

УДК 543.544.6

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОННОГО ОБМЕНА НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ И АМИНОВ НА СУЛЬФОАЦИЛИРОВАННОМ КАТИОНООБМЕННИКЕ

М.В. Чернова, Г.В. Шашнина, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Разработана методика синтеза катионообменников на основе реакции сульфюацелирования полимерных матриц с высокой степенью сшивки. Изучена селективность и эффективность разделения ряда неорганических катионов и алкиламинов на полученном сорбенте в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Установлен преимущественно ионообменный механизм хроматографирования исследуемых соединений. Из экспериментально полученных значений коэффициентов емкости рассчитаны концентрационные константы ионного обмена и свободные энергии сорбции определяемых компонентов.

В области синтеза сорбентов для ионной хроматографии проведено много исследований, однако и в настоящее время проблема разработки новых и модифицирования уже известных сорбентов достаточно актуальна. При создании сорбентов для ионной хроматографии предпочитают использовать матрицы на полимерной основе ввиду их большой механической и химической (ковалентное связывание ионогенных групп) устойчивости. Наибольшее распространение получил сополимер стирола и дивинилбензола, однако основное внимание уделяют сейчас исследованию сополимеров со степенью сшивки 4–12% [1–2]. Цель нашей работы заключалась в изучении возможности использования матриц с высокой степенью сшивки, обладающих большой устойчивостью к механическим и химическим воздействиям и практически не набухающих в водных растворах [3].

Классическим способом синтеза катионообменников является способ, предложенный Адамсом и Холмсом еще в 1935 г. [4], а также способ прямого сульфирования бензольных колец в сополимере стирола и дивинилбензола, успешно применяемый в настоящее время [5–9]. В 1997 г. в качестве альтернативы для модификации полимерных матриц было предложено использовать реакцию ацилирования по Фриделю–Крафтсу с последующим замещением ацильных групп на сульфогруппы [10–11]. В этом случае происходит связывание сульфогрупп с ароматическим кольцом через 2–3 метиленовые группы. Благодаря подвижности ионообменной группы увеличивается скорость ионного обмена и, как следствие, эффективность разделения. Однако данная методика предполагает проведение синтеза в несколько стадий и применение дорогостоящих реагентов.

Изучение физико-химических свойств новых сорбентов позволяет обосновать и расширить возможности их применения. Ионообменное равновесие рассматривают как мембранное равновесие, осмотический процесс и гетерогенную химическую реакцию двойного обмена двух ионов. Основной количественной характеристикой служит константа ионного обмена (или коэффициент селективности). Значение константы ионного обмена позволяет дать количественную характеристику способности сорбента к обмену с теми или иными ионами из раствора, т.е. выражает преимущественную сорбцию одного из двух обменивающихся ионов.

Помимо других достоинств метода ионной хроматографии следует отметить возможность расчета из полученных экспериментально коэффициентов емкости при хроматографировании анализируемых веществ таких важных физико-химических характеристик, как свободная энергия Гиббса (Гельмгольца), изменение энтальпии и энтропии ионного обмена.

Стандартная молярная энергия Гиббса сорбции вещества в данной хроматографической системе определяется уравнением

$$\Delta G_{sp}^0 = -RT \ln(a_{is}/a_{im})_{\infty} = -RT \ln K_{A/B},$$

где a_{is} и a_{im} – активности вещества в сорбенте и подвижной фазе соответственно.

На основании зависимости ΔG_{sp}^0 можно определить стандартную молярную энтальпию и энтропию сорбции вещества по уравнениям:

$$\Delta H_{sp}^0 = \left\{ \delta(\Delta G_{sp}^0/T) / \delta(1/T) \right\}_p;$$

$$\Delta S_{sp}^0 = -(\delta \Delta G_{sp}^0 / \delta T)_p.$$

Описанные в работе химические и физико-химические методы исследования сорбентов для хроматографического анализа широко используются на практике для изучения новых сорбентов.

Цель настоящей работы состояла в ионохроматографическом определении концентрационных констант ионного обмена, а также свободной энергии процесса сорбции ряда неорганических катионов и производных аминов на новом сульфоацилированном катионообменнике на основе стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. Исследования проводили на ионном хроматографе "SIC-800" (Eppendorf-Hetheler Hinz CmbH, Division Biotronic, Германия) с кондуктометрическим детектором. В работе использовали стальную колонку размером 4×100 мм, которую заполняли суспензионным способом. Навеску сорбента (1,0–1,5 г) суспензировали в 25 мл смеси (90:10) дистиллированной воды и ацетонитрила (99:1) и перемешивали на мешалке (200–240 об/мин) в течение 1 ч (при набивке колонок под давлением 100 бар использовали тот же раствор). Элюентом служила метансульфоновая кислота с концентрацией 2,0–5,0 мМ; скорость потока составляла 0,5 мл/мин.

В работе использовали реактивы следующей квалификации: диметилсульфид, хлорид 3-хлорпропионила, хлорид алюминия, дихлорметан (Aldrich, Германия); метансульфоновая кислота (Merck, Германия); NaCl, KCl, NH₄Cl, LiCl (все квалификации "х.ч."); метиламин солянокислый и диметиламин солянокислый (квалификации "ч.д.а."). Исходные 10 мМ растворы изучаемых соединений готовили растворением точной навески. Рабочие растворы с меньшей концентрацией (0,1–0,5 мМ) получали разбавлением исходных. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную и деионизированную воду. Элюенты перед использованием дегазировали под вакуумом водоструйного насоса в течение 20 мин.

Синтез. В качестве исходной использовали матрицу на основе стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50% (лаборатория хроматографии химического факультета МГУ, Россия) как наиболее подходящую для модификации [12]. Основные характеристики матрицы: размер зерна 4 мкм, площадь поверхности 93 м²/г.

За основу была взята методика синтеза, предложенная Сибертом и Клингенбергом [10]. В качестве реагента, контролирующего значение ионообменной емкости, был использован только хлорид 3-хлорпропионила. Общая схема процесса модифицирования представлена на рис. 1.

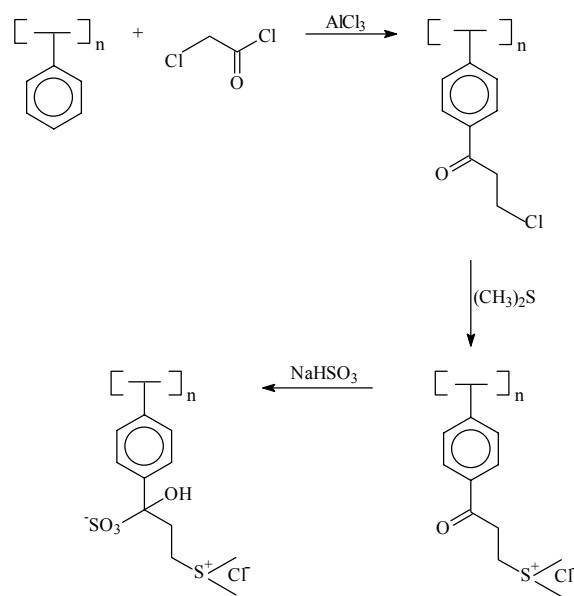


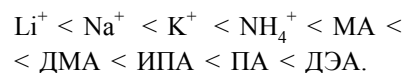
Рис. 1. Схема синтеза сульфоацилированных катионообменников

Определение ионообменной емкости. Современная методика определения ионообменной емкости была предложена Дамонтом и Фритцем [14]. Для полного перевода сухого сорбента (массой 0,5 г) в протонированную форму через слой сорбента на стеклянном фильтре пропускали 10 мл раствора 0,1 М соляной кислоты, затем для удаления излишков соляной кислоты промывали 2–3 порциями (по 10–15 мл) дистиллированной воды. На следующем этапе 5,0 мл 0,2000 М стандартизированного раствора гидроксида натрия пропускали через сорбент и собирали в колбу с 10,0 мл раствора соляной кислоты (концентрацией 0,1 М). После повторного промывания дистиллированной водой полученный раствор оттитровывали стандартизированным раствором гидроксида натрия, в качестве индикатора использовали фенолфталеин.

Результаты и их обсуждение

Селективность и эффективность разделения ряда неорганических и органических катионов. В работе использовали модельную смесь некоторых неорганических катионов и аминов, состав которой представлен в табл. 1.

На синтезированном сорбенте был получен следующий ряд удерживания (селективности):



Сорбенты с высокой степенью сшивки получают в жестких условиях с использованием в качестве катализатора пероксида бензоила, что приводит

Т а б л и ц а 1

Состав модельной смеси неорганических катионов и аминов

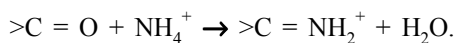
Определяемый компонент, x	Селективность, α(x, Na)	Эффективность, N(x)×10 ³ , тт/м
Li ⁺	0,9	7,9
Na ⁺	1,0	9,4
K ⁺	1,1	14,0
NH ₄ ⁺	1,2	19,0
МА	1,4	11,0
ДМА	2,1	8,0
ИПА	4,5	2,6
ПА	5,5	1,9
ЭА	7,2	3,4

Т а б л и ц а 2

Основные хроматографические параметры селективности и эффективности разделения определяемых компонентов

Определяемый компонент, x	Селективность, α(x, Na)	Эффективность, N(x)×10 ³ , тт/м
Li ⁺	0,9	7,9
Na ⁺	1,0	9,4
K ⁺	1,1	14,0
NH ₄ ⁺	1,2	19,0
МА	1,4	11,0
ДМА	2,1	8,0
ИПА	4,5	2,6
ПА	5,5	1,9
ЭА	7,2	3,4

к частичному окислению матрицы и образованию карбонильных групп. Возможно, сильное удерживание иона аммония и органических азотсодержащих соединений обусловлено следующими взаимодействиями:



Чем больше число радикалов в составе амина и чем они гидрофобнее, тем сильнее их удерживание на катионообменнике. Это позволяет предполагать

существенный вклад в разделение сильноудерживаемых аминов (изопропиламина, пропиламина и диэтиламина) их гидрофобных взаимодействий с матрицей сорбента.

Основные хроматографические параметры селективности и эффективности разделения определяемых компонентов представлены в табл. 2. Наилучшая достигнутая эффективность составила 19000 тт/м (для иона аммония).

Расчет коэффициентов катионного обмена. Коэффициент емкости (*k'*) непосредственно связан с искомой константой ионного обмена через концентрационный коэффициент распределения (*D*):

$$K_i = D_x C_E / Q; D = k' V_0 / V_s; k' = (t_R - t_0) / t_0,$$

где *D_x* – коэффициент распределения иона *x*; *C_E* – концентрация элюирующего иона; *Q* – удельная объемная емкость сорбента; *V_s* – объем неподвижной фазы, находящейся в колонке; *V₀* – объем подвижной фазы, находящейся в колонке, тождественный “мертвому” объему; *k'* – коэффициент емкости; *t_R* – время удерживания компонента; *t₀* – время удерживания несорбируемых компонентов.

Согласно вышесказанному, выражение для расчета *K_{А/В}* примет вид:

$$K_{A/B} = k' V_0 C_E / V_s Q.$$

Таким образом, значение константы ионного обмена возможно рассчитать по графическим зависимостям $\log k' - \log C_E$, представленным на рис. 2. Зависимости удерживания катионов от логарифма концентрации элюента имеют прямолинейный характер

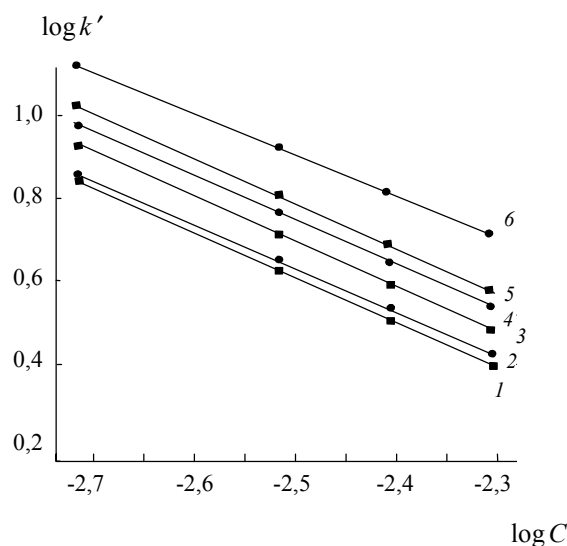


Рис. 2. Зависимость коэффициента емкости от логарифма концентрации элюента: 1 – Li⁺ (*y* = –1,203*x*–2,947; *R*² = 0,9986); 2 – Na⁺ (*y* = –1,148*x*–2,652; *R*² = 0,9994); 3 – NH₄⁺ (*y* = –1,155*x*–2,539; *R*² = 0,9992); 4 – K⁺ (*y* = –1,095*x*–2,26; *R*² = 0,9997); 5 – МА (*y* = –1,003*x*–2,471; *R*² = 0,9964); 6 – ДМА (*y* = –1,065*x*–2,645; *R*² = 0,9935)

Т а б л и ц а 3

Значения коэффициентов емкости (K')

Определяемый компонент	Концентрация элюента (метансульфонової кислоты), мМ			
	2	3	4	5
Li ⁺	6,50	4,02	3,27	2,74
Na ⁺	7,57	4,40	3,35	2,88
NH ₄ ⁺	7,88	4,86	3,83	3,12
K ⁺	8,99	5,21	4,12	3,70
МА	10,36	6,81	5,25	4,21
ДМА	15,48	10,68	7,34	6,17

для щелочных металлов, аммония, метиламина и диметиламина (с коэффициентами корреляции от 0,9835 до 0,9995), что доказывает преимущественно ионообменный характер взаимодействий сорбент – аналит. Для сильноудерживаемых аминов (пропиламин, изопропиламин, этиламин) подобные зависимости имеют более сложный характер. На основа-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrams I.M., Millar J.R.* // *Reactive and Functive Polymers.* 1997. **35**. P. 7.
2. Современное состояние жидкостной хроматографии / Под ред. Дж. Киркланда. М., 1974.
3. *Davankov V., Tsurupa M., Ilyin M., Pavlova L.* // *J. Chromatogr. A.* 2002. **965**. P. 65.
4. *Adams I.M., Holmes E.L.* // *J. Soc. Chem. Ind. London.* 1935. **54**. № 1. P. 1.
5. *Fritz J.S., Gjerde D.T., Becker R.H.* // *Anal. Chem.* 1980. **5**. P. 1519.

Значения констант K_i и свободной энергии (ΔG) процесса ионного обмена

Определяемый компонент	K_i	$\ln K_i (\times 10^{-1})$	$DG(\times 10^2)$, Дж/моль
Li ⁺	1,06	0,61	-1,52
Na ⁺	1,12	1,13	-2,79
K ⁺	1,09	0,90	-2,22
NH ₄ ⁺	1,29	2,58	-6,39
МА	1,02	0,19	-0,48
ДМА	1,17	1,57	-3,88

нии экспериментально полученных значений времен удерживания рассчитаны коэффициенты емкости определяемых катионов при различных концентрациях метансульфонової кислоты (табл. 3)

$$\log k' = -\log C_E + \log K_i - \log V_o + \log V_s + \log Q.$$

Искомые данные по расчету констант ионного обмена, а также значения свободной энергии процесса сорбции представлены в табл. 4.

6. *Hajos P., Inczedy J.* // *J. Chromatogr.* 1980. **201**. P. 253.
7. *Sevenich G. J., Fritz J.S.* // *React. Polym.* 1988. **4**. P. 195.
8. *Klingenberg A., Seubert A.* // *J. Chromatogr.* 1993. **640**. P. 167.
9. *Klampf C.W., Buchberger W., Rieder C., Bonn J.K.* // *J. Chromatogr. A.* 1997. **770**. P. 23.
10. *Seubert A., Klingenberg A.* // *J. Chromatogr. A.* 1997. **782**. P. 149.
11. *Klingenberg A., Seubert A.* // *J. Chromatogr. A.* 1998. **804**. P. 63.
12. *Пирогов А.В., Чернова М.В., Немцева Д.С., Шпигун О.А.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия.* 2002. **43**. С. 172.
13. *Chambers T.K., Fritz J.S.* // *J. Chromatogr. A.* 1998. **797**. P. 139.
14. *Dumont D.J., Fritz J.S.* // *J. Chromatogr. A.* 1995. **705**. P. 149.

Поступила в редакцию 02.09.03

ION CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF THE SELECTIVITY COEFFICIENTS OF SEVERAL INORGANIC CATIONS AND DERIVATIVES OF AMINES ON THE SULFOACYLATED PS-DVB BEADS CATION-EXCHANGER

M. V. Chernova, G. V. Shashnina, A. V. Pirogov, O. A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

The technique of synthesis of sulfoacylated PS- DVB cation-exchanger with high degree of cross-linking was given. The selectivity and efficiency of the separation of several inorganic cations and derivatives of amines are investigated by ion chromatography with conductometric detection. It is established that ion-exchange mechanism of the separation is major for the alkali metals, ammonia and amines. From the experimental data, the selectivity coefficients and Gibbs's energies for all the analytes were calculated.