

УДК 543.544.6

УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ В УСЛОВИЯХ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

А. В. Пирогов, Н. В. Свинцова, О. В. Кузина, О. В. Крохин, О. А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Разработан простой метод синтеза полиэлектролитных анионообменников. Метод включает стадии последовательной обработки в статических условиях обращенно-фазовых силикагелей для ВЭЖХ растворами додецилбензолсульфоновой кислоты (ДБСК) и водорастворимого полимера, содержащего положительно заряженные атомы азота в основной или боковой цепях. Двухслойная структура на поверхности силикагеля приводит к низкой анионообменной емкости и высокой эффективности. Анионообменная емкость полученных сорбентов повышается при увеличении концентрации используемого полимера-модификатора и уменьшается при росте его молекулярной массы. Рассмотрены влияние pH, концентрации элюента, добавок модификаторов на устойчивость таких сорбентов. Показано, что при использовании обращенно-фазовых силикагелей типа Силасорб С₈ и С₁₈, в условиях ионохроматографического эксперимента (фталатный элюент, pH 6–7) происходит снижение анионообменной емкости. Этот эффект может быть устранен добавками ДБСК и полимера-модификатора в подвижную фазу.

Синтез высокоэффективных сорбентов для ионной хроматографии представляет собой сложный многостадийный процесс [1–2]. В литературе имеются данные по получению так называемых динамически модифицированных сорбентов [3–5]. Анионообменная емкость в этом случае достигается за счет сорбции молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на матрице сорбента. В данной работе предложен способ синтеза подобного рода сорбентов при замене молекул ПАВ на водорастворимые полимеры и образования на поверхности прочного полиэлектролитного комплекса.

Экспериментальная часть

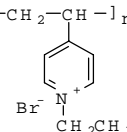
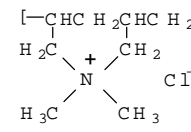
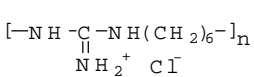
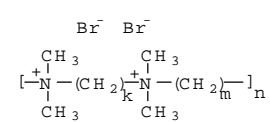
Эксперименты проводили на ионных хроматографах «LC-10AD» (*Shimadzu, Japan*), «IC-1000» и «SIC-800» (*Eppendorf-Netheler Hinz GmbH, Division Biotronik, Germany*) со спектрофотометрическими детекторами BT-8200 и UVIDEC-1000-IV. В работе использовали стеклянные (3×50, 3×100 мм) и стальные (3×50, 3×150, 6×50 мм) разделяющие колонки. Объем вводимой пробы составлял 100 мкл. В качестве сорбентов использовали обращенно-фазовые силикагели Силасорб С₂, Силасорб С₈ и Силасорб С₁₈ (10 мкм) с общей площадью поверхности 300–600 м²/г и диаметром пор 7–10 нм (*Lachema, Brno, Czech Republic*). Исходные растворы солей с концентрацией 10 ммоль/л готовили растворением точной навески. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных. Элюенты готовили из растворов гидрофталата калия и бензойной кислоты с концентрацией 50 ммоль/л, карбоната натрия и гидрокарбоната натрия с концентрацией 200 ммоль/л. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную и деионированную воду. Элюенты перед применением дегазировали под вакуумом водоструйного насоса в течение 5 мин.

Результаты и их обсуждение

Синтез сорбентов

Синтез полиэлектролитных анионообменников на основе гидрофобных силикагелей включает последовательные стадии обработки подходящей матрицы растворами анионного ПАВ и полиоснования. На первой стадии обработка обращенно-фазового силикагеля Силасорб С₁₈ раствором додецилбензолсульфоновой кислоты приводит

Структурные формулы полимеров, используемых для получения полиэлектролитных сорбентов

Полимер	Структурная формула
Поли(N-этил-4-винилпиридиний бромид) (ПЭВП)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ 
Поли(диметилдиаллиламмоний хлорид) (ПДМДАА)	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3))\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3))_2-]_n$ 
Поли(гексаметиленгуанидина гидрохлорид) (ПГМГ)	$[-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NH}_2)-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-]_n$ 
Ионен	$\text{Br}^- \quad \text{Br}^-$ 

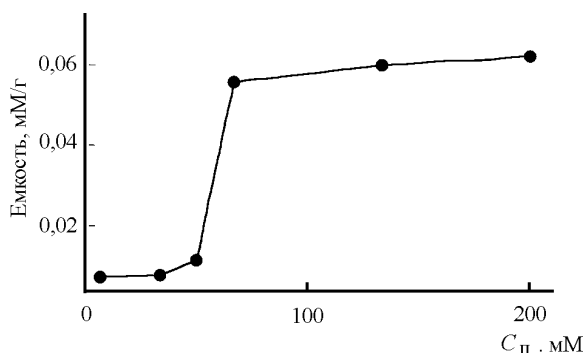


Рис. 1. Зависимость емкости сорбента Силасорб С₁₈-ДБСК-ПЭВП от концентрации, бромида поли-N-этил-4-винилпиридиния (ПЭВП), используемого в качестве модификатора при синтезе сорбента

к формированию на поверхности слоя отрицательно заряженных сульфогрупп, образующегося в результате сильного гидрофобного взаимодействия углеводородных цепей матрицы и гидрофобной части молекулы ПАВ. Очевидно, что модификатор должен иметь высокую гидрофобность, чтобы хорошо адсорбироваться на неполярной неподвижной фазе. Причем модификация может проходить как в динамических (динамически-модифицированные сорбенты), так и в статических (постоянно-покрытые сорбенты) условиях. В первом случае модификатор добавляется в подвижную фазу, во втором случае – к суспензии сорбента в подходящем растворителе непосредственно перед набивкой колонки. Одним из перспективных модификаторов является додецилбензолсульфоновая кислота (ДБСК), которую ранее использовали для синтеза катионообменников [6, 7]. Достаточно высокие гидрофобность и критическая концентрация мицеллообразования обусловили выбор ДБСК как модификатора на первой стадии синтеза анионообменных материалов.

В качестве модификаторов на второй ступени синтеза были использованы водорастворимые полимеры, содержащие четвертичные атомы азота. Названия и структурные формулы полимеров представлены в табл. 1. По-видимому, удерживание поликатиона на поверхности происходит в основном из-за электростатического взаимодействия положительно заряженных атомов азота в молекуле полимера и отрицательно заряженных сульфогрупп катионообменника. Образующийся полиэлектролитный комплекс удерживает полимер на поверхности, а нескомпенсированные положительные заряды обеспечивают необходимую анионообменную емкость. Синтез сорбентов проводили следующим образом. Сорбент Силасорб С₁₈ (0,7 г) смешивали при комнатной температуре с 1·10⁻² М раствором ДБСК (20 мл) в течение 50–60 мин. Перемешивание проводили до полного смачивания силикагеля и образования гомогенной суспензии. Увеличение времени смешивания не приводит к изменению хроматографических свойств сорбентов. Полученный катионообменник отделяли от избытка ДБСК декантацией. Модифицирование полимерами проводили путем добавления водного раствора полимера (5–10 мл) с различной концентрацией к суспензии полученного на первой стадии

катионообменного материала. Взаимодействие молекул полимера с сульфогруппами на поверхности сорбента происходит сразу же после добавления полимера. Обычно смесь перемешивали в течение 2–5 мин.

Обменная емкость

Емкость сорбентов для ионной хроматографии обычно составляет 0,001–0,1 мМ/г. Найдено, что при синтезе полиэлектролитных сорбентов избыток ДБСК практически не влияет на катионообменную емкость, которая сохраняется постоянной. Емкость анионообменника зависит от концентрации стерически доступных анионообменных функциональных групп и количества добавленного полимера. Зависимость ионообменной емкости для сорбента Силасорб С₁₈ – ДБСК – ПЭВП от концентрации бромида поли-N-этил-4-винилпиридиния (ПЭВП) представлена на рис. 1. Данную кривую можно подразделить на 3 участка. На первом участке количество добавленного полимера недостаточно. Все положительно заряженные атомы азота из молекул полимера оказываются блокированными из-за взаимодействий с молекулами ДБСК. Значительное увеличение анионообменной емкости сорбента происходит при концентрации полимера около 50 мМ (по функциональным группам) благодаря увеличению количества свободных и стерически доступных функциональных групп полимера, способных к ионному обмену. Дальнейшее увеличение количества добавленного полимера не вызывает заметного роста емкости сорбентов. Слой положительно-заряженных групп на поверхности матрицы препятствует дальнейшей сорбции полимера. В результате эксперимента установлено, что оптимальное количество полимера составляет 70 мМ на 1 г силикагеля.

Устойчивость сорбентов

Устойчивость сорбентов характеризуется изменением ионообменной емкости, селективности и эффективности разделения в течение работы. Сорбенты с химически при-

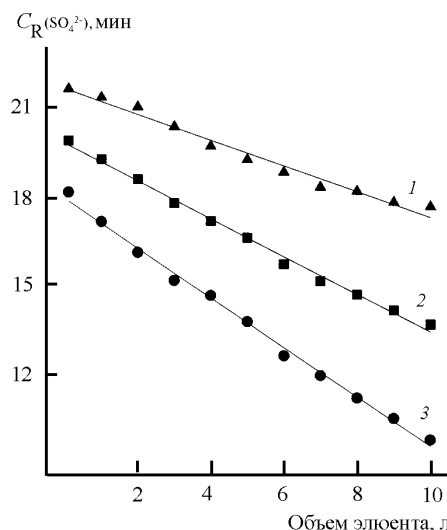


Рис. 2. Зависимость удерживания сульфата от рН элюента (колонка 3×50 мм, Силасорб С₁₈-ДБСК-ПЭВП; элюент: 0,5·10⁻³ М гидрофталат калия, скорость подачи 1,3 мл/мин; косвенное УФ-детектирование, l = 265 нм)

витыми функциональными группами имеют достаточно хорошую устойчивость. В случае нековалентно модифицированных ионообменников их стабильность зависит от многих факторов. Обычно во время работы с такого рода сорбентами наблюдается некоторое уменьшение времен удерживания. Причем особенно сильно это заметно для сильноудерживаемых анионов. Эффективность разделения также уменьшается. Очевидно, это связано с десорбцией анионообменных групп с поверхности сорбента. Основные факторы, влияющие на устойчивость полиэлектролитных сорбентов на основе гидрофобизованных силикагелей, были предметом нашего исследования.

Гидрофобность матрицы сорбента

Известно, что стабильность покрытия нековалентно-модифицированных сорбентов зависит от длины алкильного радикала в молекуле модификатора и увеличивается с ростом гидрофобности матрицы [8]. Для оценки этого влияния были использованы сорбенты Силасорб различной гидрофобности. Было найдено, что матрица Силасорб C_2 не подходит для синтеза полиэлектролитных сорбентов. Удерживание ионов на сорбенте Силасорб C_2 – ДБСК – ПЭВП заметно уменьшается во время работы с колонкой. Так, после пропускания через колонку 100 мл элюента (1мМ раствор гидрофталата калия, $F = 0,5$ мл/мин, pH 4,0), время удерживания сульфата уменьшилось в два раза. Достичь прежнего удерживания удалось только при использовании элюента, разбавленного в 10 раз. Такое значительное уменьшение времени удерживания сопровождалось искажением формы пиков на хроматограмме. По-видимому, это связано с образованием «дырок» при смывании полиэлектролитных комплексов с поверхности сорбента и появлением центров сорбции различной природы.

Устойчивость модифицированных матриц Силасорб C_8 и Силасорб C_{18} выше. Уменьшение удерживания неорганических анионов при использовании этих матриц по-

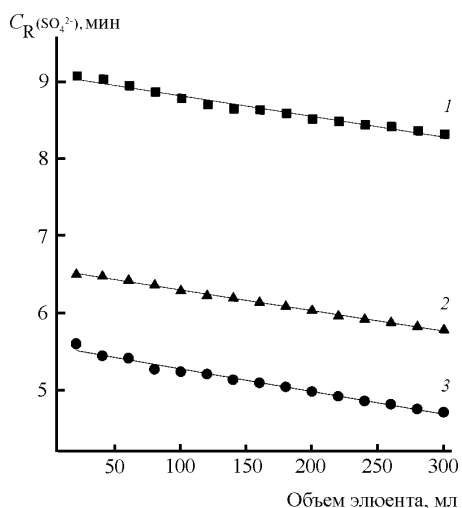


Рис. 3. Зависимость удерживания сульфата от объема элюента на сорбентах с разными функциональными группами: 1 – Силасорб C_8 – ДБСК – ПЭВП, 2 – Силасорб C_8 – ДБСК – ПДМДАА, 3 – Силасорб C_8 – ДБСК – ПГМГ. Колонка: 3×50 мм; элюент: $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия, скорость подачи 1,3 мл/мин, pH 7,5; косвенное УФ-детектирование, $l = 265$ нм

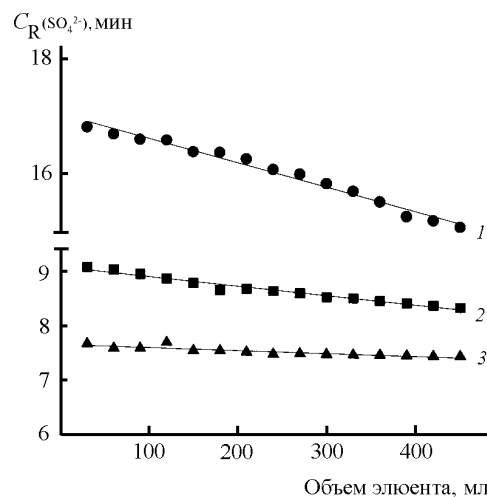


Рис. 4. Зависимость удерживания сульфата от объема фталатного элюента на сорбентах с разной молекулярной массой ПЭВП: 1 – 120 тыс., 2 – 270 тыс., 3 – 350 тыс.; элюент: $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия, pH 7,0; скорость подачи 1,3 мл/мин

прежнему наблюдалось, но происходило в гораздо меньшей степени. Уменьшение времени удерживания сульфата в полтора раза наблюдалось при пропускании через колонку трех литров 1 мМ раствора гидрофталата калия с pH 4,0. Причем двойные пики отсутствовали. Известно, что общая гидрофобность обращенно-фазовых силикагелей Силасорб C_8 и Силасорб C_{18} примерно одинакова, и, следовательно, стабильность анионообменников на основе этих матриц тоже примерно равна.

pH подвижной фазы

Стабильность покрытия полученных сорбентов зависит от pH подвижной фазы. При использовании слабокислых элюентов удерживание анионов изменяется меньше, чем при использовании нейтральных. На рис. 2 показана зависимость удерживания сульфата от pH элюента. Пропускание двух литров фталатного элюента с pH 5,0 приводит к снижению времени удерживания сульфат-иона на 0,6 мин, а увеличение pH подвижной фазы до 7,0 – к более резкому снижению удерживания (>2 мин). По-видимому, это связано с электростатическими взаимодействиями фталат-иона с полиэлектролитным комплексом. Рост концентрации двухзарядного фталат-иона при увеличении pH подвижной фазы приводит к более интенсивному смыванию анионообменных групп с поверхности сорбента.

Структура полимера-модификатора и его молекулярная масса

Использование полимеров с различными функциональными группами не приводит к изменению стабильности полиэлектролитных сорбентов. Зависимость удерживания сульфата от объема пропущенного элюента для нескольких сорбентов представлена на рис. 3. Однако молекулярная масса полимера оказывает влияние как на емкость сорбента, так и на его устойчивость. На рис. 4 показана зависимость времени удерживания сульфата от молекулярной массы использованного полимера. Можно предположить, что изменение стабильности сорбента

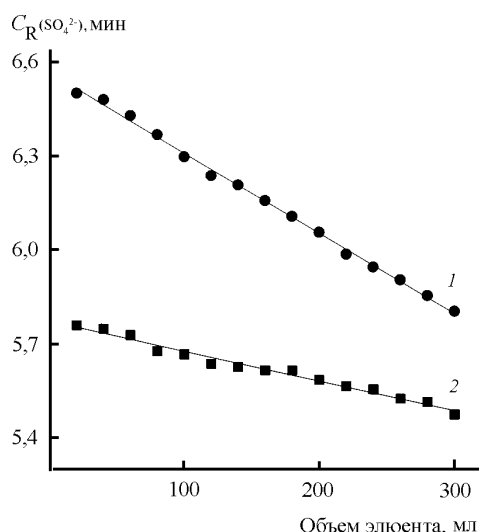


Рис. 5. Зависимость удерживания сульфата от объема элюента на: 1 – сорбенте Силасорб S_8 – ДБСК – ПДМДАА, 2 – катионообменнике на основе силикагеля с химически привитыми сульфогруппами, модифицированном ПДМДАА. Колонка: 3×50 мм; элюент: $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия рН 7,0; косвенное УФ-детектирование, $l = 265$ нм

связано с образованием больших глобул полимера на поверхности матрицы. В результате увеличиваются гидрофобные взаимодействия между полимером и слоем алкильных групп на поверхности силикагеля и улучшается стабильность сорбентов при использовании полимеров с большой молекулярной массой. Этот факт следует учитывать при выборе полимера-модификатора. Однако следует отметить, что данный эффект слабее влияния гидрофобности матрицы сорбента.

Десорбция функциональных групп с поверхности сорбента может происходить из-за смывания полимера или разрушения гидрофобных взаимодействий, которые приводят к смыванию всего полиэлектролитного комплекса полимер – ДБСК. Для выяснения механизма проведено сравнение сорбента, полученного последовательным модифицированием обращенно-фазового силикагеля ДБСК и ПДМДАА, и сорбента, синтез которого включал модификацию полимером ПДМДАА силикагеля с химически привитыми сульфогруппами.

На рис. 5 показано изменение удерживания сульфат-иона на этих сорбентах. Наклон кривой 2 свидетельствует о смывании анионообменных групп, входящих в состав полимера. В то же время угол наклона кривой 1 для сорбента, полученного двойным модифицированием, больше практически в два раза, т.е. имеет место разрушение гидрофобных взаимодействий. Следовательно, изменение стабильности синтезированных анионообменников обусловлено, по-видимому, как десорбцией полиэлектролита, так и разрушением взаимодействий между обращенной фазой и ДБСК практически в равной степени.

Для улучшения стабильности работы колонок был использован хорошо зарекомендовавший себя в ион-парной хроматографии прием добавления модификатора в подвижную фазу [9]. Поскольку сорбция обоих модифи-

каторов на обращенно-фазовых силикагелях процесс равновесный, добавление их в элюент позволит сместить равновесие и уменьшить десорбцию модификаторов. Зависимость изменения удерживания сульфат-иона при добавлении в подвижную фазу модификаторов представлена на рис. 6. Выбор концентраций модификаторов (1×10^{-5} М), входящих в состав элюента, основан на литературных данных [6], где были найдены оптимальные условия работы на модифицированных сорбентах для ионной и ион-парной хроматографии. Добавление только ДБСК в элюент привело к резкому уменьшению эффективности колонки, связанному с сорбцией молекул ДБСК на полимере и образованием нерастворимого полиэлектролитного комплекса. Этот процесс необратим: восстановить колонку до первоначального состояния длительным промыванием подвижной фазой, не содержащей модификатор, не удастся. Добавление в элюент поликатиона увеличивает устойчивость сорбента, не изменяя существенно эффективности разделения. Добавление в подвижную фазу полиэлектролитного комплекса ДБСК – полимер приводит к стабилизации времен удерживания сульфата.

Полученные сорбенты характеризуются хорошей воспроизводимостью результатов хроматографического анализа в течение рабочего дня (8 ч) при использовании элюентов с добавкой обоих модификаторов (стандартное отклонение времен удерживания анионов составляет 0,001 – 0,004, а высот пиков – 0,008–0,01). При работе с таким элюентом в течение длительного времени заметных изменений во временах удерживания и эффективности не наблюдается. Максимальное время работы колонок с синтезированными анионообменниками в отсутствие полиэлектролитного комплекса в подвижной фазе составляет не менее 1 месяца. Было произведено более 1000 вводов пробы неорганических анионов и анионных комплексов переходных металлов. При этом происходило постепенное

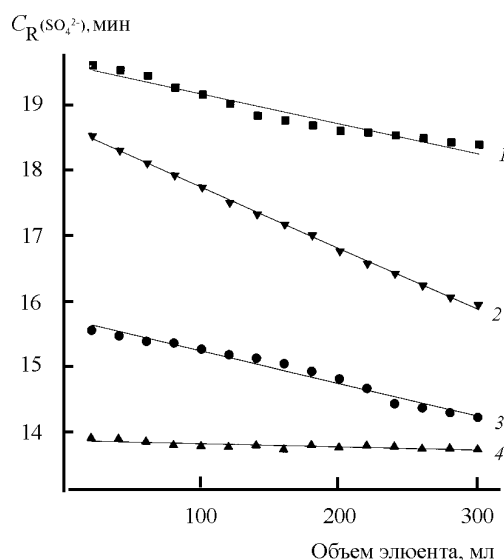


Рис. 6. Зависимость удерживания сульфата на сорбенте Силасорб S_8 –ДБСК–ПЭВП от объема пропущенного через колонку элюента. 1 – $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия / $1 \cdot 10^{-5}$ М ПЭВП, рН 6,9; 2 – $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия, рН 7,0; 3 – $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия / 1×10^{-5} М ДБСК, рН 7,0; 4 – $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия / $1 \cdot 10^{-6}$ М ДБСК / $1 \cdot 10^{-6}$ М ПЭВП, рН 7,1

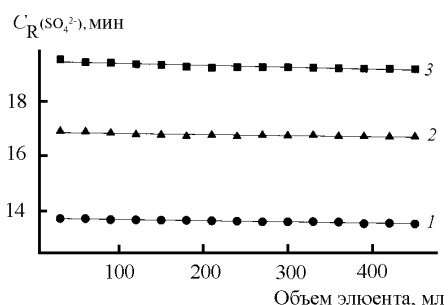


Рис. 7. Удерживание сульфата на разных сорбентах. 1 – Nucleosil 10 SB (колонка 3×100 мм); элюент: $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия, pH 7,0; 2 – Силасорб C₁₈-ДБСК-ПЭВП (колонка 3×50мм); элюент: $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия, $1 \cdot 10^{-6}$ М ДБСК, $1 \cdot 10^{-6}$ М ПЭВП, pH 7,0; 3 – TSK gel IC-Anion-SW (колонка 4,6×50 мм); элюент: $0,5 \cdot 10^{-3}$ М гидрофталат калия, pH 7,0

уменьшение емкости сорбента, сопровождающееся равномерным уменьшением времен удерживания анионов. Восстановления хроматографических характеристик полиэлектролитных анионообменников добивались промыва-

нием сорбента раствором эквимолярной смеси ДБСК и полиоснования. Подобная регенерация приводила к восстановлению обменной емкости практически до первоначального состояния и увеличивала срок эксплуатации колонок до 3–4 месяцев.

Было проведено сравнение устойчивости синтезированных анионообменников с известными импортными сорбентами: TSK gel IC-Anion SW и Nucleosil 10 SB, представляющими собой химически модифицированные силикагели. На рис. 7 представлена зависимость времени удерживания сульфата от объема элюента. Наклон прямых для сорбентов с химически привитыми функциональными группами практически не отличается от наклона прямой для сорбента Силасорб C₁₈-ДБСК-ПЭВП, который промывался подвижной фазой, содержащей модификаторы.

Таким образом, подобраны условия, при которых стабильность синтезированных и исследованных полиэлектролитных сорбентов не уступает известным коммерческим анионообменникам с функциональными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.

Данное исследование проводилось при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 98-03-32826а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warth L.M., Fritz J.S. // J. Chromatogr. Sci. 1988. **26**. P. 630.
2. Градил И., Швец Ф., Белякова Л.Д., Аратскова А.А., Орлов В.И., Яшин Я.И. // ЖФХ. 1991. **65**. С. 2709.
3. Cassidy R.H., Elchuk S. // J. Chromatogr. 1980. **187**. P. 35.
4. Wheals B.B. // J. Chromatogr. 1987. **402**. P. 115.
5. Ito K., Ariyoshi Y., Tanabiki F. // Anal.Chem. 1991. **63**. P. 273.
6. Обрезков О.Н., Пирогов А.В., Семенова С.Н., Крохин О.В., Шпигун О.А. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 1880.
7. Обрезков О.Н., Никифоров А.Ю., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 27.
8. Barkley D.J., Dahms T.E., Villeneuve K.N. // J. Chromatogr. 1987. **395**. P. 631.
9. Xianren Q., Baeyens W. // J. Chromatogr. 1988. **456**. P. 267.

Поступила в редакцию 05.10.99