

Рис. 1. Зависимость емкости сорбента Силасорб С<sub>18</sub>-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 С<sub>18</sub> (0,7 г) смешивали при комнатной температуре с 1·10<sup>-2</sup> 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 С<sub>18</sub> – 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-

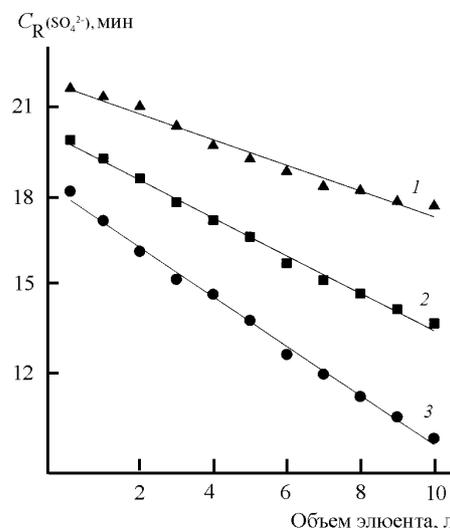


Рис. 2. Зависимость удерживания сульфата от pH элюента (колонка 3×50 мм, Силасорб С<sub>18</sub>-ДБСК-ПЭВП; элюент: 0,5·10<sup>-3</sup> М гидрофталат калия, скорость подачи 1,3 мл/мин; косвенное УФ-детектирование, l = 265 нм)

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-

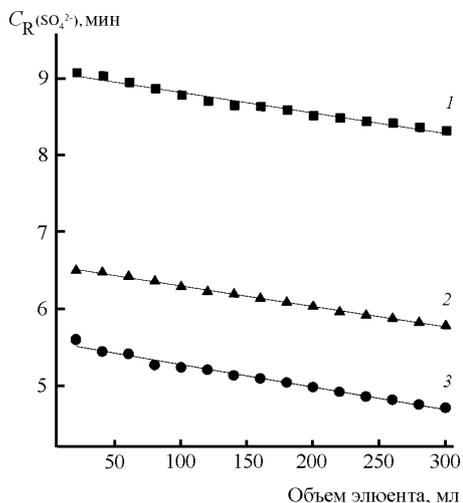


Рис. 3. Зависимость удерживания сульфата от объема элюента на сорбентах с разными функциональными группами: 1 – Силасорб  $C_8$  – ДБСК – ПЭВП, 2 – Силасорб  $C_8$  – ДБСК – ПДМДАА, 3 – Силасорб  $C_8$  – ДБСК – ПГМГ. Колонка: 3×50 мм; элюент:  $0,5 \cdot 10^{-3}$  М гидрофталат калия, скорость подачи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

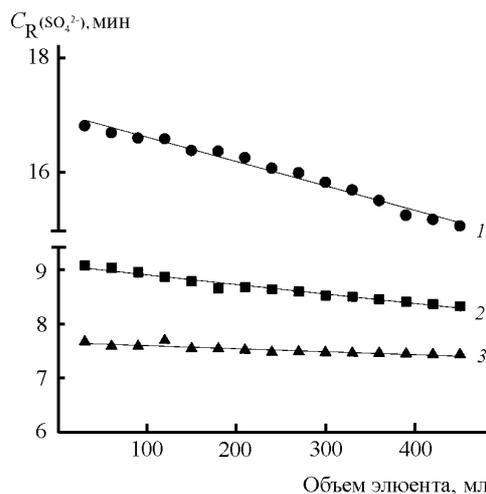


Рис. 4. Зависимость удерживания сульфата от объема фталатного элюента на сорбентах с разной молекулярной массой ПЭВП: 1 – 120 тыс., 2 – 270 тыс., 3 – 350 тыс.; элюент:  $0,5 \cdot 10^{-3}$  М гидрофталат калия, pH 7,0; скорость подачи 1,3 мл/мин

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

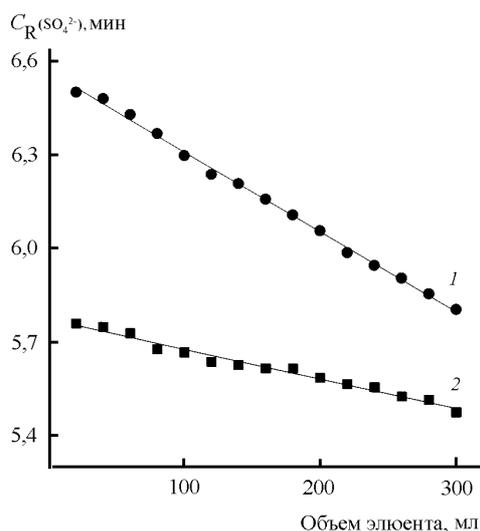


Рис. 5. Зависимость удерживания сульфата от объема элюента на: 1 – сорбенте Силасорб С<sub>8</sub> – ДБСК – ПДМДАА, 2 – катионообменнике на основе силикагеля с химически привитыми сульфогруппами, модифицированном ПДМДАА. Колонка: 3×50 мм; элюент: 0,5·10<sup>-3</sup> М гидрофталат калия рН 7,0; косвенное 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 ( $1 \times 10^{-5}$  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

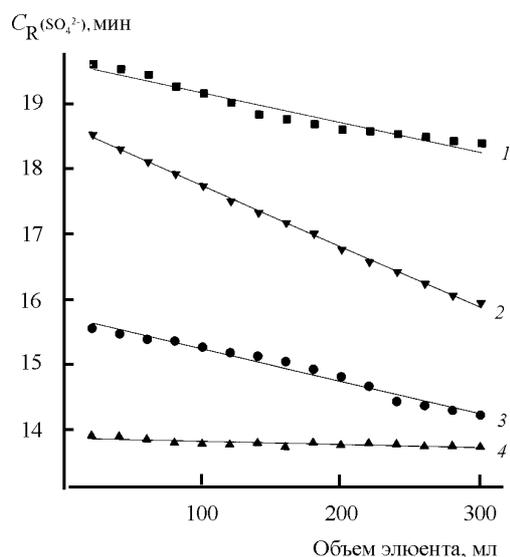


Рис. 6. Зависимость удерживания сульфата на сорбенте Силасорб С<sub>8</sub>–ДБСК–ПЭВП от объема пропущенного через колонку элюента. 1 – 0,5·10<sup>-3</sup> М гидрофталат калия / 1·10<sup>-5</sup> М ПЭВП, рН 6,9; 2 – 0,5·10<sup>-3</sup> М гидрофталат калия, рН 7,0; 3 – 0,5·10<sup>-3</sup> М гидрофталат калия / 1·10<sup>-5</sup> М ДБСК, рН 7,0; 4 – 0,5·10<sup>-3</sup> М гидрофталат калия / 1·10<sup>-6</sup> М ДБСК / 1·10<sup>-6</sup> М ПЭВП, рН 7,1

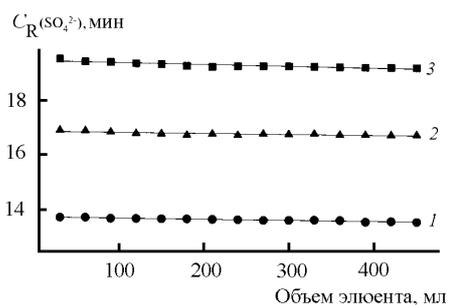


Рис. 7. Удерживание сульфата на разных сорбентах. 1 – Nucleosil 10 SB (колонка 3×100 мм); элюент:  $0,5 \cdot 10^{-3}$  М гидрофталат калия, pH 7,0; 2 – Силасорб C<sub>18</sub>–ДБСК–ПЭВП (колонка 3×50мм); элюент:  $0,5 \cdot 10^{-3}$  М гидрофталат калия,  $1 \cdot 10^{-6}$  М ДБСК,  $1 \cdot 10^{-6}$  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 эквимольной 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 C<sub>18</sub>–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