

УДК 543.544.6:543.721

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СОРБЕНТОВ

Е.В. Иванайнен, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

*(кафедра аналитической химии; e-mail: iva9nen@yandex.ru)*

Исследованы факторы, влияющие на эксплуатационную стабильность полиэлектролитных сорбентов. Установлено, что снижение времени удерживания аналитов в процессе эксплуатации не связано с десорбцией полимера-модификатора. Показано влияние диссоциации силанольных групп силикагеля на дополнительное удерживание ионена на поверхности сорбента. Установлено, что ухудшение эффективности полиэлектролитного сорбента зависит от сорбции тяжелых металлов и микробной контаминации сорбента. Изучено влияние органической добавки на хроматографическое поведение ряда неорганических анионов. Подобраны условия эксплуатации хроматографических колонок на основе полиэлектролитных сорбентов, позволяющие сохранить первоначальные характеристики в течение 1,5 мес и более.

**Ключевые слова:** *полиэлектролитные сорбенты, ионная хроматография, определение анионов.*

В основе получения полиэлектролитных анионообменников лежит образование полиэлектролитного комплекса на поверхности матрицы при взаимодействии водорастворимых поликатионов с материалами, содержащими на поверхности отрицательно заряженные группы. При этом на поверхности сорбента происходит электростатическое закрепление функциональных групп, а анионообменная емкость обеспечивается некомпенсированными зарядами. Такой подход к синтезу сорбентов дает возможность, изменяя лишь структуру функциональных групп в полиэлектролитном комплексе, управлять селективностью в широких пределах [1–3].

Наиболее подходящей матрицей для получения таких сорбентов может служить силикагель с привитыми сульфогруппами. Преимущество его использования состоит в том, что химически привитые сульфогруппы устойчивы и имеют равномерное распределение по поверхности зерна сорбента. В этом случае синтез полиэлектролитного сорбента осуществляется предельно просто и заключается в перемешивании суспензии силикагеля в растворе полимера-модификатора. Относительно узкий диапазон значений pH, в котором силикагель химически устойчив, предопределяет использование одноколоночного варианта ионной хроматографии при работе с данными сорбентами.

Основным недостатком полиэлектролитных анионообменников является их нестабильность в процессе эксплуатации. Это выражается, с одной стороны, в изменении времени удерживания определяемых анио-

нов, а с другой – в потере селективности и эффективности разделения. По литературным данным, уменьшение времени удерживания анионов может быть связано либо с десорбцией модификатора с поверхности матрицы [4], либо с изменением конформации полимера-модификатора в процессе эксплуатации, приводящим к потере емкости сорбента [5]. Ухудшение эффективности и селективности разделения может быть вызвано неоптимальными условиями эксплуатации, из которых важную роль играют значение pH, а также состав и чистота подвижной фазы. Так, применяемые в одноколоночном варианте ионной хроматографии растворы органических кислот, в частности фталевой, представляют собой благоприятную среду для развития микроорганизмов, вследствие чего может происходить постепенное зарастание колонки, сопровождающееся снижением эффективности разделения. Наличие тяжелых металлов в элюенте и пробах также может отравлять колонку, снижая ее эксплуатационные свойства.

Цель нашей работы – изучение влияния различных факторов на хроматографические характеристики, а также подбор оптимальных условий синтеза и эксплуатации полиэлектролитных сорбентов.

### Экспериментальная часть

Для приготовления полиэлектролитных анионообменников в качестве матриц использовали следующие сорбенты: Nucleosil 100-10SA (10мкм) – сульфированный силикагель (“Machery-Nagel”, Германия); Luna

10u SCX 100A (10 мкм) – сульфированный силикагель (“*Machery-Nagel*”, Германия); Silasorb 600 (10 мкм) – нормально-фазовый силикагель (“*Lachema*”, Чехия).

Модификаторами в нашей работе служили 3,6-ионен (“*Sigma*”, США), без дополнительной сушки и очистки, а также 3,4-ионен, синтезированный по общей схеме получения алифатических ионенов [1, 2]. Для модифицирования водные растворы полимеров добавляли к суспензии катионообменника в эквимольном по отношению к его емкости соотношении. Смесь перемешивали в ультразвуковой ванне при температуре 70°C в течение 10 мин, после чего набивали в колонку (100×4,0 мм) суспензионным способом под давлением 150–200 бар.

В качестве подвижной фазы использовали водные и водно-органические (метанол, ацетонитрил) растворы гидрофталата, сульфосалициловой и бензойной кислот.

Работу выполняли на жидкостных хроматографах “*Стайер*” фирмы “*Аквилон*”, имеющем спектрофотометрический детектор “*UW 104*” с перестраиваемой длиной волны в УФ и в видимой области спектра и “*Shimadzu*” модели LC-10AD, укомплектованном спектрофотометрическим детектором “*SPD-10A*”.

Модельная тестовая смесь для исследования хроматографических свойств модифицированных сульфосиликагелей представляет собой смесь семи неорганических анионов (хлорид, нитрат, тетрафторборат, иодид, тиоцианат, перхлорат и сульфат), содержащую как обычные, так и гидрофобные анионы, что позволяет наиболее полно охарактеризовать свойства получаемых анионообменников.

### Результаты и обсуждение

Цель эксперимента заключалась в оценке влияния на стабильность хроматографических характеристик следующих факторов: десорбции полимера-модификатора, участия силанольных групп матрицы сорбента в удерживании ионена, pH подвижной фазы, сорбции тяжелых металлов, микробной контаминации.

На полиэлектролитных сорбентах, полученных с использованием сульфированных силикагелей, проблема снижения времени удерживания анионов в процессе эксплуатации возникает, как правило, при нейтральных и щелочных значениях pH элюентов. Возможно, что при таких значениях pH происходит частичное смывание ионена, а как следствие, десорбция анионообменных групп с поверхности сорбента. В результате этого процесса должно уменьшаться количество

положительно заряженных атомов азота, а следовательно, и процентное содержание азота в ионообменнике в целом. Для оценки справедливости этого предположения мы провели следующий эксперимент: синтезировали по два идентичных полиэлектролитных анионообменника на основе катионообменников Nucleosil 100-10SA и Luna 10u SCX 100A. Через контрольные колонки пропустили по 0,2 л 0,4 мМ гидрофталата (pH 7,0), а через испытуемые – 15 л того же элюента. При этом время удерживания анионов в случае испытуемых колонок по сравнению с контрольными снижалось, что особенно заметно для двухзарядного иона сульфата (20–30% в зависимости от матрицы анионообменника). Методом пиролизной хроматографии определили общее количество азота в составе сорбентов из контрольных и испытуемых колонок после пропускания 15 л элюента (табл. 1). Как видно из данных, приведенных в табл. 1, количество азота в составе анионообменников в процессе работы остается постоянным, что свидетельствует об отсутствии десорбции ионогенных групп.

Некоторую потерю анионообменной емкости в процессе работы можно объяснить дополнительным взаимодействием ионена с матрицей. Поверхность силикагеля всегда содержит существенное количество силанольных групп, обладающих слабокислыми свойствами. При модифицировании суспензия силикагеля в растворе полимера имеет значение pH, приблизительно равное 7, тогда как для Si–ОН  $pK_a = 6–7$ . Следовательно, часть ионена может дополнительно удерживаться на поверхности за счет взаимодействия с диссоциированными силанольными группами.

Для подтверждения участия силанольных групп в удерживании ионена мы провели эксперимент с моди-

Таблица 1

Результаты анализа сорбентов методом пиролизной хроматографии

Сорбент на основе	Содержание азота, %	
	пропущено 0,2 л элюента	пропущено ~15 л элюента
Luna 10u SCX 100A	0,49±0,04	0,54±0,04
Nucleosil 100-10SA	0,58±0,04	0,62±0,04

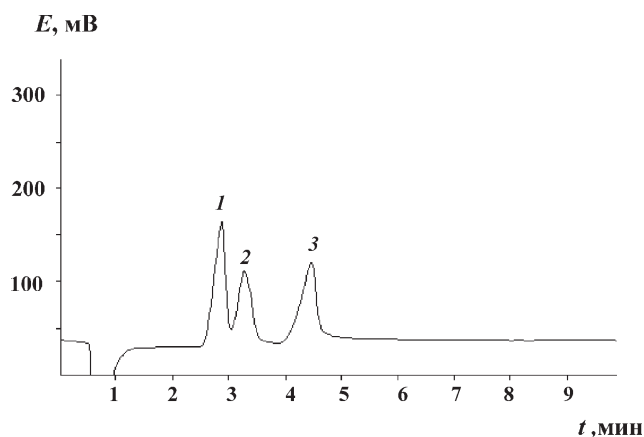


Рис. 1. Хроматограмма смеси неорганических анионов. Колонка:  $100 \times 4,0$  мм; элюент: 0,4 мМ гидрофталат калия (рН 7,0),  $F = 1,5$  мл/мин; сорбент: Silasorb 600-3,6-ионен; косвенное УФ-детектирование при 254 нм. Пики: 1 – хлорид, нитрат, тетрафторборат, 2 – иодид, тиоцианат, перхлорат, 3 – сульфат

фицированием несульфированного силикагеля. В качестве матрицы использовали нормально-фазовый Silasorb 600. Количество ионена взяли такое же, как для модифицирования сульфированных силикагелей. Полученный сорбент обладал существенной анионообменной емкостью (0,040 мг-экв/г) при невысокой селективности разделения (рис. 1).

Для дальнейшей оценки устойчивости синтезированных полиэлектролитных сорбентов мы исследовали влияние высоких значений рН (7–9) на хроматографические свойства полиэлектролитного сорбента Nucleosil 100-10SA-3,4-ионен. В качестве элюента использовали гидрофталат калия. Во всем исследуемом диапазоне рН фталевая кислота находится в полностью диссоциированной форме ( $A^{2-}$ ), поэтому изменение рН не должно влиять на ее элюирующую силу.

Как видно из рис. 2, удерживание анионов ослабляется с ростом значения рН. Причем при рН элюента  $< 8,0$  время удерживания воспроизводимо, а при рН  $\geq 8,5$  происходит постепенное снижение времени удерживания (добиться их стабилизации не удалось). Одновременно ухудшаются такие показатели, как эффективность разделения и разрешение хроматографических пиков. Если значение рН уменьшить (7,0), время удерживания анионов и другие хроматографические параметры восстанавливаются. По-видимому, данный эффект можно объяснить возникновением дополнительных взаимодействий модификатора с силанольными группами матрицы, усиливающих с увеличением степени диссоциации последних, что приводит к падению анионообменной емкости полиэлектролитного сорбента.

Таким образом, для более стабильной работы полиэлектролитного сорбента следует использовать кислые элюенты или, по крайней мере, не выходить за рамки нейтрального значения рН. Кроме того, проведенный нами эксперимент свидетельствует о том, что при модифицировании силикагеля возможна сорбция дополнительного количества ионена, обеспечивающая более плотное покрытие зерна сорбента и получение более высокой анионообменной емкости.

При эксплуатации полиэлектролитных сорбентов возникает проблема потери эффективности, обычно сопровождающаяся ростом давления в системе и потемнением верхнего слоя сорбента. На рис. 3 приведены хроматограммы модельной смеси анионов, полученные на одной и той же колонке в первый день эксплуатации и через три месяца. Как видно из хроматограмм, со временем происходит заметная потеря эффективности и селективности.

Возможно, подобные изменения вызваны сорбцией тяжелых металлов, содержащихся в следовых количествах в элюенте и анализируемых пробах. Для проверки этого предположения проанализировали ряд образцов сорбента, взятых из разных частей колонок, отработавших 1 и 1,5 мес. Анализ образцов проводили методом атомной абсорбции после кислотной минерализации. Полученные результаты приведены в табл. 2, где показано, что в сорбенте, эксплуатировавшемся 1 и 1,5 мес, по сравнению со свежеприготовленным существенно увеличилось содержание железа, цинка и меди, причем это увеличение коррелирует со сроком эксплуатации колонки, а наиболее значительное увеличение приходится на верхний слой сорбента. Для устранения вышеозначенной проблемы следует применять предколонку, а также обязательно

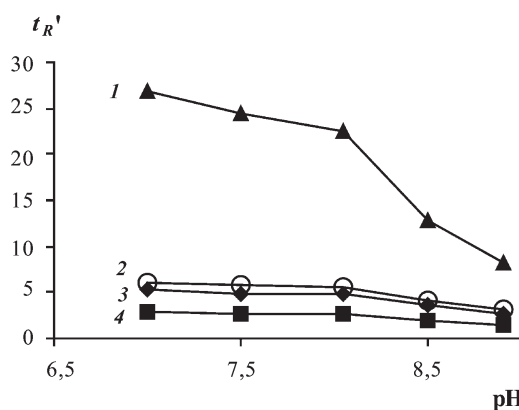


Рис. 2. Зависимость исправленного времени удерживания ряда неорганических анионов от рН элюента: 1 – сульфат; 2 – перхлорат; 3 – тиоцианат; 4 – хлорид

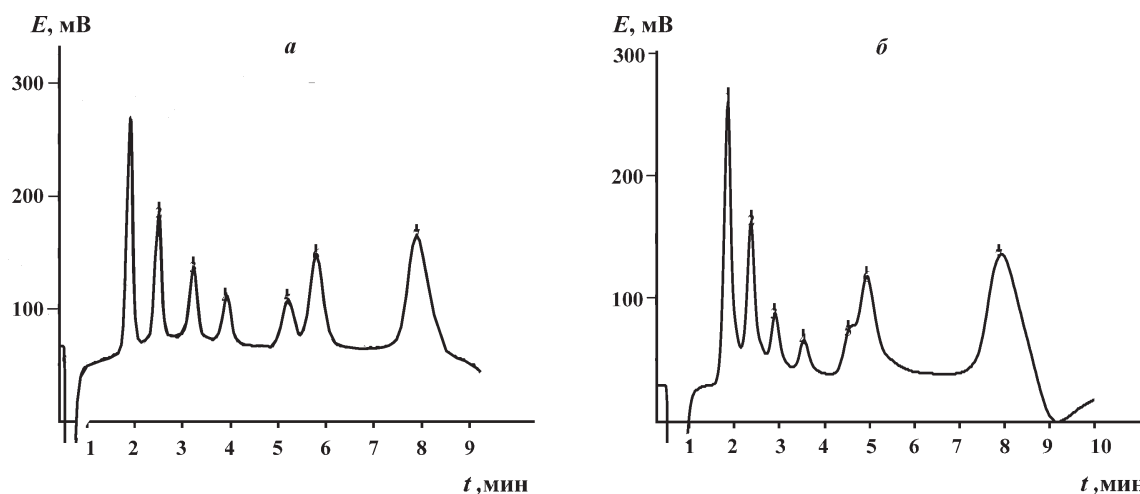


Рис. 3. Хроматограммы смеси неорганических анионов: *a* – новая колонка; *б* – через 3 мес работы. Колонка: 100×4,0 мм; элюент: 0,4 мМ гидрофталат калия (рН 7,0),  $F = 1,5$  мл/мин; сорбент: Nucleosil 100-10SA-3,6-ионен; косвенное УФ-детектирование при 254 нм

использовать для приготовления элюентов деионизованную воду. Снижение эффективности полиэлектролитного сорбента может происходить также в результате микробной контаминации, возникающей вследствие использования растворов органических кислот в качестве элюентов. Для проверки возможности микробного заражения мы провели микробиологическое исследование верхних слоев сорбентов, показавшее наличие микроорганизмов в изучаемых образцах.

Один из способов борьбы с микробным загрязнением заключается в добавке органического компонента в подвижную фазу. В этой связи мы изучили влияние добавки метанола и ацетонитрила на устойчивость

сорбентов к микробному заражению и на хроматографическое поведение ряда неорганических анионов.

Результаты исследования показали, что влияние метанола и ацетонитрила на хроматографическое поведение анионов сходно: с ростом концентрации модификатора удерживание однозарядных анионов независимо от гидрофобности изменяется незначительно, сначала в сторону увеличения, а затем в сторону уменьшения, при этом удерживание двухзарядных анионов существенно возрастает (см. рис. 3).

Вероятно, подобное поведение связано с изменением активности ионов из-за более низкой диэлектрической проницаемости органической добавки, кроме того, возможно влияние растворителя на диссоциацию

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа образцов полиэлектролитного сорбента методом атомной абсорбции

Nucleosil SA+3,6-ионен		Сu, $10^{-3}$ мг/г	Zn, $10^{-3}$ мг/г	Fe, $10^{-3}$ мг/г
Сорбент до работы		0,010±0,002	0,018±0,004	0,08±0,02
Сорбент после 1 мес работы	проба сорбента из центральной части колонки	0,011±0,002	0,021±0,004	0,08±0,02
	проба сорбента из верхней части колонки	0,018±0,004	0,042±0,008	0,18±0,04
Сорбент после 1,5 мес работы	проба сорбента из центральной части колонки	0,030±0,006	0,080±0,016	0,25±0,05
	проба сорбента из верхней части колонки	0,040±0,008	0,088±0,016	0,34±0,07

Таблица 3

Влияние органической добавки в подвижную фазу на стабильность эксплуатации колонки (ПФ: гидрофталат калия 2 мМ, рН 4,5)

Хроматографические параметры		Новая колонка	Колонка через 1,5 мес работы без органической добавки в ПФ	Колонка через 1,5 мес работы с органической добавкой в ПФ
Эффективность хроматографического пика $N$ , ТТ/м	$\text{Cl}^-$	9240	9210	9160
	$\text{NO}_3^-$	11190	8380	11580
	$\text{SCN}^-$	13210	11010	15360
	$\text{SO}_4^{2-}$	11190	8820	10780
Коэффициент асимметрии хроматографического пика $A_s$	$\text{Cl}^-$	0,91	1,29	0,91
	$\text{NO}_3^-$	0,92	1,33	1,02
	$\text{SCN}^-$	1,19	1,48	1,16
	$\text{SO}_4^{2-}$	1,24	1,55	1,14
Время удерживания $t_R$ , мин	$\text{Cl}^-$	2,34	2,26	2,34
	$\text{NO}_3^-$	2,92	2,88	2,90
	$\text{SCN}^-$	5,21	5,07	5,23
	$\text{SO}_4^{2-}$	10,52	9,66	10,45
Разрешение $R_s$	$\text{Cl}^-$	2,28	1,92	2,18
	$\text{NO}_3^-$	1,99	1,59	1,80
	$\text{SCN}^-$	2,45	2,19	2,20
	$\text{SO}_4^{2-}$	0,64	0,58	0,63

кислоты, входящей в состав подвижной фазы и как следствие на концентрацию элюирующего аниона.

Наряду с изменением селективности улучшаются эффективность разделения, достигающая максимального значения при добавлении 10% ацетонитрила в подвижную фазу (рис. 4), а также разрешение между пиками. Кроме того, введение даже небольшого (5–10%) количества органического модификатора позволяет предотвратить развитие микроорганизмов.

Однако при увеличении органической добавки свыше 20% (для метанола >30%) эти показатели снижаются. Вероятно, в данном случае сказывается увеличение вязкости подвижной фазы, приводящее к снижению эффективности, а также к росту давления в системе, что особенно заметно при использовании метанола.

Таким образом, оптимальная добавка органического компонента составляет 5–10% (рис. 5), она по-

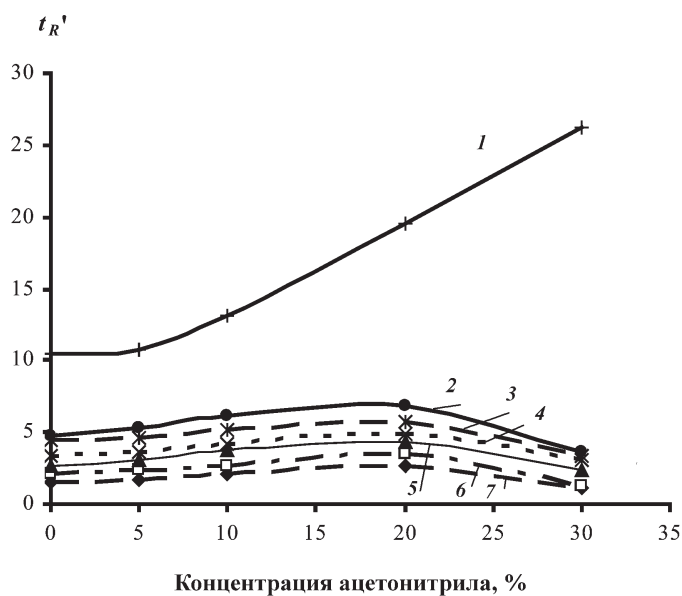


Рис. 4. Зависимость от содержания ацетонитрила в подвижной фазе (%) исправленного времени удерживания ряда неорганических анионов: 1 –  $\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{ClO}_4$ , 3 –  $\text{SCN}$ , 4 –  $\text{I}$ , 5 –  $\text{BF}_4$ , 6 –  $\text{NO}_3$ , 7 –  $\text{Cl}$  (2 мМ гидрофталат калия, pH 4,5)

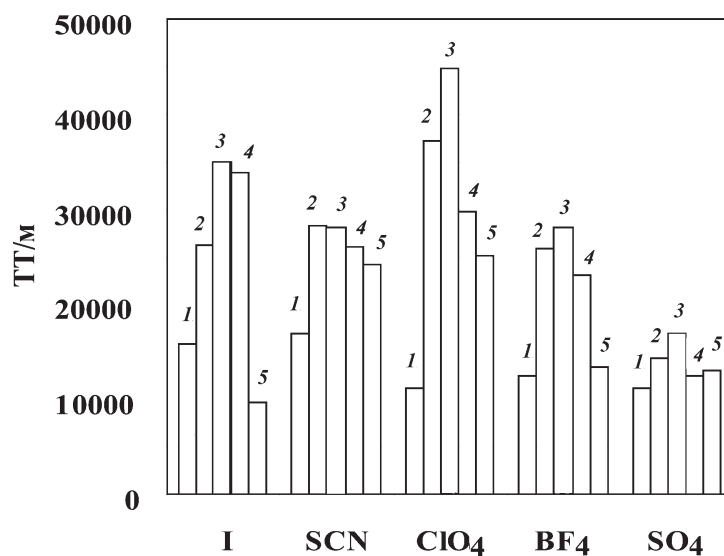


Рис. 5. Влияние содержания ацетонитрила в подвижной фазе (2 мМ гидрофталат калия, pH 4,5) на эффективность разделения некоторых неорганических анионов. Содержание ацетонитрила (%): 1 – без ацетонитрила, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30

звояет улучшить параметры разделения без заметного роста давления. Данные условия позволили сохранить первоначальные свойства колонки на протяжении 1,5 мес. (табл. 3).

Проведенные нами исследования позволили установить, что в процессе эксплуатации хроматографических колонок на основе полиэлектролитных сорбентов значительной десорбции полимера-модификатора

не происходит. Показано, что сорбция полимера-модификатора на поверхности сорбента частично может быть вызвана взаимодействием с силанольными группами. Установлено, что потеря эффективности и селективности разделения связана с сорбцией тяжелых металлов и микробной контаминацией. Для обеспечения наибольшего срока эксплуатации колонок желателен применение предколонок, а для приго-



товления элюента необходимо использовать только деионизованную воду. Оптимальным способом борьбы с микробной контаминацией, позволяющим заметно улучшить эффективность и селективность разделе-

ния, является добавка в подвижную фазу 5–10% ацетонитрила или метанола. Для получения воспроизводимых хроматографических характеристик значение рН используемого элюента не должно превышать 7.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pirogov A.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 1999. **850**. P. 53.
2. Пирогов А.В. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 1285.
3. Пирогов А.В. Дис. ... докт. хим. наук. М., 2007.
4. Крохин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2002. **57**. С. 1087.
5. Касьянова Т.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.

Поступила в редакцию 10.11.08

## OPTIMIZATION OF WORKING CONDITIONS FOR POLYELECTROLYTE SORBENTS

E.V. Ivanaynen, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

**Some factors affecting the working stability of polyelectrolyte sorbents were investigated. It was found that retention time decrease is not resulted from polymer-modifier desorbition. Influence of silanol group dissociation on additional ionene retention on the sorbent surface was shown. The interconnection between sorbent efficiency impairment, heavy metals absorbtion and microbial contamination was found. The effect of organic additives on chromatographic behaviour of some inorganic anions was studied. Optimum working conditions for polyelectrolyte sorbents were selected. They provided constant original sorbent properties more than for 1.5 month.**

**Key words:** *polyelectrolyte sorbents, ion chromatography, anion determination.*

**Сведения об авторах:** *Иванайнен Елена Викторовна* – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (iva9nep@yandex.ru); *Пирогов Андрей Владимирович* – вед. научн. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (pirogov@analyt.chem.msu.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН, докт. хим. наук (shpigun@analyt.chem.msu.ru).