13. Milot M.C., Debranche T., Pantazaki A. et al. // *Chromatographia*. 2003. Vol. 58. pp. 365-373.
14. McNeff C., Carr P.W. // *Anal. Chem.* 1995. Vol. 67. pp. 3886-3892.
15. Лошин А.А., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2015. № 56. С.12-22.
16. Hammers W.E., Kos C.H., Breberode W.K., De Ligny C.L. // *J. Chromatogr.* 1979. Vol. 168. pp. 9-25.

References

1. Pohl C., Saini C., *J. Chromatogr. A.*, 2008, Vol. 1213, pp. 37-44.
2. Buszewski B., Jackowska M., Bocian S. et al., *J. Sep. Sci.*, 2011, Vol. 34, pp. 601-608.
3. Alpert A.A., Regnier F.E., *J. Chromatogr.*, 1979, Vol. 185, pp. 375-392.
4. Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V. et al. *Moscow University Chemistry Bulletin. Series 2. Chemistry.*, 2000, Vol. 41, No 4, pp. 236-283.
5. Krokhin O.V., Pirogov A.V., Shpigun O.A., *J. Anal. Chem.*, 2002, Vol. 57, No 10, pp. 1087-1095.
6. Ivanainen E.V., Pirogov A.V., Shpigun O.A., *Moscow University Chemistry Bulletin. Series 2. Chemistry.*, 2009, No 50, pp.245-251.
7. Pirogov A.V., D'yachkov I.A., Shpigun O.A., *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2011, Vol. 47, No 6, pp.594-603.
8. Lawson T.G., Regnier F.E., Weith H.L., *Anal. Biochem.*, 1983, Vol. 133, pp. 85-93.
9. Drager R.R., Regnier F.E., *Anal. Biochem.*, 1985, Vol. 145, pp. 47-56.
10. Chicz R.M., Shi Z., Regnier F.E., *J. Chromatogr. A.*, 1986, Vol. 339, pp. 121-130.
11. Kennedy L.A., Kopaciewicz W., Regnier F.E., *J. Chromatogr. A.*, 1986, Vol. 359, pp. 73-84.
12. Loshin A.A., Ztirakha A.V., Smolenkov A.D. et al., *Moscow University Chemistry Bulletin. Series 2. Chemistry*, 2014, No 55, pp. 327-336.
13. Milot M.C., Debranche T., Pantazaki A. et al., *Chromatographia*, 2003, Vol. 58, pp. 365-373.
14. McNeff C., Carr P.W., *Anal. Chem.*, 1995, Vol. 67, pp. 3886-3892.
15. Loshin A.A., Ztirakha A.V., Smolenkov A.D. et al., *Moscow University Chemistry Bulletin. Series 2. Chemistry*, 2015, Vol. 56, pp.12-22.
16. Hammers W.E., Kos C.H., Breberode W.K. et al., *J. Chromatogr.*, 1979, Vol. 168, pp. 9-25.

Лошин Алексей Алексеевич – м.н.с., химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Глазков Евгений Сергеевич – студент 5-го курса, химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Затираха Александра Валерьевна – к.х.н., н.с., химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Loshin Alexey A. – researcher, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. E-mail: zeloyha@mail.ru

Glazkov Evgeny S. – student Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow

Zatirakha Alexandra V. – PhD, researcher Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow

Смоленков Александр Дмитриевич – д.х.н., доцент, химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Шпигун Олег Алексеевич – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Smolenkov Alexander D. – Dr. Sci., associate professor. Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow

Shpigun Oleg A. – corresponding member of Russian Academy of Science, Dr. Sci., professor Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow