

УДК 543.544.6

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНИОНОВ НА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ

А.А. Лошин, А.В. Затираха, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун

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

Предложены полиэлектролитные анионообменники на основе коммерчески доступных несulfированных силикагелей Silasorb 600 и Kromasil при модифицировании последних кватернизованным поли(4-винилпиридином). Сорбенты на основе Kromasil позволяют одновременно определять 10 анионов (CH_3COO^- , HCOO^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- , SCN^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}) за 20 мин и демонстрируют высокую эффективность (до 30 000 тт/м для NO_3^-) в варианте одноклоночной ионной хроматографии с косвенным спектрофотометрическим детектированием при элюировании растворами гидрофталата калия.

Ключевые слова: полиэлектролитные анионообменники, ионная хроматография, силикагель, поли(4-винилпиридин), определение анионов.

Анионообменники на основе силикагеля обладают рядом важных преимуществ для современной ионной хроматографии: механической устойчивостью к высоким давлениям, стойкостью к действию органических растворителей, отсутствием набухания, термической и гидролитической стабильностью, высокой эффективностью разделения. Среди анионообменников на основе силикагеля большой интерес для ионной хроматографии представляют полиэлектролитные (ПЭ) анионообменники благодаря пелликулярной структуре и малой толщине ионообменного полимерного слоя [1]. В них водорастворимый полимер, содержащий положительно заряженные атомы азота в цепи, удерживается на отрицательно заряженной поверхности матрицы за счет сильных электростатических взаимодействий (происходит образование прочного полиэлектролитного комплекса), а анионообменная емкость обеспечивается нескомпенсированными положительными зарядами. Следствием подобной структуры сорбентов является их высокая эффективность при определении анионов [2–5].

Ранее в качестве матриц для ПЭ использовали только силикагели с ковалентно-привитыми сульфогруппами, а также алкилсиликагели динамически модифицированные додецилбензолсульфоновой кислотой [6, 7]. В то же время известно, что силанольные группы силикагеля имеют катионообменные свойства, а поверхность немодифицированного силикагеля обладает отрицательным зарядом, способствуя удерживанию азотсодержащих оснований, в качестве которых, вероятно, могут выступать и поликатионы водорастворимых полимеров. Перспектива исполь-

зования обычного немодифицированного силикагеля для синтеза ПЭ анионообменников связана с его большей доступностью как матрицы. Поэтому цель настоящей работы заключалась в получении ПЭ анионообменников на основе обычного силикагеля и сравнении их свойств с ранее известными ПЭ анионообменниками, полученными при модифицировании сульфосиликагелей.

Экспериментальная часть

Приборы и материалы

Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе «Dionex UltiMate 3000» («Thermo Fisher Scientific», США), укомплектованном спектрофотометрическим детектором «UltiMate 3000 Variable Wavelength». Для сбора и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение Chromeleon 6.8 («Thermo Fisher Scientific», США).

В работе применяли стальные колонки размером 100×3 мм, заполнение которых осуществляли с помощью насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия).

Для получения ПЭ сорбентов в качестве матрицы использовали несulfированные силикагели Silasorb 600 и Kromasil, а также sulfированные силикагели Luna SCX и Nucleosil SA (табл. 1).

В качестве полимера-модификатора при синтезе полиэлектролитных сорбентов использовали поли(4-винилпиридин) ($\langle M \rangle = 60000$, «Aldrich», США), кватернизацию которого проводили этилбромидом (99,8%, «Aldrich», США). Для приготовления растворов определяемых компонентов, подвижных фаз и растворов суспензий для заполнения

Т а б л и ц а 1

Основные характеристики используемых силикагелей

Параметры	Silasorb 600	Kromasil	Luna SCX	Nucleosil SA
Площадь поверхности, м ² /г	600	–	400–440	350
Диаметр пор, Å	75	100	100	100
Размер частиц, мкм	10	5	10	10
Форма частиц	нерегулярная	сферическая	сферическая	сферическая
Производитель	«Lachema» (Чехия)	«AkzoNobel» (Голландия)	«Phenomenex» (США)	«Machery-Nagel» (Германия)

колонок сорбентами использовали следующие реактивы: CH₃COONa, HCOONa, KBrO₃, KCl, NaNO₃, NaNO₂, KBr, KI, KF, KSCN, Na₂SO₄, KClO₄ (все «ч.д.а.») («Химмед», Россия), сульфосалициловая кислота («ч.») («Химмед», Россия), этиловый спирт («ч.д.а.») («Лабтех», Россия), 1,4-диоксан («ч.») («Реахим», Россия), гидрофталат калия (далее ГФК) («ч.д.а.») («Panreac», Испания), толуолсульфоновая кислота («ч.д.а.») («Pirce», Испания), бензойная кислота («ч.д.а.») («Aldrich», США), ацетонитрил, NaOH (все «ч.д.а.») («Panreac», Испания). Исходные растворы солей готовили растворением их точных навесок в воде. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных растворов. Элюенты готовили разбавлением исходных растворов с концентрацией 100 мМ ГФК, 70 мМ толуолсульфоновой кислоты. Элюенты на основе бензойной и сульфосалициловой кислот готовили растворением их навесок в воде, pH растворов регулировали добавлением раствора NaOH. Для приготовления растворов элюентов использовали деионизованную воду. Подвижные фазы на основе ГФК готовили с 5%-й добавкой ацетонитрила.

Техника эксперимента

Синтез ПЭВП. Навеску 7,0 г поли(4-винилпиридина) помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли 50 мл этилбромид. Суспензию кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч при температуре 40°C. Затем отгоняли избыток этилбромид на роторном испарителе. Сушили полученный полимер в эксикаторе над CaCl₂ 24 ч. Степень кватернизации составила 96%.

Синтез ПЭ анионообменников и заполнение хроматографических колонок. Для синтеза ПЭ был выбран статический метод модифицирования. Для заполнения колонки размером 100×3 мм суспензию из

0,9 г силикагеля в 25 мл буферного раствора (50 мМ ГФК pH 7) смешивали с 0,45 или 0,675 г (для увеличения емкости сорбента) кватернизованного поли(4-винилпиридина), растворенного в 25 мл буферного раствора. Реакционную смесь встряхивали в течение 15 мин в ультразвуковой ванне при температуре 70°C [4], затем полученный продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали 20 мл буферного раствора. Хроматографические колонки заполняли суспензионным способом.

Для изучения разных вариантов условий упаковки анионообменников в колонки синтез ПЭ проводили из расчета получения сорбента для всех колонок данного эксперимента одновременно.

Определение емкости анионообменников

Для определения ионообменных емкостей колонок синтезированные сорбенты переводили в сульфатную форму в динамическом режиме раствором Na₂SO₄ с концентрацией 0,01 М. После чего колонку промывали водой для удаления избытка сульфат-ионов из системы. Ионы SO₄²⁻, которые удерживаются на сорбенте по ионообменному механизму, элюировали 0,01 М раствором KCl. Элюат собирали в мерную колбу на 100,0 мл и ионохроматографически определяли в нем концентрацию SO₄²⁻-ионов. Удвоенное значение числа молей сульфат-иона в элюате соответствовало полной обменной емкости анионообменника.

Результаты и их обсуждение**Изучение хроматографических свойств сорбентов**

В качестве поликатиона-модификатора для получения ПЭ анионообменников был выбран кватернизованный поли(4-винилпиридин) (ПЭВП), поскольку

он должен проявлять бóльшую стабильность по сравнению с ионенами, склонными к гидролизу [8]. Данный поликатион применяли для разделения не только смесей неорганических анионов и анионов ароматических кислот, но и для определения переходных металлов в комплексах с этилендиаминтетрауксусной или с циклогександиаминтетрауксусной кислотами [9]. Кроме того, показано [5], что сорбент на основе силикагеля, модифицированного додецилбензолсульфоной кислотой и ПЭВП, демонстрирует более высокую емкость по сравнению с сорбентом, для которого в качестве поликатиона использовали ионен-2,5, что позволило в этом случае разделить смесь из девяти катионов и анионов с эффективностью не менее 10 000 тт/м за 25 мин.

Для выяснения оптимального количества ПЭВП для синтеза полиэлектролитных сорбентов построена изотерма сорбции поликатиона на несulfированной матрице Silasorb 600 (рис. 1).

На основании изотермы сорбции (рис. 1) не представилось возможным рассчитать максимальную емкость по поликатиону, поскольку не удалось добиться насыщения матрицы Silasorb 600 ПЭВП, так как дальнейшее увеличение количества полимера сопряжено с трудностью его растворения в воде. На хроматограммах (рис. 2) хорошо показано, что по мере увеличения количества ПЭВП при синтезе растут емкость сорбента и время удерживания анионов. На основании вышесказанного для синтеза ПЭ сорбента с небольшой емкостью, но достаточно высокой селективностью была выбрана навеска поликатиона 0,45 г.

Результаты определения емкости полученных ПЭ анионообменников (табл. 2) свидетельствуют о том, что при синтезе ПЭ сорбентов с одинаковым количеством ПЭВП на разных типах матриц получаются

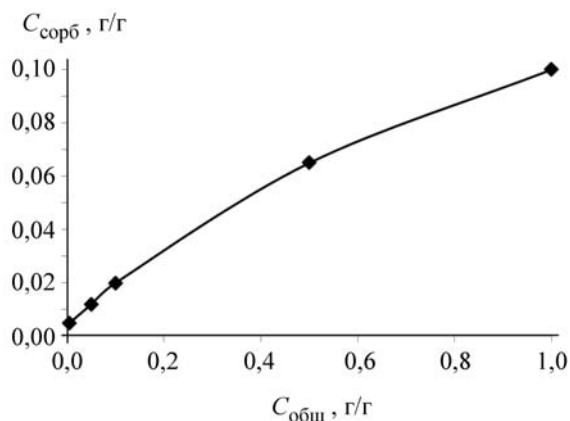


Рис. 1. Изотерма сорбции кватернизованного поли(4-винилпиридина) на Silasorb 600 при 20°C

анионообменники с разной емкостью. Для первых двух типов матриц (Silasorb 600 и Luna SCX) емкости оказались практически одинаковыми, тогда как для Kromasil и Nucleosil SA емкости были выше в 2,5 и 3 раза соответственно. Очевидно, что на поверхности разных матриц адсорбируется разное количество полимера.

Поскольку установлено, что емкость ПЭ анионообменника и его разделяющую способность можно изменять, варьируя навески поликатиона, при увеличении навески ПЭВП в 1,5 раза синтезирован сорбент Kromasil&ПЭВП 2, емкость которого выше, чем у Kromasil&ПЭВП 1. При этом, как видно из табл. 2, емкости сорбентов Kromasil&ПЭВП 2 и Nucleosil SA&ПЭВП сопоставимы.

Изучение хроматографических свойств сорбентов проводили в варианте ионной хроматографии с косвенным спектрофотометрическим детектированием при длине волны 254 нм. Для определения анионов в таком варианте хроматографии на сорбентах с малой емкостью предпочтение отдается разбавленным элюентам на основе ароматических кислот, таких как бензойная или фталевая. Чтобы расширить диапазон варьирования элюирующей силы и поменять природу элюирующего иона помимо ароматических карбоновых кислот использовали для элюирования анионов на ПЭ сорбентах арилсульфокислоты (толуолсульфоновую и сульфосалициловую). Как видно из табл. 3, на примере сравнения анионообменников Silasorb 600&ПЭВП (с несulfированной матрицей) и Luna SCX&ПЭВП (с sulfированной матрицей) с одинаковой ионообменной емкостью при использовании пяти подвижных фаз разной природы показано, что природа матрицы ПЭ анионообменника не оказывает существенного влияния на удерживание исследуемых анионов. Исключение составляет лишь сульфат, который на ГФК (рН 6) на sulfированной матрице элюируется первым из сильноудерживаемых анионов (иодида, роданида, перхлората), а на несulfированной его время удерживания больше, чем у роданида. Однако для ГФК (рН 4) и сульфосалициловой кислоты этот порядок для разных типов матриц оказывается одинаковым. Стоит отметить, что аналогичная картина для сульфата наблюдается при использовании подвижных фаз на основе ГФК для несulfированной (Kromasil) и sulfированной (Nucleosil SA) матриц.

Исследованные подвижные фазы можно расположить в следующий элюотропный ряд: бензойная кислота < 4-толуолсульфоновая кислота < гидрофталат калия (рН 4) < гидрофталат калия (рН 6) < сульфоса-

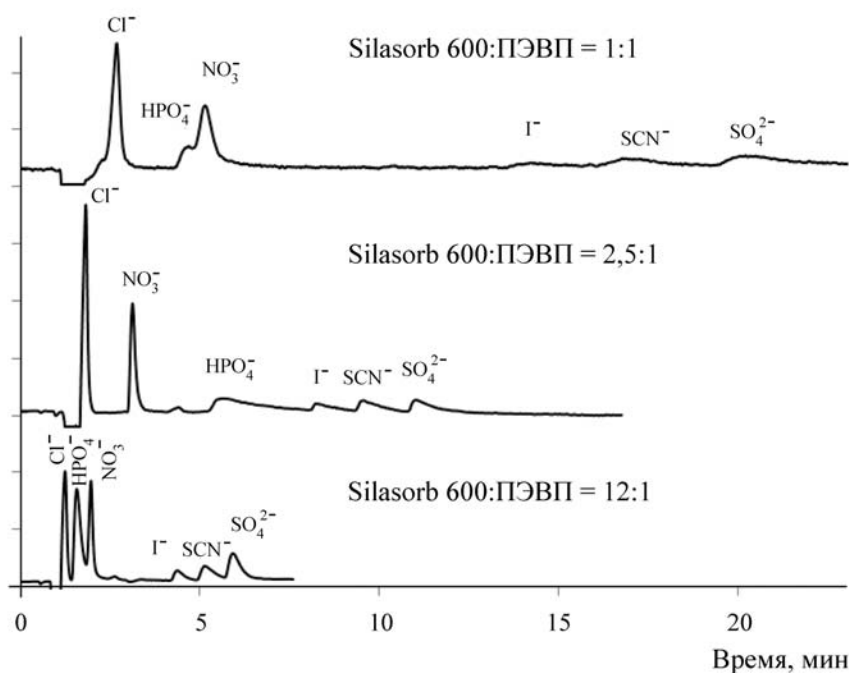


Рис. 2. Хроматограммы смесей анионов для колонок с матрицами Silasorb 600 с разным содержанием ПЭВП. Элюент – 1,5 мМ ГФК (рН 6, F = 1мл/мин)

Т а б л и ц а 2

Анионообменная емкость колонок*

Сорбент	Масса ПЭВП, г	Емкость, ммоль/колонка	Емкость, ммоль/мл сорбента
Silasorb 600&ПЭВП	0,450	0,016±0,003	0,029±0,006
Luna SCX&ПЭВП	0,450	0,015±0,003	0,027±0,005
Kromasil&ПЭВП 1	0,450	0,038±0,008	0,069±0,014
Kromasil&ПЭВП 2	0,675	0,048±0,010	0,087±0,017
Nucleosil SA&ПЭВП	0,450	0,049±0,010	0,089±0,018

*Размер колонки 100×3 мм.

лициловая кислота. Отметим, что выбранные элюенты позволяют решать задачи по определению разных групп анионов, относящихся как к слабо, так и сильно удерживаемым анионам. Наиболее оптимальным путем для решения задачи определения анионов является выбор соответствующей по элюирующей силе кислоты. Другой фактор оптимизации удерживания анионов на ПЭ анионообменниках – варьирование концентрации элюента – сопровождается, как оказалось, негативными эффектами. Так, увеличение элюирующей силы подвижной фазы путем повышения ее концентрации более 2 мМ нецелесообразно, поскольку это приводит к падению предела обнаружения

из-за увеличения поглощения фона и возрастанию шума базовой линии. Однако, когда для снижения элюирующей силы используется разбавление, происходит падение эффективности колонки. Например, при разбавлении 2 мМ сульфосалициловой кислоты в 20 раз эффективность определения нитрата снижается в 5 раз, бромиды – в 2,2 раза, роданиды – в 2 раза, перхлората и иодида – в 1,3 раза (табл. 4).

Таким образом, для детектирования слабо и среднеудерживаемых анионов (F⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, BrO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻) в качестве подвижной фазы оптимальными являются бензойная и толуолсульфоновая кислоты, а для экспрессного определения силь-

Т а б л и ц а 3

Значения факторов удерживания на сорбенте: 1 – Silasorb 600&ПЭВП, 2 – Luna SCX&ПЭВП ($F = 1,0$ мл/мин)

Анион	2 мМ бензойная кислота (рН 6)		2 мМ толуолсульфоновая кислота (рН 6)		2 мМ ГФК (рН 4)		2 мМ ГФК (рН 6)		2 мМ сульфосалициловая кислота (рН 6)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
CH ₃ COO ⁻	4,8	4,7	1,3	1,8	0,5	0,2	–	0,2	–	–
HCOO ⁻	6,7	6,5	1,5	1,8	1,8	1,3	0,5	0,3	–	–
BrO ₃ ⁻	11,0	11,0	1,7	2,0	2,5	1,8	0,5	0,8	–	–
Cl ⁻	14,7	14,7	3,5	3,6	3,2	3,5	1,2	1,2	0,1	–
NO ₂ ⁻	20,8	21,2	4,7	5,2	4,3	3,5	1,5	1,5	0,3	0,1
NO ₃ ⁻	36,8	37,7	7,0	8,0	5,3	5,3	2,8	2,7	0,4	0,7
Г ⁻	–	–	18,5	21,4	18,7	17,3	8,8	8,2	1,3	1,7
SCN ⁻	–	–	25,3	32,4	24,0	23,2	9,7	10,7	1,9	2,0
SO ₄ ²⁻	–	–	–	–	>50	44,8	11,5	7,8	0,9	1,0
ClO ₄ ⁻	–	–	–	–	31,2	34,0	13,7	17,7	2,4	2,9

но удерживаемых анионов (Г⁻, SCN⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻) сульфосалициловая кислота. Подвижной фазой, которая пригодна для элюирования всего ряда исследованных анионов, является гидрофталат калия, элюирующую способность которого можно варьировать в зависимости от рН. При переходе от рН 4 к рН 6 увеличивается элюирующая сила за счет изменения соотношения двухзарядной и однозарядной форм фталата. При рН > 5,5 в растворе доминируют двухзарядные анионы фталата, а в диапазоне рН от 3 до 5,5 – однозарядные ионы гидрофталата (для фталевой кислоты $pK_{a1} = 2,95$; $pK_{a2} = 5,41$). При рН 6 элюирующая сила при переходе фталата в двухзарядное состояние сильно возрастает, что приводит к

существенному уменьшению времени удерживания однозарядных ионов (табл. 3) и возможности элюирования двухзарядного сульфат-иона (рис. 3).

Хроматограммы смесей анионов на матрицах Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil и Nucleosil SA, модифицированных ПЭВП, и шкалы селективности синтезированных сорбентов при элюировании ГФК с рН 6 (рис. 3, 4) свидетельствуют о том, что наибольшая селективность наблюдается на сорбенте Kromasil&ПЭВП 2, на котором возможно разделение смеси из десяти анионов за 20 мин. Таким образом, с точки зрения селективности и экспрессности определения предпочтительнее использование сорбентов на основе несulfированной матрицы Kromasil.

Как видно из табл. 5, максимальная эффективность по всем сорбентам для 1,5 мМ ГФК с рН 6 достигается для нитрата на Kromasil&ПЭВП 1 и составляет 30 000 теоретических тарелок на метр колонки. Эффективность в целом для сорбентов на несulfированной (Kromasil) и sulfированной (Nucleosil SA) матрицах одинакова и превышает аналогичные значения для сорбентов Silasorb 600&ПЭВП и Luna SCX&ПЭВП.

Изучение механизма удерживания

Для изучения механизма удерживания анионов на синтезированных сорбентах были построены зависимости логарифма факторов удерживания некоторых анионов от логарифма концентрации элюента. Для этого в качестве подвижных фаз использовали

Т а б л и ц а 4

Значения эффективности разделения анионов (ГТ/м) на матрице Luna SCX&ПЭВП*

Анион	C = 2 мМ	C = 0,1 мМ
Br ⁻	1500	700
NO ₃ ⁻	1000	200
Г ⁻	2400	1800
SCN ⁻	1400	700
SO ₄ ²⁻	700	700
ClO ₄ ⁻	1500	1100

*Элюент – 2,0 и 0,1 мМ сульфосалициловая кислота (рН 6), $F = 1,0$ мл/мин.

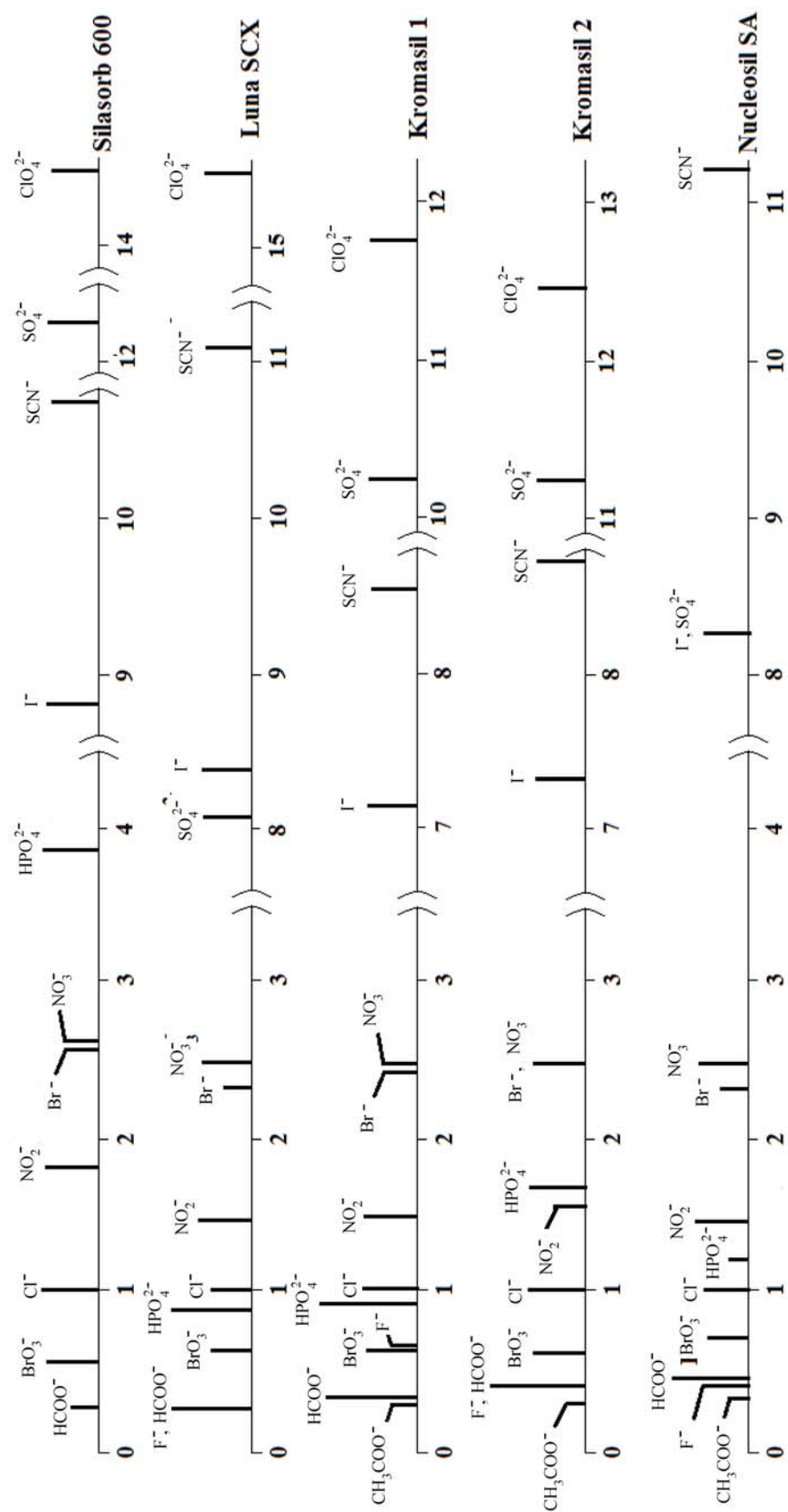


Рис. 3. Шкалы селективности относительно хлорида для колонок с матрицами Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA, модифицированных ПЭВП. Элюент – 1,5 мм ГФК (рН 6, F = 1мл/мин)

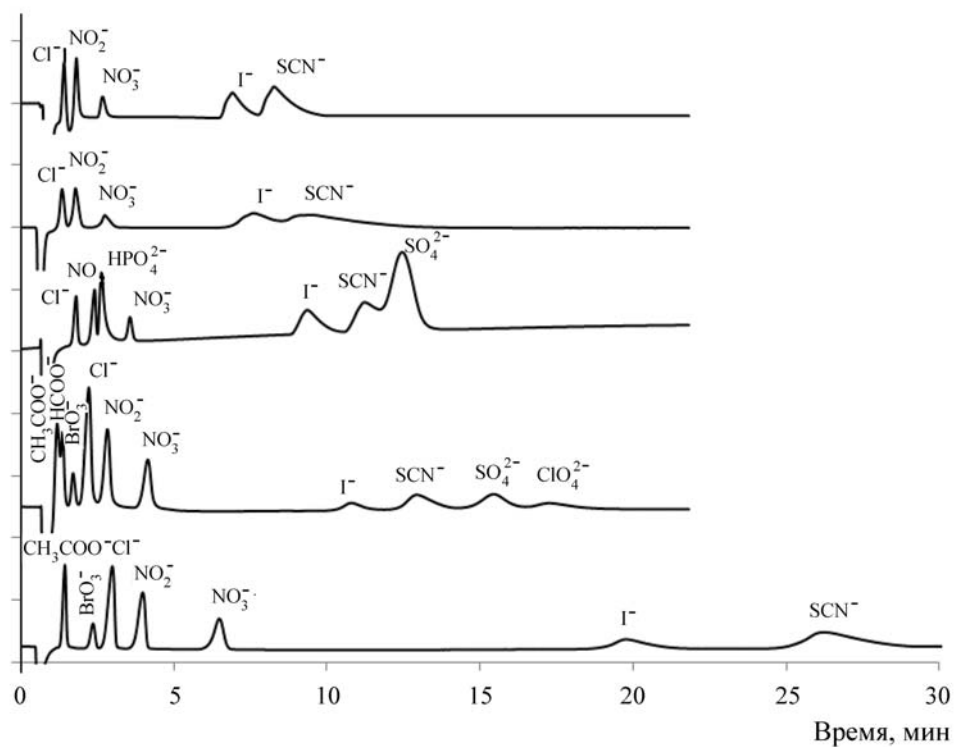


Рис. 4. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах с матрицами Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA, модифицированных ПЭВП. Элюент – 1,5 мМ ГФК (рН 6, $F = 1$ мл/мин)

Таблица 5

Значения эффективности разделения анионов (ГТ/м) на матрицах Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil, модифицированных ПЭВП*

Анион	Silasorb 600&ПЭВП	Luna SCX&ПЭВП	Kromasil&ПЭВП 1	Kromasil&ПЭВП 2	Nucleosil SA&ПЭВП
F ⁻	–	–	7700	6400	3500
CH ₃ COO ⁻	–	–	4000	8200	8000
HCOO ⁻	–	–	5100	7900	9500
BrO ₃ ⁻	–	–	8100	13300	12200
Cl	6700	6800	10600	6700	8800
H ₂ PO ₄ ⁻	1600	5200	17000	16100	7200
NO ₂ ⁻	9700	6500	17700	10000	13600
Br ⁻	11900	2700	20700	15000	20300
NO ₃ ⁻	13400	6300	30000	18000	20000
I ⁻	11300	3100	12900	14700	15600
SCN ⁻	10700	2500	9800	10800	11200
SO ₄ ²⁻	14100	9500	15500	22000	21800
ClO ₄ ⁻	10500	800	9400	10300	–

*Элюент: 1,5 мМ ГФК (рН 6), $F = 1,0$ мл/мин.

Таблица 6

Значения tg α аппроксимирующих прямых lgc–lgk' при разделении на матрицах Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil, модифицированных ПЭВП

Колонка \ Анион	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	Γ	SCN ⁻	SO ₄ ²⁻
ГФК (pH 4)							
Silasorb 600&ПЭВП	0,49±0,09	0,48±0,04	0,45±0,04	0,39±0,15	0,57±0,03	0,53±0,04	–
Luna SCX&ПЭВП	0,54±0,08	0,47±0,02	0,52±0,02	0,48±0,06	0,53±0,18	0,44±0,16	–
Kromasil&ПЭВП 1	0,33±0,24	0,47±0,10	0,46±0,11	0,51±0,11	0,62±0,12	0,45±0,15	–
Nucleosil SA&ПЭВП	0,65±0,17	0,59±0,13	0,57±0,08	0,58±0,18	–	–	–
ГФК (pH 6)							
Silasorb 600&ПЭВП	0,65±0,16	0,56±0,01	0,52±0,04	0,57±0,04	0,53±0,10	0,48±0,01	1,01±0,03
Luna SCX&ПЭВП	0,82±0,18	0,56±0,01	0,51±0,02	0,51±0,02	0,47±0,04	0,44±0,06	0,94±0,04
Kromasil&ПЭВП 1	0,79±0,20	0,60±0,16	0,57±0,01	0,58±0,01	0,50±0,04	0,48±0,05	1,00±0,03
Nucleosil SA&ПЭВП	0,65±0,24	0,63±0,18	0,64±0,23	0,60±0,13	0,46±0,07	0,43±0,11	1,11±0,15

ГФК с pH 6 в диапазоне концентраций 0,5–3,0 мМ и ГФК с pH 4 в диапазоне концентраций 1,0–5,0 мМ. В табл. 6 приведены значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых lgc–lgk' и доверительные интервалы при P = 0,95 для нескольких анионов, полученные на сорбентах Silasorb 600&ПЭВП, Luna SCX&ПЭВП, Kromasil&ПЭВП 1, Nucleosil SA&ПЭВП в данных условиях.

Как видно из табл. 6, полученные значения тангенсов углов наклона при использовании ГФК (pH 6) для однозарядных анионов близки к 0,5, а для двухзарядного сульфата – к 1,0, что соответствует отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов. Утверждая, что ионный обмен является доминирующим механизмом для данных анионообменников, можно предположить, что для подвижной фазы ГФК (pH 4) для однозарядных анионов коэффициенты должны быть близки к 1. Однако, как показывает эксперимент, значения лежат в диапазоне 0,45–0,65. Возможно, это свидетельствует о том, что элюирующим ионом при pH 4 является двухзарядный фталат-ион, несмотря на его малое содержание при данном pH (порядка 4%).

Для изучения механизма удерживания анионов при использовании однозарядного элюента была выбрана толуолсульфоновая кислота с диапазоном

Таблица 7

Значения tg α аппроксимирующих прямых lgc–lgk' при разделении на матрицах Silasorb 600 и Nucleosil SA, модифицированных ПЭВП

Анион	Колонка	
	Silasorb 600&ПЭВП	Nucleosil 10 SA&ПЭВП
CH ₃ COO ⁻	0,87±0,12	–
HCOO ⁻	0,86±0,11	1,06±0,07
F ⁻	0,81±0,09	–
BrO ₃ ⁻	0,88±0,11	1,05±0,09
Cl ⁻	0,89±0,10	1,03±0,08
NO ₂ ⁻	0,84±0,10	1,01±0,08
Br ⁻	0,81±0,08	–
NO ₃ ⁻	0,83±0,10	1,02±0,07

концентраций 1,5–3,0 мМ, для которой заряд элюирующего иона не зависит от pH. В табл. 7 приведены соответствующие значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых lgc–lgk' и доверительные интервалы при P = 0,95. Полученные

значения тангенсов также близки к 1, что подтверждает сделанное при использовании ГФК (рН 6) предположение о том, что ионный обмен является преобладающим механизмом удерживания анионов для ПЭ анионообменников.

Оптимизация условий заполнения ПЭ сорбентов в колонки

Основным недостатком ПЭ анионообменников является их низкая стабильность в процессе эксплуатации. Это выражается в изменении времени удерживания определяемых анионов, в потере эффективности и селективности разделения, а также увеличении обратного давления колонки. Согласно литературным данным, уменьшение времени удерживания анионов в процессе эксплуатации колонки может быть связано либо с изменением конформации поликатиона [10], либо с десорбцией поликатиона-модификатора с поверхности матрицы [11], что приводит к потере анионообменной емкости сорбента. Однако в работе [12] показано, что, согласно данным пиролизной хроматографии, после пропускания 15 л элюента через колонки с ПЭ анионообменниками на основе Nucleosil SA и Luna SCX содержание азота остается практически неизменным. Этот факт свидетельствует о том, что значительной десорбции полимера-модификатора в этом случае не происходит.

Потеря эффективности и селективности ПЭ анионообменников в процессе работы может быть связана с целым рядом факторов: сорбцией тяжелых металлов, микробной контаминацией, низкой плотностью упаковки сорбента в колонку. Оптимальным способом борьбы с микробной контаминацией является добавка в подвижную фазу 5–10% ацетонитрила или метанола, а для уменьшения влияния сорбции тяжелых металлов при приготовлении элюента необходимо использовать деионизованную или дистиллированную воду с добавкой 5 мМ ЭДТА.

Для ПЭ на основе Silasorb 600 и Luna SCX объем пропущенной подвижной фазы на основе дистиллированной воды до резкого возрастания обратного давления составил около 14 000 объемов колонок. Это свидетельствует о том, что тип силикагелевой матрицы (сульфированная или нессульфированная) не оказывает влияния на срок эксплуатации колонки. Эксперименты по изучению влияния плотности упаковки на стабильность анионообменников на основе Silasorb 600 показали, что при увеличении плотности упаковки сорбента в колонку растет и срок ее эксплуатации до момента необратимого роста обратного давления. Поэтому основным исследуемым фактором

при изучении стабильности работы ПЭ стала плотность упаковки сорбента, что требует оптимизации таких условий, как состав и температура суспензии и подвижной фазы, давление при заполнении, подвижная фаза. Как подчеркивают авторы работы [13], наиболее значимым при упаковке является выбор раствора для суспензии. В данной работе изучали влияние состава суспензии и подвижной фазы при упаковке сорбента Kromasil&ПЭВП 1 на хроматографические свойства колонки (табл. 8).

Предложенный набор вариантов состава для суспензии и подвижных фаз и их сочетаний обусловлен разной вязкостью растворов. Раствор 50 мМ ГФК (рН 7) был эмпирически подобран для получения суспензии нессульфированной матрицы Silasorb 600, а более вязкий 0,1 М раствор КСl (50%) + этанол (40%) + диоксан (10%) – для ковалентно модифицированных силикагелей. В качестве подвижной фазы для заполнения колонки анионообменником использовали раствор ГФК, которой впоследствии служил элюентом при изучении стабильности, а также ацетонитрил, характеризующийся меньшей вязкостью. Критериями оценки качества упаковки сорбентов в колонки в данной многофакторной задаче были выбраны такие параметры, как время удерживания (характеристика плотности упаковки сорбентов) и эффективность колонки.

Как видно из рис. 5, максимальное время удерживания по всем анионам наблюдаются при использовании суспензии и подвижной фазы варианта 3. Это может свидетельствовать о большей плотности упаковки сорбента в колонку. Вариант 3 также обеспечивает лучшую эффективность по всем анионам, кроме перхлората, при этом для ряда анионов эффективность по сравнению с вариантом 2, предполагающим использование органических растворителей в под-

Т а б л и ц а 8

Варианты условий заполнения колонок 100×3 мм сорбентом Kromasil&ПЭВП 1

Вариант	Подвижная фаза	Состав суспензии
1	ацетонитрил	50 мМ ГФК (рН 7)
2	ацетонитрил	0,1 М КСl (50%), этанол (40%), диоксан (10%)
3	1,5 мМ ГФК (рН 6)	50 мМ ГФК (рН 7)
4	1,5 мМ ГФК (рН 6)	0,1 М КСl (50%), этанол (40%), диоксан (10%)

вижной фазы и суспензии, возрастает почти в полтора раза для BrO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (рис. 6). Таким образом, использование суспензии состава 50 мМ ГФК (рН 7)

и подвижной фазы 1,5 мМ ГФК (рН 6) представляются оптимальными из предложенных условий. Стоит отметить, что близкие значения эффективности на-

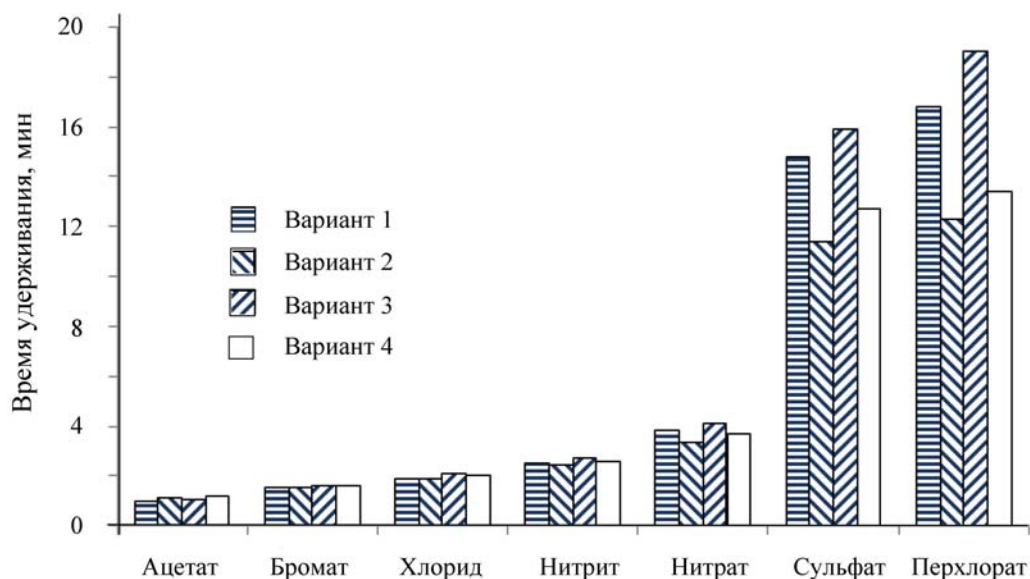


Рис. 5. Исправленные значения времени удерживания анионов на сорбенте Kromasil, модифицированном ПЭВП, при разных вариантах условий упаковки. Элюент – 1,5 мМ ГФК (рН 6, $F = 1$ мл/мин)

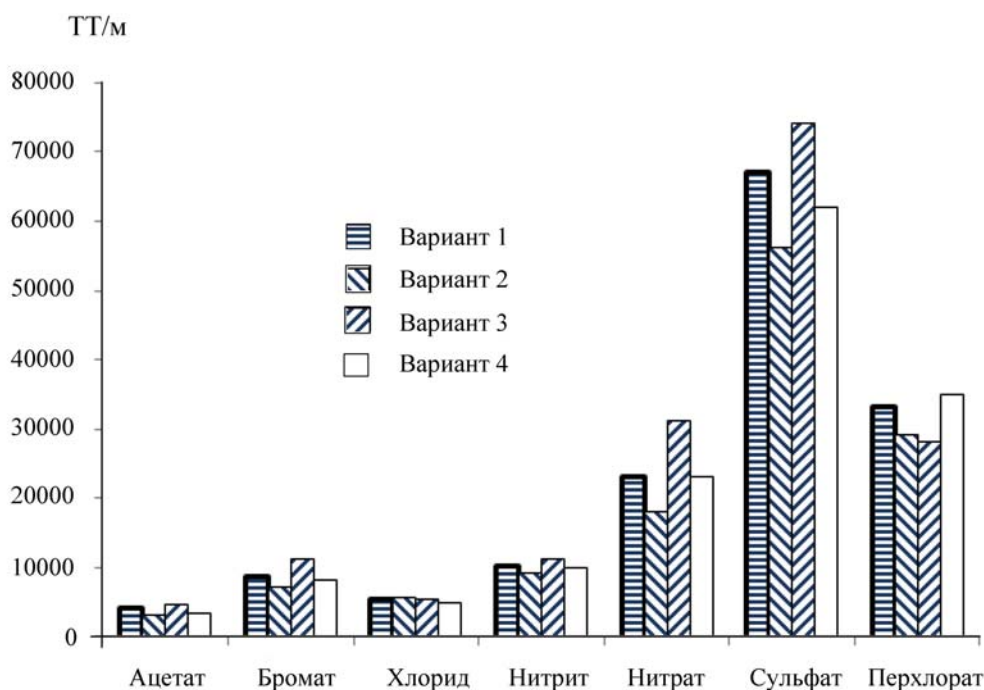


Рис. 6. Эффективности разделения анионов на сорбенте Kromasil, модифицированном ПЭВП, при разных вариантах условий упаковки. Элюент – 1,5 мМ ГФК (рН 6, $F = 1$ мл/мин)

блюдаются при использовании варианта 1, предполагающего аналогичный состав суспензии. Наиболее выражено преимущество вариантов 3 и 1 для двухзарядного сульфат-иона. Кроме того, полученные результаты подтверждают тот факт, что использование подвижной фазы и раствора для суспензии с близкой вязкостью способствует более качественной упаковке сорбента в колонку [14].

Таким образом, в работе впервые получены ПЭ сорбенты на несulfированных матрицах Silasorb 600 и Kromasil, модифицированных кватернизованным поли(4-винилпиридином), не уступающие по эффективности и селективности разделения органических и неорганических анионов своим sulfированным аналогам Luna SCX и Nucleosil SA. Кро-

ме того, изучено влияние количества полимера при синтезе ПЭ анионообменников на селективность сорбента. Предложены подвижные фазы для определения слабо и сильноудерживаемых анионов на синтезированных сорбентах, а также показано, что при использовании в качестве элюента 1,5 мМ ГФК (рН 6) на сорбенте Kromasil&ПЭВП 2 возможно разделение до десяти анионов за 20 мин. Подобраны оптимальные условия упаковки сорбента Kromasil, модифицированного ПЭВП, обеспечивающие наилучшие значения эффективности (до 74 000 тт/м по сульфат-иону) и позволяющие эксплуатировать колонку, пропуская через нее элюент на основе дистиллированной воды в количестве не менее 22 000 объемов колонки до возрастания обратного давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haddad P.R., Jackson P.E. Ion Chromatography. Principles and Applications. 1990. P. 29.
2. Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. **361**. P. 288.
3. Pirogov A.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 1999. **850**. P. 53.
4. Pirogov A.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Deryugina Ya.I., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 2000. **884**. P. 31.
5. Krokhin O.V., Smolenkov A.D., Svintsova N.V., Obrezkov O.N., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 1995. **706**. P. 93.
6. Крехин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2002. **57**. № 10. С. 1087.
7. Пирогов А.В., Свинцова Н.В., Кузина О.В., Крехин О.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 236.
8. Кравцов В.С., Бурмистр М.В., Тюрина Т.Г. // Укр. хим. журн. 1980. **45**. С. 396.
9. Пирогов А.В. // ЖАХ. 2000. **55**. № 12. С. 1285.
10. Касьянова Т.Н. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
11. Крехин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2002. **57**. № 10. С. 1087.
12. Иванайнен Е.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50**. С. 245.
13. Kirkland J.J., DeStefano J.J. // J. Chromatogr. A. 2006. **1126**. P. 50.
14. Wahab M.F., Pohl C.A., Lucy C.A. // J. Chromatogr. A. 2012. **1270**. P. 139.

Поступила в редакцию 21.09.14

ION-CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR OF ANIONS ON SILICA-BASED POLYELECTROLYTE ANION EXCHANGERS

A.A. Loshin, A.V. Zatirakha, A.D. Smolenkov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

Polyelectrolyte anion exchangers based on commercially available non-sulfonated silicas Silasorb 600 and Kromasil modified with quaternized poly(4-vinylpyridine) are proposed. The obtained anion exchangers based on Kromasil allow the simultaneous separation of 10 anions (CH_3COO^- , HCOO^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- , SCN^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}) in 20 minutes and demonstrate high efficiency (up to 30 000 tp/m for NO_3^-) in the single column ion chromatography mode with indirect UV-detection using potassium hydrogen phthalate as an eluent.

Key words: polyelectrolyte anion exchangers, ion chromatography, silica, poly(4-vinylpyridine), determination of anions.

Сведения об авторах: Лошин Алексей Алексеевич – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (zeloyna@mail.ru); Затираха Александра Валерьевна – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (a-zatirakha@yandex.ru); Смоленков Александр Дмитриевич – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (smolenkov@analyt.chem.msu.ru); Шпигун Олег Алексеевич – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (shpigun@analyt.chem.msu.ru).