

УДК 543.544.6

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИРУЮЩЕГО РЕАГЕНТА НА МЕТОДИКУ СИНТЕЗА И ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИРОВАННЫХ СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ СШИВКИ

А.В. Пирогов, М.В. Чернова, Д.С. Немцева, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Получен ряд катионообменников на основе матриц со степенью сшивки 8–80% и ионообменной емкостью в интервале 0,19–1,04 мэкв/г с использованием хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфорирующего реагента. Изучено влияние параметров реакции сульфирования и состава сульфорирующей смеси на ионообменную емкость сорбентов. Дана сравнительная характеристика методик прямого сульфирования стирол-дивинилбензольных матриц с использованием концентрированных серной и хлорсульфоновой кислот в качестве сульфорирующих реагентов. Изучена селективность и эффективность разделения ряда неорганических катионов и производных аминов и гидразинов на полученных ионообменниках в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

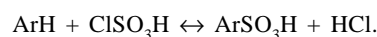
Современные методы синтеза высокоэффективных сорбентов для ионной хроматографии во многих случаях представляют собой сложный многостадийный процесс. В литературе имеются данные по получению так называемых динамически модифицированных сорбентов [1–5]. Ионообменная емкость в этом случае достигается за счет сорбции молекул поверхностно-активных веществ на матрице сорбента. Однако снижение обменной емкости в условиях ионохроматографического эксперимента требует развития более надежных подходов к синтезу разделяющих ионообменников путем ковалентного связывания соответствующих ионогенных групп с матрицей сорбента.

По причине большей механической и химической устойчивости для ковалентного связывания ионогенных групп целесообразно использовать матрицы на полимерной основе. В настоящее время наибольшее распространение получил сополимер стирола и дивинилбензола.

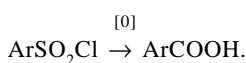
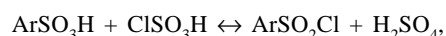
Наиболее простым и в то же время эффективным способом синтеза катионообменников является предложенный еще в 1935 г. Адамсом и Холмсом [6] (и успешно применяемый в настоящее время [7–11]) способ прямого сульфирования бензольных колец в сополимере стирола и дивинилбензола. Однако основное внимание в этой области уделено исследованию сополимеров со степенью сшивки 4–12% [12, 13]. К основным преимуществам данной методики синтеза следует отнести доступность оборудования, легкость исполнения, а также устойчивость основных характеристик получаемых катионообменников (ионообменной емкости, селективности и эффективности разделения) в процессе работы. Наибольшую трудность вызывает контроль степени сульфирования при синтезе сорбентов со средним значением (0,3–0,5 мэкв/г) ионообменной емкости.

В качестве альтернативы концентрированной серной кислоте для сульфирования полимерных матриц можно использовать концентрированную хлорсульфоновую кислоту (монохлорангидрид серной кислоты). Предполагается,

что хлорсульфоновая кислота является более сильным сульфорирующим реагентом и значительно интенсивнее модифицирует полимерную матрицу, что позволит провести процесс синтеза в более мягких условиях. Сульфирование ароматических соединений хлорсульфоновой кислотой можно представить следующей схемой:



При определенных условиях ArSO_3H может дальше взаимодействовать с хлорсульфоновой кислотой с образованием сульфохлорида, который, в свою очередь, может окисляться в ходе синтеза с образованием карбонильных групп:



Возможно использование реакции сульфоацилирования стирол-дивинилбензольных матриц с последующим замещением ацильных групп на сульфо группы [14, 15]. В этом случае сульфо группы связываются с ароматическим кольцом через 2–3 метиленовые группы. Благодаря подвижности ионообменной группы увеличивается скорость ионного обмена и, как следствие, эффективность разделения. Однако данная методика предполагает проведение синтеза в несколько стадий и применение дорогостоящих реагентов.

Цель настоящей работы – изучение возможности использования матриц с высокой (>50%) степенью сшивки, которые обладают большей устойчивостью к механическим и химическим воздействиям и практически не набухают в водных растворах. За основу была взята современная методика синтеза сульфокатионообменников на полимерной основе с использованием концентрированной серной кислоты в качестве сульфорирующего реагента, предложенная Дамонтом и Фритцем [17, 18]. Следует отметить, что по причине большей гидрофобности использованных

нами матриц данная методика была модифицирована по ряду параметров.

В ходе проведенных на первом этапе исследований удалось подобрать наиболее благоприятные условия прямого сульфирования полимерной матрицы на основе стирола и дивинилбензола с различной степенью сшивки, используя концентрированную серную кислоту в качестве сульфорирующего реагента. Установлено, что негативного влияния гидрофобных свойств матрицы можно избежать, добавляя перед началом реакции сульфирования небольшое количество концентрированной уксусной кислоты.

Цель настоящей работы состояла в выборе оптимальных условий синтеза катионообменников на основе полимерных матриц с высокой степенью сшивки с использованием в качестве сульфорирующего реагента хлорсульфоновой кислоты, а также изучение селективности определения катионов щелочных металлов, аммония, ряда производных аминов и гидразинов на полученных ионообменниках в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты Исследования проводили на ионном хроматографе «SIC-800» (Eppendorf-Hetheler Hinz CmbH, Division Biotronic, Германия) с кондуктометрическим детектором. В работе использовали стальные колонки размерами 5×50 мм и 4×100 мм. Колонки заполняли суспензионным способом. Навеску сорбента массой 1,0–1,5 г суспензировали в 25 мл смеси дистиллированной воды и ацетонитрила (99:1) и перемешивали на мешалке (200–240 об/мин) в течение 1 ч. При набивке колонок под давлением 100 бар использовали тот же раствор. Элюентом служила метансульфоновая кислота с концентрацией 0,5–8,0 мМ. Скорость потока составляла 0,6–1,0 мл/мин.

В работе использовали реактивы следующей квалификации: NaCl, CH₃COOK, (NH₄)₂SO₄, LiNO₃ («х.ч.»); гидразин серноокислый, гидроксилламин солянокислый, диметиламин солянокислый, метиламин солянокислый («ч.д.а.»).

Исходные растворы изучаемых соединений с концентрацией 10 мМ готовили растворением точной навески. Рабочие растворы с меньшей концентрацией (1–2 мМ) получали разбавлением исходных. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную и деионизированную воду. Элюенты перед применением дегазировали под вакуумом водоструйного насоса в течение 10 мин.

Методика сульфирования. Для исследования был выбран ряд полимерных матриц на основе стирола и дивинилбензола. Основные характеристики матриц представлены в табл. 1.

Навеску полимера массой 1,0–1,5 г помещали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, добавляли 3–10 мл концентрированной уксусной кислоты и выдерживали при перемешивании в течение 3–5 мин, затем добавляли смесь концентрированных хлорсульфоновой и уксусной кислот. Реакционную смесь перемешивали при фиксированной температуре (для поддержания постоянной температуры реакционной смеси использовали водяную баню)

Таблица 1

Матрицы на основе сополимера стирола и дивинилбензола

Обозначение	Название (страна-производитель)	Степень сшивки, % ДВБ	Размер частиц, мкм	Смачиваемость водой
A	Aldrich, кат. № 46, 831-2 (США)	8	8	не смачивается
L	Университет г. Линца, № 2704-03 (Австрия)	50	4	не смачивается
PC	Purolite Chromalite, 5 μ №3 (2000 A) (Россия)	80	5	смачивается не полностью
P	Purolite, 10 μ (700A) (Россия)	80	10	смачивается не полностью

и по истечении времени синтеза выливали в многократный избыток ацетонитрила для прекращения химической реакции. Основные параметры синтеза приведены в табл. 2. На следующем этапе сорбент отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали под вакуумом двумя-тремя порциями (по 10–15 мл) ацетонитрила, затем деионизированной водой и оставляли на фильтре до полного высыхания (в течение 2 сут).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе была сделана попытка в точности следовать методике сульфирования, разработанной для синтезов с серной кислотой. Однако в ходе исследования возникла необходимость разбавления концентрированной хлорсульфоновой кислоты перед добавлением в реакционную колбу. Было установлено, что оптимальным является разбавление концентрированной хлорсульфоновой кислоты концентрированной уксусной кислотой в соотношении 1:10. Как альтернатива уксусной кислоте для разбавления сульфорирующего реагента были использованы гексан и хлороформ, однако это существенно не отразилось на ионообменной емкости получаемых сорбентов.

При определении ионообменной емкости сорбентов за основу была взята современная методика, предложенная Дамонтом и Фритцем [16]. Рассчитанные значения ионообменной емкости (в мэкв SO₃⁻-групп на 1 г сухого сорбента) представлены в табл. 2.

Изучено влияние степени сшивки матрицы на ионообменную емкость сорбентов (рис. 1). Установлено, что матрица L является самой подходящей для модификации по данной методике. Сорбенты с высокой степенью сшивки сульфорируются легче, чем сорбенты со степенью сшивки 8%. Недостатком матрицы A является ее высокая гидрофобность, что затрудняет процесс сульфирования при низких температурах и ухудшает воспроизводимость результатов. По всей видимости, высокое содержание сшивающего агента в составе матриц PC и P

Т а б л и ц а 2

Основные параметры сульфирования (исходная масса матрицы 1,5 г)

Матрица сорбента	Обозначение	Состав реакционной смеси		Температура, °С	Время синтеза, мин	Обменная емкость, мэкв/г
		V (СН ₃ SO ₃), мл	V (СН ₃ COOH), мл			
А	A1	3	6	20	10	0
	A2	3	7	20	40	0
	A3	2	6	40	60	0,51
	A4	3	6	70	60	1,04
L	L1	0,7	20	20	25	0,17
	L2	1,0	20	20	25	0,19
	L3	1,1	20	20	25	0,24
	L4	1,2	20	20	5	0,61
	L5	1,3	20	20	5	0,70
	L6	1,4	20	20	5	0,73
	L7	1,5	10*	20	30	0,80
	L8	1,6	15	20	5	0,85
	L9	2,0	15	20	5	0,94
	L10	3,0	20**	20	5	0,95
PC	PC1	3	10	16	30	0,44
	PC2	3	10	35	30	0,96
P	P1	2	10	16	40	0,35
	P2	3	10	36	15	0,74

* Вместо уксусной кислоты использовали гексан. ** Вместо уксусной кислоты использовали хлороформ.

препятствует проникновению сульфогрупп и таким образом снижает способность к модификации. Еще одним фактором, влияющим на свойства полимерной матрицы, является диаметр ее пор. Возможно, меньший диаметр пор матрицы «Р» (табл. 1) явился причиной снижения ее способности к сульфированию.

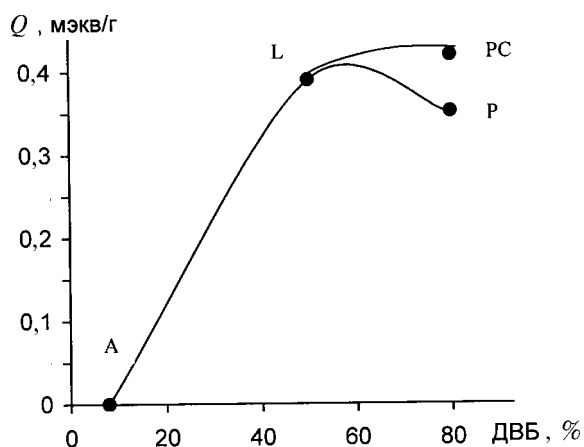


Рис. 1. Зависимость ионообменной емкости сорбентов от степени сшивки матрицы (обозначения матриц даны в табл. 1); T = 20°, продолжительность синтеза 30 мин, V(СН₃SO₃): V(СН₃COOH) = 1:3

Ранее было показано, что в случае использования концентрированной серной кислоты в качестве сульфировующего реагента решающим фактором, влияющим на ионообменную емкость получаемых сорбентов, являлась температура реакционной смеси. Для определения степени влияния данного фактора на свойства сорбентов, получаемых с помощью хлорсульфоновой кислоты, была проведена серия синтезов на основе ряда матриц (табл. 2). Как выяснилось, необходимое для ионохроматографических экспериментов значение ионообменной емкости достигается при температуре 20°. Повышение температуры синтеза ведет к резкому возрастанию емкости сорбентов.

Помимо того, что использование концентрированной хлорсульфоновой кислоты предполагает разбавление последней, было установлено, что ее концентрация в сульфировующей смеси является определяющим фактором, влияющим на ионообменную емкость получаемых катионообменников. Следует отметить, что при использовании концентрированной серной кислоты для прекращения реакции сульфирования необходимо резко охладить реакционную смесь, а при использовании хлорсульфоновой кислоты реакция сульфирования прекращается при значительном разбавлении реакционной смеси.

С целью более детального изучения данного фактора была проведена серия синтезов на основе матрицы L. На

рис. 2 представлен график зависимости ионообменной емкости сорбентов от концентрации хлорсульфоновой кислоты в реакционной смеси. Необходимо отметить, что и в данном случае наибольшую трудность вызывает получение катионообменников со средним значением ионообменной емкости (0,3–0,5 мэкв/г). Как выяснилось, «пограничные» значения (1,1–1,2 мл) количества добавляемого реагента (хлорсульфоновой кислоты) дают скачок ионообменной емкости в 0,4 мэкв/г. Как и в случае использования концентрированной серной кислоты в качестве сульфорирующего реагента, это является основным недостатком используемой методики прямого сульфирования матриц с целью получения высокоэффективных катионообменников. К преимуществам используемой методики следует отнести простоту и доступность необходимого для синтеза оборудования, а также высокую устойчивость получаемых сорбентов, что выражается в сохранении ионообменной емкости, селективности и эффективности разделения в условиях ионохроматографического эксперимента.

Изучение селективности определения ряда неорганических и органических катионов. Для определения степени влияния природы матрицы на основные параметры удерживания была предпринята попытка хроматографического разделения ряда неорганических катионов на некоторых из указанных в табл. 2 сорбентах.

Основное внимание уделено исследованию катионообменников на основе матрицы L. Показано влияние степени сульфирования матрицы на селективность определения ряда одно- и двузарядных катионов металлов, а также гидразина и некоторых производных аминов. Основные хроматографические параметры разделения приведены в табл. 3. Полученные в реакционной смеси с большим количеством хлорсульфоновой кислоты ионообменники характеризуются большим удерживанием исследуемых компонентов, что связано с возрастанием емкости сорбента.

По параметрам удерживания все исследуемые сорбенты можно разделить на две группы:

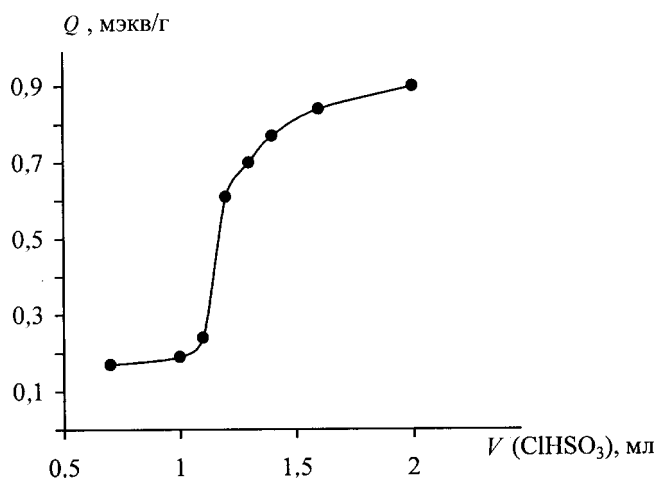
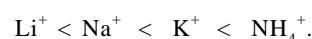


Рис. 2. Зависимость ионообменной емкости сорбентов от концентрации сульфорирующего реагента. Масса исходной матрицы (L) 1 г, T = 20°, продолжительность синтеза 5 мин

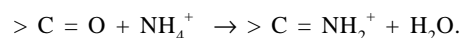
1) сорбенты L1–L3 (со значением ионообменной емкости менее 0,3 мэкв/г) позволяют проводить одновременное определение ряда катионов щелочно-земельных металлов, а также гидразина и производных аминов (в этом случае обменной емкости недостаточно для разделения катионов щелочных металлов);

2) сорбенты L4–L10 (со значением ионообменной емкости более 0,6 мэкв/г) пригодны для одновременного определения ряда катионов щелочных металлов и аммония, но не позволяют определять сильноудерживаемые компоненты.

Ряды удерживания. Для сорбентов L2, L3 и L5 построены шкалы селективности (рис. 3). Наименьшее время удерживания имеют однозарядные катионы щелочных металлов. Показано, что селективность исследуемых сорбентов по отношению к этим ионам зависит от степени сульфирования (емкости катионообменников). Для сорбентов первой группы получен следующий ряд удерживания (селективности):

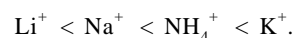


Возможно, такое сильное удерживание иона аммония и органических азотсодержащих соединений обусловлено следующими взаимодействиями:



Сорбенты с высокой степенью сшивки получают в жестких условиях с использованием в качестве катализатора перекиси бензоила, что приводит к частичному окислению матрицы и образованию карбонильных групп.

Для второй группы исследуемых катионообменников (с большей емкостью) вклад карбоксильных групп в удерживание уменьшается, следовательно, ряд селективности принимает традиционный вид:



Для гидразина и производных аминов наблюдается следующий порядок выхода: гидразин (Г) < гидроксилламин (ГА) < метиламин (МА) < диметиламин (ДМА). Чем больше число радикалов в составе амина и чем они гидрофобнее, тем сильнее их удерживание на катионообменнике. Скорее всего, гидразин сорбируется на колонке, поэтому его пик на хроматограмме сильно размыт. Последнее является еще одним доказательством наличия карбонильных групп на поверхности сорбента.

Эффективность. Для определения эффективности разделения анализируемых компонентов на исследуемых сорбентах были получены значения чтт/м (табл. 3). Хорошая эффективность разделения (5000–10000 тт/м) достигается на сорбентах второй группы (с высоким значением ионообменной емкости). В первой группе наибольшая эффективность была достигнута для сорбента L2 (2000–3000 тт/м). Для катионов щелочных металлов, аммония и производных аминов, пики имеют симметричную форму, а изотерма сорбции линейный характер. Пики щелочно-земельных металлов, гидразина и гидроксилламина несимметричны, характеризуются недостаточной эффективностью (100–1000 тт/м), имеют сильно раз-

Т а б л и ц а 3

**Основные хроматографические параметры (матрица L)
Влияние концентрации хлорсульфоновой кислоты на селективность и эффективность определения
компонентов**

Сорбент	Обменная емкость, мэкв/г	Вещество, x	t(x), мин	$\alpha(x, Na)$	N(x), тт/м
Колонка: 4×100 мм, элюент: 1 мМ раствор метансульфоновой кислоты, скорость подачи элюента – 0,7 мл/мин,					
L2	0,19	Li ⁺	9,26	0,96	1360
		Na ⁺	9,60	1,00	1460
		K ⁺	10,45	1,09	1730
		Ca ²⁺	11,41	1,19	1170
		NH ₄ ⁺	12,02	1,25	2890
		Г	11,00	1,14	610
		ГА	12,00	1,25	940
		МА ДМА	13,30 16,90	1,38 1,76	2270 870
Колонка: 6×50 мм, элюент: 0,5 мМ раствор метансульфоновой кислоты, скорость подачи элюента – 0,9 мл/мин,					
L3	0,24	Na ⁺	8,85	1,27	700
		K ⁺	9,60	1,38	370
		МА	11,90	1,71	270
		ДМА	14,75	2,12	420
		Mg ²⁺	6,95	1,00	1270
		Ba ²⁺	7,11	1,02	1800
		Ca ²⁺	7,72	1,11	950
Колонка: 6×50 мм, элюент: 5 мМ раствор метансульфоновой кислоты, скорость подачи элюента – 1,0 мл/мин,					
L4	0,65	Li ⁺	20,7	0,88	5490
		Na ⁺	23,40	1,00	4870
		NH ₄ ⁺	31,70	1,35	8930
		K ⁺	31,90	1,36	5110
Колонка: 6 x 50 мм, элюент: 5 мМ раствор метансульфоновой кислоты, скорость подачи элюента – 1,0 мл/мин,					
L5	0,70	Li ⁺	19,4	0,91	2460
		Na ⁺	21,94	1,00	4290
		NH ₄ ⁺	28,31	1,29	3170
		K ⁺	30,90	1,41	3780

мытый задний фронт, что указывает на выпуклый характер изотермы сорбции. Это подтверждает предположение о существенном вкладе в разделение аминов и гидразинов их гидрофобных взаимодействий с матрицей сорбента.

Таким образом, несмотря на высокую селективность и хорошую эффективность по отношению к одной группе

компонентов, исследуемые сорбенты не позволяют проводить одновременное определение всего рассматриваемого перечня анализируемых веществ.

Изучена возможность использования хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфорирующего реагента для прямого сульфирования бензольных колец в сополимере стирола и дивинилбензола с высокой степенью сшивки.

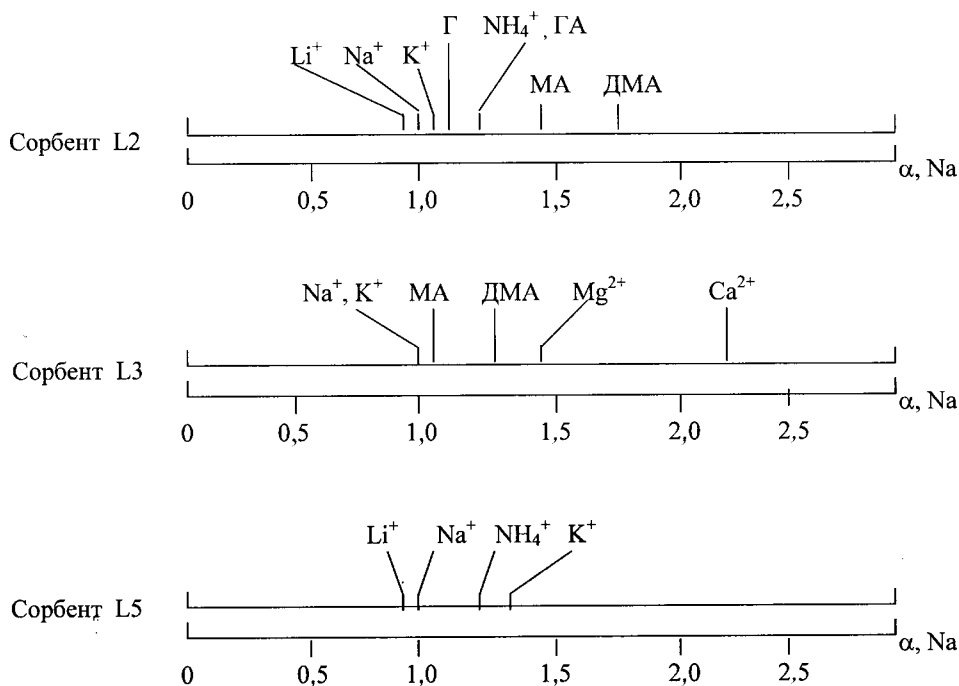


Рис. 3. Шкалы селективности сульфокатионообменников, полученных на основе матрицы L (МА – метиламин, ДМА – диметиламин, Г – гидразин, ГА – гидроксиламин)

Дана сравнительная характеристика методик прямого сульфирования стиролдивинилбензолных матриц с использованием концентрированных серной и хлорсульфоновой кислот в качестве сульфорирующих реагентов.

Установлено доминирующее влияние концентрации сульфорирующего реагента в реакционной смеси на ионообменную емкость получаемых катионообменников. Оптимальное значение ионообменной емкости достигается при комнатной температуре. Повышение температуры синтеза ведет к резкому возрастанию емкости сорбентов, что неприемлемо для их дальнейшего применения в ионообменной хроматографии. Наибольшую трудность вызывает контроль степени сульфирования при получе-

нии сорбентов со средним значением емкости. Предпринята попытка одновременного определения ряда неорганических и органических катионов на полученных сорбентах в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Показано влияние степени сульфирования матрицы на селективность определения ряда щелочных металлов и аммония, а также гидразина и некоторых производных аминов. Однако несмотря на высокую селективность и хорошую эффективность по отношению к одной группе компонентов, исследуемые сорбенты не позволяют проводить одновременное определение всего рассматриваемого перечня анализируемых веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cassidy R.H., Elshuk S. // J.Chromatogr. 1980. **187**. P. 35.
2. Wheals B.B. // J. Chromatogr. 1987. **402**. P.115.
3. Ito K., Artyoshi J., Tanabiki F. // Anal. Chem. 1991. **63**. P. 273.
4. Обрезков О.Н., Никифоров А.Ю., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.1999. **40**. С. 27.
5. Пурогов А.В., Свицова Н.В., Кузина О.В., Крохин О.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 27.
6. Adams I.M., Holmes E.L. // J. Soc. Chem. Ind. London. 1935. **54**. № 1. P.1.
7. Fritz J.S., Gjerde D.T., Becker R.H. // Anal. Chem. 1980. **5**. P. 1519.
8. Hajos P., Inczedy J. // J. Chromatogr. 1980. **201**. P. 253.
9. Sevenich G. J., Fritz J.S. // React. Polym. 198. **4**. P. 195.
10. Klingenberg A., Seubert A. // J.Chronatogr. 1993. **640**. P. 167.
11. Klampfi C.W., Buchberger W., Rieder C., Bonn J.K. // J. Chromatogr. A.1997. **770**. P. 23.
12. Abrams I.M., Millar J.R. // Reactive and Functive Polymers. 1997. **35**. P.7.
13. Современное состояние жидкостной хроматографии / Под ред. Дж. Киркленда. М., 1974.
14. Seubert A, Klingenberg A. // J. Chromatogr. A. 1997. **782**. P. 149.
15. Klingenberg A, Seubert A. // J. Chromatogr.A. 1998. **804**. P. 63.
16. Dumont D.J., Fritz J.S. // J. Chromatogr. A. 1995. **705**. P. 149.
17. Chambers T.K., Fritz J.S. // J. Chromatogr. A. 1998. **797**. P. 139.