

УДК 543.544.6

МОНОЛИТНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

С.М. Матусова, И.А. Дьячков, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: sonichka_2001@mail.ru)

Получен ряд монолитных анионообменников на основе полиалкилметакрилатов со степенью сшивки 26% и ионообменной емкостью в интервале 0,01–0,52 мэкв/г с использованием диметиламинэтилметакрилата и триметиламина в качестве аминирующих реагентов. Изучено влияние параметров реакции аминирования и состава полимеризационной смеси на гидродинамические свойства и ионообменную емкость сорбентов. Дана сравнительная характеристика методики прямого получения анионообменников на основе тройных сополимеров, содержащих аминогруппы, методом радикальной термической полимеризации и модифицирования полиалкилметакрилатных монолитных матриц триметиламином, использованным в качестве аминирующего реагента. Изучена селективность и эффективность разделения ряда неорганических и органических анионов на полученных анионообменниках в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

Ключевые слова: монолитные сорбенты, анионообменная хроматография, полиалкилметакрилат.

Синтез сорбентов для ионной хроматографии – сложная задача, во многих случаях представляющая собой многостадийный процесс. К высокоэффективным сорбентам предъявляется ряд требований, среди которых низкая ионообменная емкость, малая толщина ионообменного слоя на поверхности частиц, малый размер частиц, а также механическая и химическая стабильность. Монолитные пористые материалы позволяют решить эти задачи благодаря тому, что: 1) значение ионообменной емкости задается уже на первой, а иногда и единственной стадии синтеза монолита; 2) монолитные пористые материалы обладают жесткой непрерывной пористой структурой и высокой площадью поверхности; 3) широкий рабочий диапазон pH и устойчивость в органических растворителях позволяют расширить круг анализируемых объектов; 4) использование монолитных неподвижных фаз в ионной хроматографии позволяет проводить анализ с высокой эффективностью при большой скорости подачи подвижной фазы благодаря тому, что механизм массообмена внутри пор управляется конвекцией потока, а не традиционной для хроматографии молекулярной диффузией.

Впервые монолитные сорбенты на основе сополимеров 2,3-эпоксипропилметакрилата (глицидилметакрилата, ГМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА) были синтезированы и предложены для высокоэффективной жидкостной хроматографии в конце 80-х – на-

чале 90-х годов в работе [1]. В настоящее время монолиты на основе полимерной матрицы широко применяются для разделения биологически активных веществ методом аффинной, капиллярной жидкостной и ионной хроматографии [2–5]. Монолитные материалы на основе силикагеля нашли свое применение в обращенно-фазовой и в ионной колоночной хроматографии [6–8]. Отметим, однако, что в ионной хроматографии более популярны сорбенты на основе полимерной матрицы, так как она, в отличие от силикагеля, стабильна в щелочной среде, что обеспечивает работу с элюентами, применяемыми в варианте ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности. Таким образом, представляется интересным использование в ионной хроматографии малых молекул и неорганических ионов монолитных материалов на полимерной основе.

Цель настоящей работы – синтез анионообменных монолитных сорбентов на основе полиалкилметакрилатов и изучение возможности их использования в ионной хроматографии. За основу была взята методика синтеза монолитов, разработанная в [9]. Следует отметить, что по причине использования более широкого круга мономеров на стадии синтеза данная методика была модифицирована по ряду параметров.

В ходе проведенных на первом этапе исследований удалось подобрать наиболее благоприятные температурные условия синтеза монолита. Было установлено,

что наилучшими гидродинамическими характеристиками обладают монолиты с соотношением порогенов 1:5 в смеси циклогексанол–додеканол. Были выбраны оптимальные условия синтеза монолитных анионообменников на основе полиалкилметакрилатов с высокой степенью сшивки, использованы аминметакрилат и третичное аммониевое основание (триметиламин) в качестве аминирующих реагентов, а также изучены селективность и эффективность разделения ряда неорганических и органических анионов в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Для синтеза монолитных материалов *in situ* использовали глицидилметакрилат (ГМА), диметиламинэтилметакрилат (ДМАЭМА), этиленгликольдиметакрилат (ЭДМА), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), триметиламин (ТМА) (“Sigma-Aldrich GmbH”, Германия), 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) (“Merck-Schuchard”, Германия), додеканол (Д) (“Реахим”, Россия), циклогексанол (Ц) (“Sigma-Aldrich GmbH”, Германия). Сведения о количественном составе реакционной смеси представлены в табл. 1. Химическая структура полученных сополимеров показана на рис. 1.

С целью удаления непрореагировавшей части мономеров и реакционно-инертных порогенов использовали ацетонитрил (АН) (“Sigma-Aldrich GmbH”, Германия). Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали следующие реактивы: карбонат натрия (“ч.д.а.”), гидрокарбонат натрия (“ч.д.а.”), сульфат калия (“ч.д.а.”), нитрат калия (“ч.д.а.”), хлорид лития (“ч.д.а.”), фторид калия (“х.ч.”), дигидрофосфат натрия (“ч.д.а.”), бромид калия (“ч.д.а.”), бромат калия (“ч.д.а.”), формиат натрия (“ч.д.а.”), ацетат натрия (“ч.д.а.”) (все “Химмед” и “Лабтех”, Россия), нитрит натрия (“х.ч.”) (“Merck”, Германия).

Исходные растворы солей с концентрацией 10 ммоль/л готовили растворением их точных навесок. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных. Элюенты готовили из 200 ммоль/л растворов карбоната натрия и гидрокарбоната натрия. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную воду. Объем вводимой пробы 50 мкл.

Аппаратура

Монолиты получали непосредственно в стеклянных колонках размером 3×150 мм. Для хроматографирования стеклянные колонки помещали в металлический кожух из нержавеющей стали. Термостатирование об-

Т а б л и ц а 1

Параметры, варьируемые на стадии приготовления монолита

Монолит	Состав реакционной смеси, об.%					Ионная емкость, мкэкв/г
	ГЕМА	ЭДМА	ДМАЭМА	Д	Ц	
1	10,0	26,7	3,3	50,0	10,0	102±9
2	10,7	26,7	2,7	50,0	10,0	80±7
3	11,3	26,7	2,0	50,0	10,0	62±5
4	11,7	26,7	1,7	50,0	10,0	48±5
5	12,3	26,7	1,0	50,0	10,0	31±4
6	12,7	26,7	0,7	50,0	10,0	20±3
7	13,0	26,7	0,3	50,0	10,0	12±3
8	14,0*	26,0	–	50,0	10,0	–

Примечание: * - ГМА – глицидилметакрилат; ГЕМА - 2-гидроксиэтилметакрилат; ЭДМА – этиленгликольдиметакрилат; Ц – циклогексанол; Д – додеканол; инициатор свободно-радикальной полимеризации 2,2-азо-бис-изобутиронитрил концентрации 1 мас.% от смеси мономеров; полимеризация при 60°C в течение 22 ч

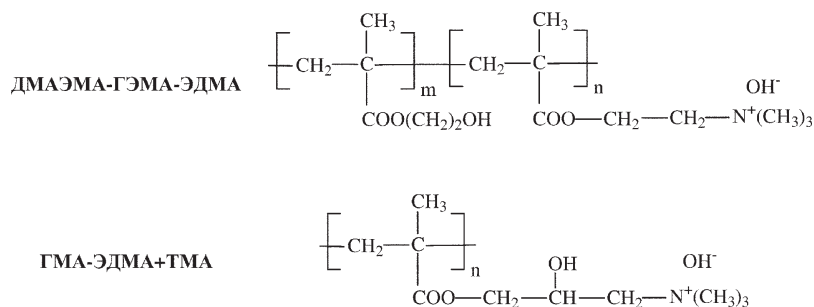


Рис. 1. Химическая структура монолитных сорбентов

разцов осуществляли в термостате “*Memmert WBU-45*” (Германия). Промывание колонок проводили с помощью хроматографического насоса “*Shimadzu LC 6A*” (“*Shimadzu Corp*”, Kyoto, Япония). Морфологическую структуру полученных образцов сухого монолита исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (“*JSM-6700F*”, Япония). Хроматографические свойства монолитных сорбентов изучали при помощи хроматографической системы “*Стайер*” (“*Аквилон*”, Россия) с кондуктометрическим детектором и мембранным подавителем фонового сигнала.

Получение макропористого монолитного сорбента

Инициатор свободно-радикальной полимеризации “АИБН” в концентрации 1 мас.% от смеси мономеров помещали в колбу, добавляли мономеры, тщательно перемешивали до полного растворения инициатора. Далее последовательно добавляли в реакционную смесь порогины. Для того чтобы удалить кислород, ингибирующий процесс протекания полимеризации, через смесь в течение 15 мин непрерывно пропускали ток азота. Колонки заполняли полимерной смесью и закрывали с обеих сторон. Далее полученные образцы монолитов термостатировали при 60°C в течение 22 ч.

Для удаления непрореагировавших остатков реакционной смеси и порогинов монолит промывали при помощи хроматографического насоса ацетонитрилом, непрерывно пропуская растворитель. Скорость подачи растворителя постепенно увеличивали от 10 мкл/мин до 1 мл/мин. Этим добивались уменьшения давления при достаточно высокой скорости подачи растворителя.

Модифицирование сорбента

За основу была взята методика аминирования монолитов, разработанная в [10]. Условия модифицирования монолитного сорбента водным раствором триметиламина различной концентрации в щелочной

среде представлены в табл. 2. Через колонку при скорости 0,3 мл/мин пропускали раствор модификатора в течение часа, далее закрывали с обеих сторон и термостатировали. После завершения реакции через колонку пропускали 10-кратный объем ацетонитрила, тем самым вымывая непрореагировавший модификатор. Скорость подачи растворителя постепенно увеличивали от 10 мкл/мин до 1 мл/мин.

Определение емкости анионообменников

Ионообменную емкость сорбентов определяли путем перевода их в SO_4^{2-} -форму в динамическом режиме. После полного перевода сорбентов из OH^- -формы в сульфатную раствором K_2SO_4 с концентрацией 20 мМ колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка SO_4^{2-} -ионов из системы. Ионы SO_4^{2-} , которые удерживались на сорбенте по ионообменному механизму, вымывали 2 мМ раствором Na_2CO_3 . Элюат собирали в мерную колбу (100 мл) и методом градуировочного графика определяли в нем концентрацию SO_4^{2-} -ионов. Время, необходимое для полного перевода сорбента из OH^- -формы в SO_4^{2-} -форму или из SO_4^{2-} -формы в CO_3^{2-} -форму, определяли по резкому изменению электропроводности.

Таким образом, в элюате определяли количество ммоль иона SO_4^{2-} , необходимого для перевода сорбента из OH^- - в SO_4^{2-} -форму. Удвоенное значение концентрации SO_4^{2-} -иона в элюате равно полной обменной емкости сорбента. Разделив это значение на массу сухого сорбента, можно получить удельную обменную емкость. Результаты представлены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе была сделана попытка в точности следовать методике синтеза монолитных материалов, разработанной в [7]. Однако по причине использования более широкого круга мономеров на ста-

дии синтеза и иной геометрии колонок данная методика была модифицирована по ряду параметров.

Установлено, что наилучшими гидродинамическими характеристиками обладают монолиты с соотношением порогенов 1:5 в смеси циклогексанол–додеканол. Зависимость давления от скорости течения подвижной фазы для некоторых изученных полиалкилметакрилатных монолитов приведена на рис. 2. Все полученные монолитные сорбенты имеют высокую механическую и химическую прочность. Жесткая макропористая структура сорбента позволяет проводить хроматографические эксперименты при давлении в потоке подвижной фазы до 200 бар. Химическая устойчивость неподвижной фазы была подтверждена пропусканием через колонку различных органических растворителей, неорганических и органических кислот, буферных растворов и других элюентов с рН в интервале 2–12. По данным сканирующей электронной микроскопии и хроматографии разрушения структуры матрицы при этом не происходило.

Рассчитанные значения ионообменной емкости (в мэкв SO_4^{2-} -групп на 1 г сухого сорбента) представлены в табл. 1 для монолитного анионообменника на основе тройного сополимера и в табл. 2 для монолита **8**, модифицированного триметиламином. Установлено, что при прямом получении методом радикальной термической полимеризации анионообменника на основе тройного сополимера, содержащего аминогруппы, хроматографические параметры существенно не изменяются в течение 14 дней. При модифицировании готовых полиалкилметакрилатных монолитных матриц с использованием триметиламина в качестве аминирующего реагента хроматографические параметры (в

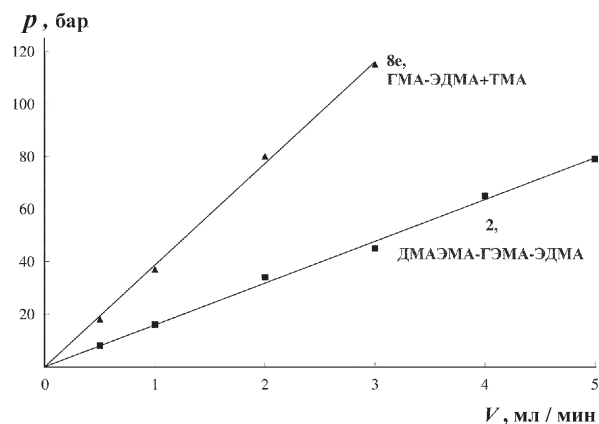


Рис. 2. Зависимость давления (p , бар) от скорости потока (V , мл/мин) для монолитной колонки 3×150 мм, стекло. ПФ АН– H_2O (1:1). Монолитные колонки 2 ДМАЭМА–ГЭМА–ЭДМА, 8e ГМА–ЭДМА+ТМА

первую очередь времена удерживания компонентов и эффективность разделения) существенно не изменяются лишь в течение 5 дней работы, что может быть объяснено частичным вымыванием аминогрупп с поверхности монолитного сорбента.

При изучении ионохроматографических свойств монолитных сорбентов на примере разделения модельных смесей анионов использовали хроматографическую систему с кондуктометрическим детектором и мембранным подавителем фонового сигнала элюента (что позволяет применять подвижные фазы с высоким значением молярной концентрации). Шкалы относительного удерживания неорганических анионов на некоторых изученных монолитных сорбентах приведены на рис. 3.

Следует отметить, что на полученных сорбентах порядок выхода анионов отличается от традиционно-

Т а б л и ц а 2

Основные параметры аминирования ГМА-ЭДМА монолита

Монолит	Концентрация триметиламина, об. %	рН водного раствора	Температура, °С	Время синтеза, ч	Ионная емкость, мкэкв/г
8a	1	10,5	40	24	18±3
8b	1	10,5	60	16	80±7
8c	1	12,0	60	16	113±15
8d	5	10,5	40	24	96±9
8e	5	10,5	60	16	417±21
8f	5	12,0	60	16	520±28

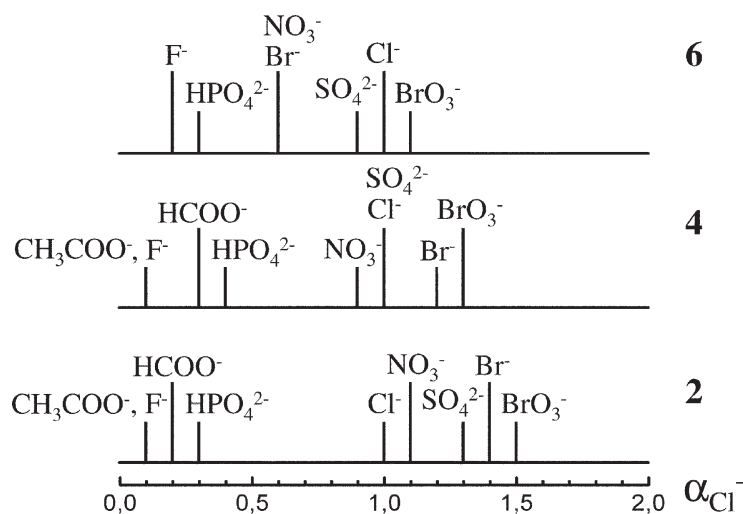


Рис. 3. Шкалы селективности некоторых полученных полиалкилметакрилатных монолитных сорбентов; монолит 2: анионообменник ДМАЭМА–ГЭМА–ЭДМА, ионная емкость 0,08 мэкв/г; монолит 4: анионообменник ДМАЭМА–ГЭМА–ЭДМА, ионная емкость 0,05 мэкв/г; монолит 6: анионообменник ДМАЭМА–ГЭМА–ЭДМА, ионная емкость 0,02 мэкв/г; α_{Cl^-} = фактор селективности относительно хлорид-иона. Элюент 8 мМ Na₂CO₃ + 8 мМ NaHCO₃

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты емкости определяемых анионов и эффективность изученных монолитных сорбентов (условия хроматографирования см. рис. 4)

Анион	Монолит 2		Монолит 4		Монолит 6		Монолит 8d		Монолит 8e	
	<i>k'</i>	<i>N</i> , Тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , Тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , Тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , Тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , Тт/м
F ⁻	0,92	4200	0,46	2700	0,47	2000	0,42	2800	0,96	4000
Cl ⁻	15,38	5500	6,39	3700	2,61	3200	3,441	3200	25,41	4800
HPO ₄ ²⁻	4,27	2200	2,62	2000	0,82	1700	0,67	2400	5,98	1500
BrO ₃ ⁻	1,88	2000	2,62	2100	1,48	1800	–	–	–	–
Br ⁻	22,46	2400	8,60	3000	2,92	3100	3,02	2000	30,55	2300
SO ₄ ²⁻	21,42	3700	7,42	3000	1,51	2900	1,45	2000	49,75	2500
NO ₃ ⁻	19,71	3000	6,58	2400	2,26	2600	2,67	1900	61,94	2400
NO ₂ ⁻	17,65	3100	5,69	2100	1,64	2100	1,56	1800	53,35	2200
HCOO ⁻	3,53	4600	1,88	3000	–	–	0,54	2800	5,09	4500
CH ₃ COO ⁻	1,84	5000	0,87	3600	–	–	0,42	2900	2,02	4700

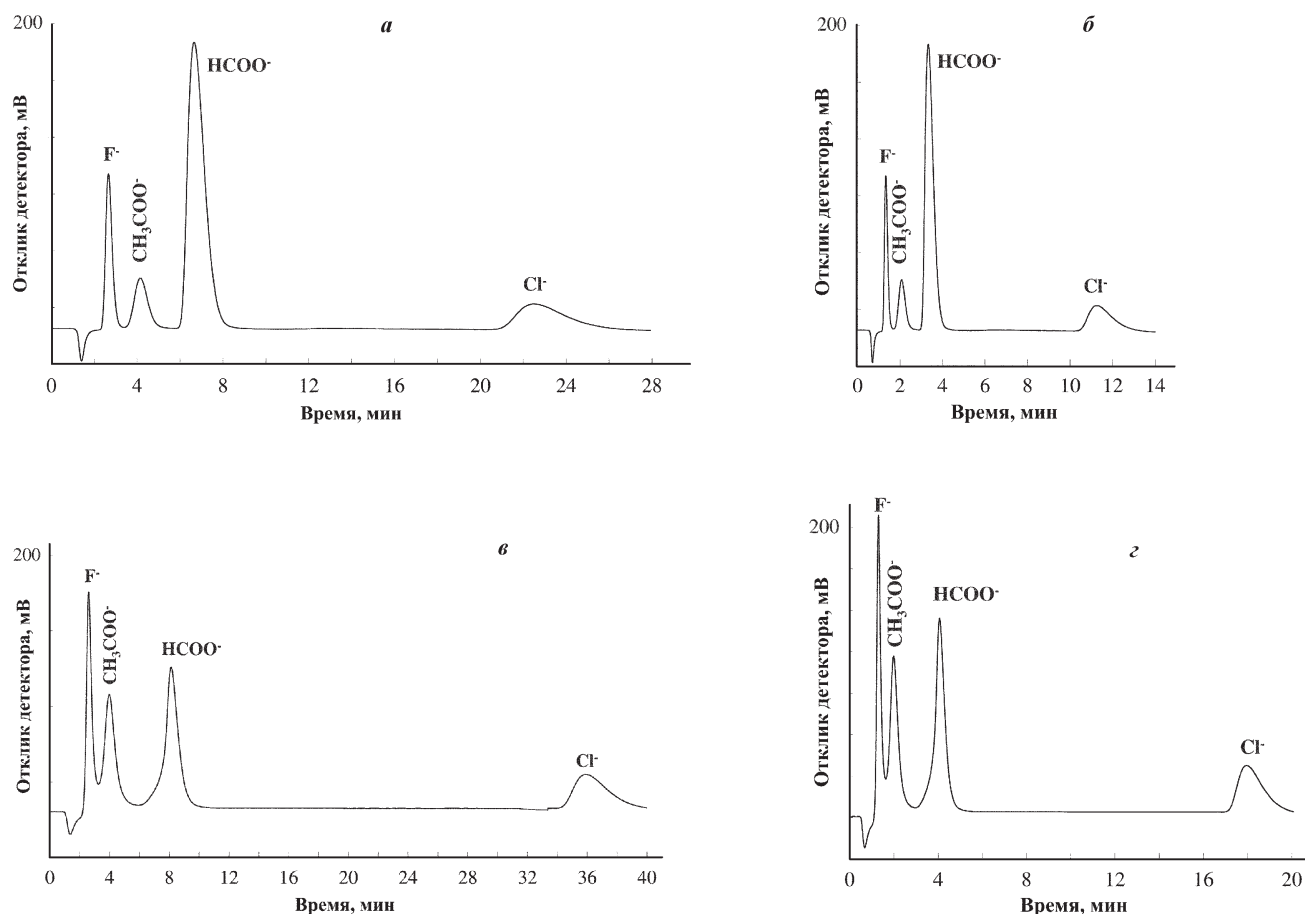


Рис. 4. Хроматограммы модельных смесей анионов (все 0,5 мМ); *a* – монолит **2** (элюент 8 мМ Na₂CO₃ + 8 мМ NaHCO₃; скорость подачи подвижной фазы 1 мл/мин, *p* = 9 бар); *б* – монолит **2** (элюент 8 мМ Na₂CO₃ + 8 мМ NaHCO₃; скорость подачи подвижной фазы 2 мл/мин, *p* = 18 бар); *в* – монолит **8e** (элюент 1,7 мМ Na₂CO₃ + 1,8 мМ NaHCO₃; скорость подачи подвижной фазы 1 мл/мин, *p* = 19 бар); *г* – монолит **8e** (элюент 1,7 мМ Na₂CO₃ + 1,8 мМ NaHCO₃; скорость подачи подвижной фазы 2 мл/мин, *p* = 40 бар)

го и зависит не только от заряда и размера гидратированного иона. По-видимому, это объясняется специфическим взаимодействием ионов с монолитной матрицей сорбента.

Типичные хроматограммы на некоторых монолитных сорбентах, полученные при разных скоростях элюирования, представлены на рис. 4. Они демонстрируют характерные для монолитных стационарных фаз симметричность пиков и независимость эффективности от скорости потока подвижной фазы. Коэффициенты емкости определяемых неорганических анионов, а также эффективность полученных колонок приведены в табл. 3. Для всех колонок характерна

наибольшая эффективность по хлорид-иону. Наивысшая эффективность (5500 Гг/м) достигнута на колонке с монолитным сорбентом **2**.

Таким образом, получены новые полиалкилметакрилатные монолитные сорбенты с хорошей селективностью и эффективностью, а также высокими гидродинамическими характеристиками. Показано, что структура монолитного сорбента и введение аминогруппы непосредственно в полимерную смесь влияют на хроматографические параметры полученных сорбентов. Варьирование структуры монолита дает возможность простого синтеза анионообменников с различной селективностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00975-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tennikova T.B., Belenkii B.G., Svec F. // J. Liq. Chromatogr. 1990. **13**. P. 63.
2. Svec F., Tennikova T.B., Deyl Z. (Eds.) Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications. Amsterdam, 2003. **67**. P. 778.

3. Jungbauer A. // J. Chromatogr. A. 2005. **1065**. P. 3.
4. Smith N.V., Jiang Z. // J. Chromatogr. A. 2008. **1184**. P. 416.
5. Vlach E.G., Tennikova T.B. // J. Sep. Sci. 2007. **30**. P. 2801.
6. Roordain C., Barron L., Nesterenko E., Nesterenko P., Paull B. // J. Chromatogr. A. 2006. **1109**. P. 111.
7. Zakaria P., Hutchinson J.P., Avdalovic N., Liu Y., Haddad P.R. // Anal. Chem. 2005. **77**. P. 417.
8. Suzuki A., Lim L.W., Hiroi T., Takeuchi T. // Talanta. 2006. **70**. P. 190.
9. Матусова С.М., Пирогов А.В., Тенникова Т.Б., Шпигун О.А. // ЖПХ. 2007. **80**. С. 652.
10. Svec F., Früchet J.M.J. // Biotech. Bioeng. 1995. **48**. P. 476.

Поступила в редакцию 30.06.08

POLYALKYL METHACRYLATE MONOLITHIC COLUMNS FOR ION CHROMATOGRAPHY

S.M. Matusova, I.A. Diachkov, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

The polyalkyl methacrylate monolithic anion-exchangers with cross-linking degree 26% and ion capacity in range 0,01-0,52 meqv/g were obtained. The dimethylaminoethyl methacrylate and the trimethylamine as the amination agents were used. The influence of modification conditions and composition of polymeric mixture was studied. The procedure of direct obtaining of anion-exchange monolithic sorbent based on ternary amino-copolymer by using thermo-initiated free-radical polymerization and the procedure of amination of polyalkyl methacrylate support were compared. The selectivity and the efficiency of separation of anions using prepared anion-exchangers were studied by ion chromatography with conductometer detector.

Key words: *monolithic sorbents, anion-exchange chromatography, polyalkyl methacrylate.*

Сведения об авторах: Матусова Софья Михайловна – аспирант химического факультета МГУ (sonichka_2001@mail.ru); Дьячков Иван Александрович – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (ivan_d99@mail.ru); Пирогов Андрей Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (pirogov@analyt.chem.msu.ru); Шпигун Олег Алексеевич – профессор химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН, докт. хим. наук (shpigun@analyt.chem.msu.ru).