

## НОВЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### Введение

Синтез сорбентов для ионной хроматографии всегда представлял собой сложную и актуальную задачу. Нами предложен относительно простой способ синтеза высокоэффективных анионообменников за счет образования прочных полиэлектролитных комплексов на поверхности сорбента. Предложенный способ дает возможность значительно расширить число функциональных групп, способных к ионному обмену, и синтезировать ионообменники с уникальной селективностью. В данной работе рассмотрены результаты применения некоторых водорастворимых полимеров в качестве модификаторов при синтезе сорбентов.

### Методика хроматографического эксперимента

Эксперименты проводили на ионных хроматографах 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 был 100 мкл. В качестве сорбентов использовали обращенно-фазовые силикагели «Silasorb-S» (5 мкм) и «Silasorb C<sub>18</sub>» (10 мкм) с общей площадью поверхности 300-600 м<sup>2</sup>/г и диаметром пор 7-10 нм (Lachema, Brno, Czech Republic).

### Синтез ионообменников

Синтез полиэлектролитных анионообменников может осуществляться по крайней мере *двумя способами*.

Первый из них включает последовательные стадии модификации обращенно-фазовых силикагелей водными растворами катионных ПАВ и полиоснований. На первом этапе синтеза происходит модификация гидрофобно-

---

\* © Пирогов А.В., Кузина О.В., Платонов М.М., Ильин М.М., Шпигун О.А., 1999

го силикагеля раствором ПАВ, в результате которой образуется слой отрицательно заряженных сульфогрупп на поверхности сорбента благодаря сильному гидрофобному взаимодействию углеводородных цепей обращенной фазы и гидрофобной части молекул ПАВ. Одним из наиболее перспективных ПАВ для этой цели является додецилбензолсульфоновая кислота [1, 2]. Второй стадией синтеза является покрытие поверхности полученного катионообменника водорастворимым полимером. Удерживание полимера на поверхности происходит из-за сильных электростатических взаимодействий положительно заряженных атомов азота в молекуле полимера и отрицательно заряженных сульфогрупп на поверхности силикагеля (образование полиэлектролитного комплекса). Избыточные положительные заряды и обеспечивают анионообменные свойства сорбента. Подробно синтез ионообменника по данной схеме описан в работе [3].

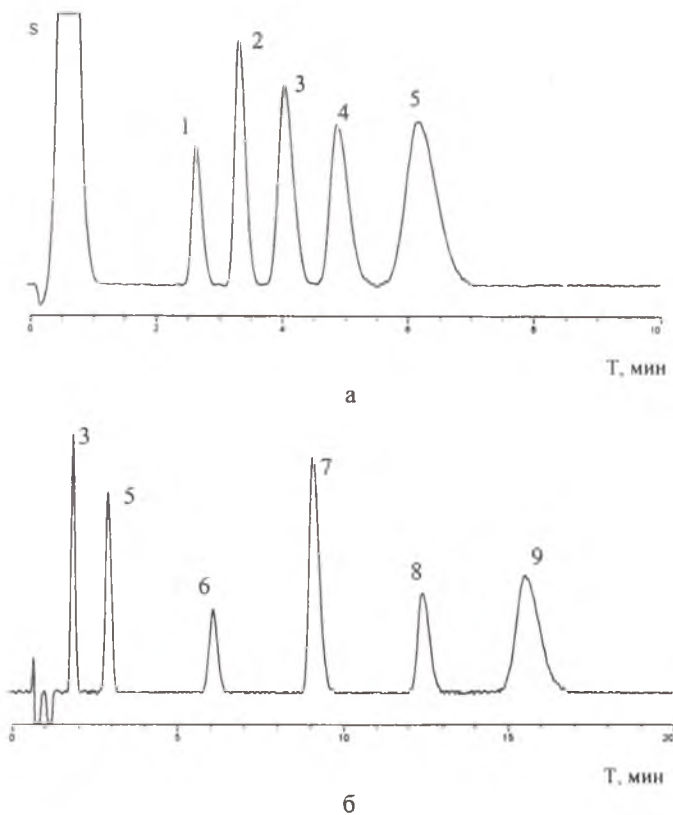
Второй способ предполагает использование силикагеля (или иного материала) с химически привитыми сульфогруппами. В результате отпадает необходимость использования ПАВ. Такие материалы можно непосредственно модифицировать водными растворами полимеров.

Селективность и эффективность полученных анионообменников практически не зависят от способа синтеза, а только от структуры использованного полимера. Сорбенты, синтезированные по второму способу, более стабильны при эксплуатации в условиях ионной хроматографии. Рассматриваемые в данной работе ионообменники на основе поливинилпиридина были приготовлены по первому способу, а на основе ионенов – по второму.

### Определение неорганических анионов

Для определения неорганических анионов мы использовали полиэлектролитные анионообменники на основе Silasorb-S и алифатических ионенов. Ионенами называются полимеры, содержащие положительно заряженные четвертичные атомы азота в основной цепи. Полученные анионообменники характеризуются довольно высокой селективностью и эффективностью (рис. 1). Для разделения смеси хлорида, нитрата, иодида, роданида, сульфата и перхлората использовали 0,3 мМ раствор фталата калия с pH 7,0. А для разделения иодата, ацетата, формиата, бромата, хлорида, нитрита, бромиды и нитрата – 2 мМ раствор бензоата аммония с pH 5,45. Шкалы селективности представлены на рис. 2. Следует отметить, что селективности сорбентов к сульфату, перхлорату, иодиду и роданиду значительно различаются. Можно выделить 3 группы ионообменников на основе ионенов. К первой группе относятся «гидрофильные» сорбенты на основе 2-4 и 3-4 ионенов. Эти полимеры характеризуются двумя короткими (менее чем 5 метилено-

вых групп) фрагментами алифатических цепей между атомами азота. Использование фталатного элюента приводит в этом случае к очень сильному удерживанию сульфата относительно других анионов. Гидрофобные анионы – иодид, роданид, перхлорат удерживаются на таких ионообменниках значительно слабее.



**Рис. 1. Хроматограмма смесей слабо- и сильноудерживаемых анионов:**  
**а** – сорбент: Silasorb S, модифицированный 4-6 ионеном; элюент 2 мМ бензоат аммония, pH 5,45; колонка 3×50 мм; скорость потока элюента 1 мл/мин;  
**б** – сорбент: Silasorb S, модифицированный 6-10 ионеном; элюент 0,3 мМ гидрофталат калия, pH 7,0; колонка 3×50 мм; скорость потока элюента 1 мл/мин; пики: 1-иодат, 2-формиат, 3-хлорид, 4-нитрит, 5-нитрат, 6-иодид, 7-сульфат, 8-роданид, 9-перхлорат

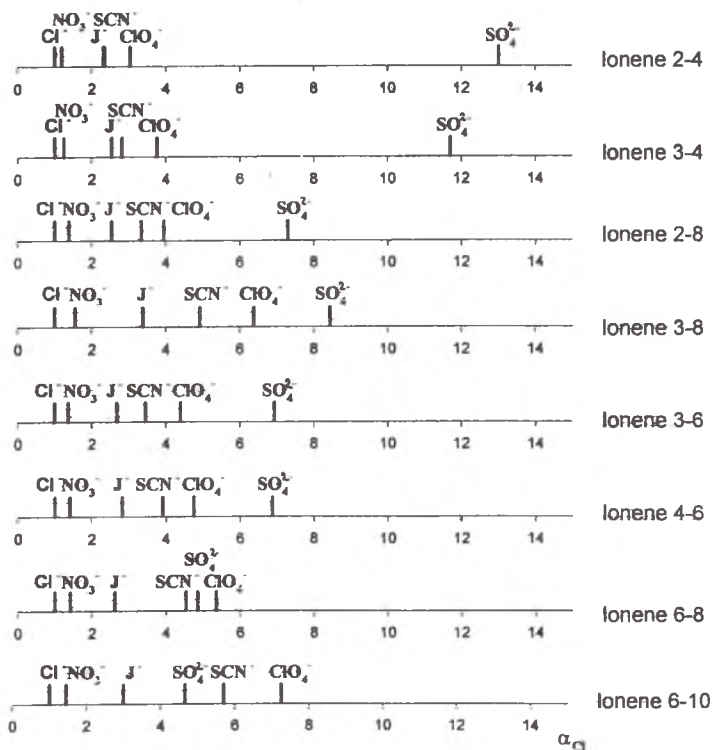


Рис. 2. Шкалы селективности синтезированных полиэлектролитных сорбентов на основе алифатических ионов

К третьей группе относятся сорбенты на основе 6-8 и 6-10 ионенов. Эти полимеры имеют длинные алифатические фрагменты между атомами азота, состоящие более чем из 6 метиленовых звеньев. Из-за их относительной гидрофобности, особенно сильно удерживаются роданид и перхлорат. С другой стороны, сульфат, в удерживание которого вносят вклад в основном электростатические взаимодействия, элюируется перед этими ионами.

Сорбенты на основе 3-6, 4-6, 2-8, 3-8 ионенов занимают промежуточное положение и образуют вторую группу. Для них характерна равномерная селективность к иодиду, роданиду, перхлорату и сульфату.

Следует отметить тот факт, что такое деление на «ионохроматографические группы» хорошо коррелирует со структурой ионенов. Так, например, по данным Разводовского и сотрудников [4], ионены с числом метиленовых групп менее 6 между атомами имеют почти фибриллярную структуру. 8-8 ионен имеет как фибриллярную, так и глобулярную структуру. В случае 6-10 ионена, глобулярная структура превалирует. Для 10-10 ионена найдена только глобулярная структура. Это доказывает, что есть определенное критическое расстояние между двумя положительно заряженными атомами азота, которое определяет структуру ионена. Возможно, этот фактор и определяет хроматографические свойства полиэлектролитных сорбентов на основе алифатических ионенов.

### **Определение анионных комплексов переходных металлов**

Одним способом, позволяющим из одной пробы определять простые неорганические анионы и катионы, является изменение заряда ионов металлов за счет комплексообразования. Образующие в этом случае анионные комплексы разделяются на анионообменной колонке вместе с обычными анионами. Лигандами в этом случае могут служить вещества, образующие термодинамически и кинетически устойчивые комплексы, например этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) или циклогександиаминтетрауксусная (ЦДТА) кислоты, благодаря чему комплексные анионы могут элюироваться с колонки подвижной фазой, не содержащей в своем составе используемых лигандов.

Silasorb C<sub>18</sub>, модифицированный додецилбензолсульфокислотой и поли-4-винилпиридином (Silasorb C<sub>18</sub>-ДБСК-ПЭВП), показал наилучшую селективность при определении анионных комплексов переходных металлов с ЭДТА.

Раствор гидрофталата калия может быть использован в качестве элюента для разделения неорганических анионов и анионных комплексов переходных металлов с ЭДТА на полиэлектролитных сорбентах. Чувствительное спектрофотометрическое детектирование осуществляется при длине волны 250-270 нм (рис. 3). Только анионные комплексы меди (II) и железа (III), поглощающие при этих длинах волн сильнее фталата, дают положительные пики на хроматограмме в варианте косвенного детектирования. Фталатные растворы при pH 7,0 имеют большую буферную емкость и, следовательно, изменение pH пробы не оказывает влияние на хроматограмму. Найдено, что времена удерживания анионных комплексов и площади пиков на хроматограмме не изменяются для кислых или щелочных проб (pH 4.0 – 11.0). Изменение концентрации (с 0.1 мМ до 10 мМ) и pH (с 5.5 до 7.5) фталатного

элюента не изменяет селективности Silasorb C<sub>18</sub>-ДБСК-ПЭВП к ЭДТА-комплексам переходных металлов. Для этих комплексов сохраняется следующий порядок элюирования:

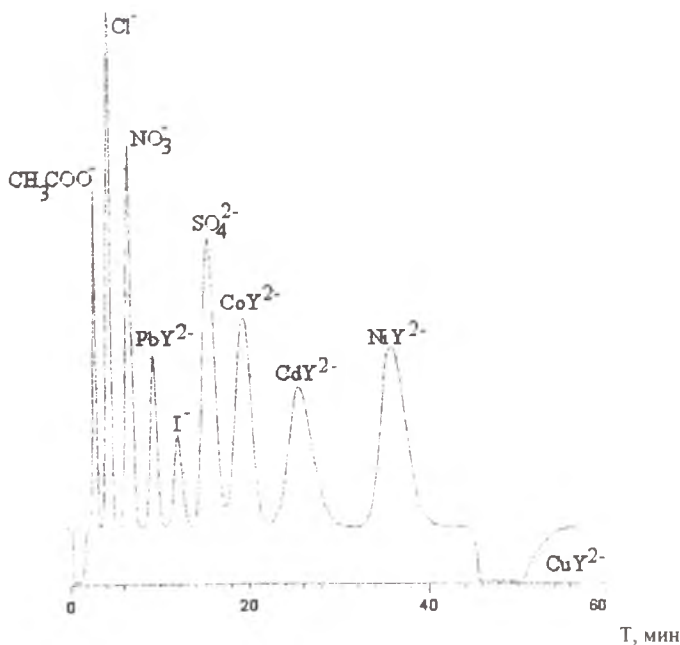


Рис. 3. Хроматограмма смеси неорганических анионов и ЭДТА-комплексов переходных металлов: колонка 3×150 мм с Silasorb C<sub>18</sub>-ДБСК-ПЭВП; элюент 0,5 мМ гидрофталат калия, рН 7,0; скорость потока элюента 1,3 мл/мин. Косвенное спектрофотометрическое детектирование при λ=265 нм

Времена удерживания комплексов свинца и марганца близки. Варьированием концентрации и рН элюента не удалось добиться полного разрешения пиков этих компонентов. Затруднено также одновременное определение цинка и кобальта. При приготовлении смеси переходных металлов использовали избыток ЭДТА (обычно 10-кратный) и на хроматограмме наблюдали несимметричный пик ЭДТА. Этот пик препятствует определению

слабоудерживаемых анионов. Мешающее влияние может быть устранено добавлением в пробу растворов солей магния или кальция. Из-за образования комплекса ЭДТА с этими металлами пик ЭДТА пропадает. Комплексные анионы щелочно-земельных металлов с ЭДТА не удерживаются на Silasorb C<sub>18</sub>-ДБСК-ПЭВП при pH 7,0 и не влияют на определение ацетата и хлорида. ЭДТА-комплексы таких металлов, как Hg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, VO<sup>4+</sup> также очень слабо удерживаются на Silasorb C<sub>18</sub>-ДБСК-ПЭВП и не могут быть определены в этих условиях.

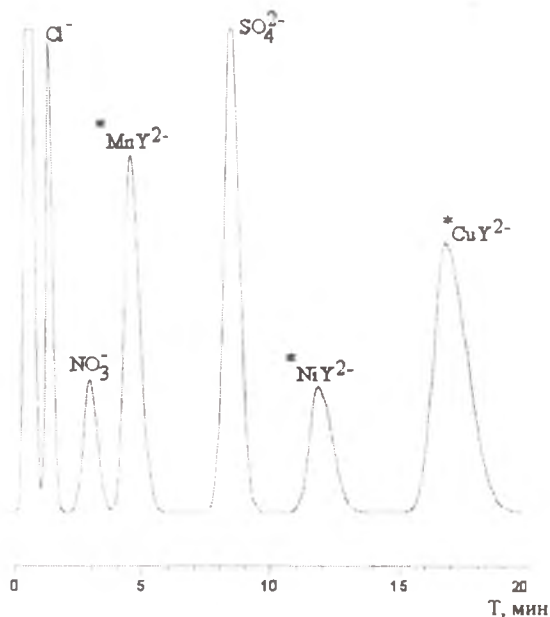


Рис. 4. Хроматограмма неорганических анионов и ЭДТА-комплексов переходных металлов: колонка 3×100 мм с Silasorb C<sub>18</sub>-ДБСК-ПЭВП; элюент 0,2 мМ ЭДТА, pH 7,0; скорость потока элюента 0,75 мл/мин. Кондуктометрическое детектирование, \* – обращенные отрицательные пики

Определение обычных неорганических анионов и анионных комплексов переходных металлов может быть выполнено при использовании ЭДТА в качестве элюента. В этом случае нет необходимости в пробоподготовке, поскольку образование комплексов происходит непосредственно на колонке при контакте пробы с подвижной фазой. Кондуктометрическое детектирование позволяет определять ионы с эквивалентной электропроводностью

большой, чем электропроводность ЭДТА. Такие анионы детектируются как положительные пики, а комплексные анионы металлов – как отрицательные, поскольку имеют меньшую электропроводность (рис. 4).

Таким образом, показано, что структура водорастворимого полимера, используемого при синтезе полиэлектролитного сорбента, играет определяющую роль в селективности получаемого сорбента. Варьирование структуры полимера дает возможность простого и эффективного синтеза анионообменников с уникальными селективностями к неорганическим и органическим анионам.

Данное исследование проводилось при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-09571а).

#### *Библиографический список*

1. Обрезков О.Н., Пирогов А.В., Семенова С.Н., Крохин О.В., Шпигун О.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1880-1883.
2. Krokhin O.V., Smolenkov A.D., Svintsova N.V., Obrezkov O.N., Shpigun O.A. // J.Chromatogr. A 1995. V. 706. P. 93-98.
3. Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // Fresenius J.Anal.Chem. 1998. V. 361. P. 288-293.
4. Разводовский Е.Ф., Некрасов А.Б., Ениколюрян Н.С. // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1971. Т. 9. С. 1980-1985.

*Е.Г.СУМИНА, Е.В.СМУШКИНА, С.Н.ШТЫКОВ, Н.В.ТЮРИНА\**  
*Саратовский государственный университет*

### **ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ ДЛЯ СТАТИЧЕСКОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Одним из эффективных приемов в тонкослойной хроматографии (ТСХ), улучшающих разделение компонентов сложных смесей, является применение в составе подвижных фаз (ПФ) поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1-4]. Разделение основано на варьировании природы и концентрации ПАВ в водной или органической ПФ. Различают два варианта ТСХ в растворах ПАВ: хроматографию с мицеллярными подвижными фазами (МПФ), если в

---

\* © Сумина Е.Г., Смушкина Е.В., Штыков С.Н., Тюрина Н.В., 1999