

УДК 543.544

СИНТЕЗ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНООБМЕННИКОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛСИЛИКАГЕЛЕЙ, ДИНАМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОЛИЗОВАННЫМ МАЛЕИНИЗИРОВАННЫМ ЛЬНЯНЫМ МАСЛОМ

К.А. Кузьмина, П.Н. Нестеренко

(кафедра аналитической химии)

С целью получения карбоксильных катионообменников для ионной хроматографии предложено использовать динамическое модифицирование поверхности октил- и октадецил-силикагелей гидролизованным малеинизированным льняным маслом (ГМЛМ). Оценено количество иммобилизованного ГМЛМ и ионообменная емкость сорбентов. Изучена ионообменная селективность полученных сорбентов для катионов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония в разбавленных растворах азотной кислоты. Проведено сравнение селективности новых сорбентов с селективностью промышленно выпускаемых аналогов.

Карбоксильные катионообменники широко используются в ионной хроматографии (ИХ) для определения катионов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония в различных природных и промышленных водах, пищевых продуктах, лекарственных препаратах и др. Как правило, одновременное селективное и эффективное разделение данных катионов за приемлемое время возможно при использовании карбоксильных катионообменников с относительно кислыми карбоксильными группами с $pK < 3,0$. Соответствующие карбоксильные катионообменники могут быть получены путем закрепления на поверхности силикагеля α -аминокислот [1], полиаспарагиновой или иминодиуксусной кислоты [1-3] или использования сорбентов с закрепленным полимерным слоем, содержащим фрагменты малеиновой или итаконовой кислот с вицинальными карбоксильными группами.

Среди последних, наиболее широкое распространение получили карбоксильные катионообменники на основе силикагеля, покрытого слоем сополимера полибутадиена с малеиновой кислотой, – так называемые сорбенты Шомбурга [4, 5]. Компанией “Hamilton” (США) разработаны колонки PRP-X800 на основе ПСТ-ДВБ матрицы с привитым слоем полиитаконовой (полиметиленаантарной) кислоты [6]. Компания “Dionex” (США) выпускает колонки Ion Pac CS12, CS14 и CS16 на основе макропористого высокосшитого сополимера этилвинилбензол-дивинилбензола, модифицированного ионообменным карбоксилсодержащим полимером [7]. Однако все эти сорбенты име-

ют общие недостатки – высокая стоимость исходных реагентов, сложность проведения воспроизводимого синтеза полимерного слоя и зависимость результатов хроматографического определения от состава этого слоя. Поиск более простых подходов к синтезу карбоксильных катионообменников остается актуальной задачей.

Одним из возможных путей решения этой проблемы может служить использование малеинизированного льняного масла (МЛМ) для создания карбоксилсодержащего слоя. Это обусловлено тем, что малеинизация растительного масла хорошо изучена, МЛМ является недорогим продуктом многотоннажного синтеза, при гидролизе которого ангидридные группы становятся вицинальными карбоксильными группами. Поскольку молекулы гидролизованного МЛМ (ГМЛМ) содержат объемные гидрофобные радикалы, то такие молекулы могут адсорбироваться на неполярных сорбентах. Поэтому представляется возможным получить карбоксильный катионообменник динамическим модифицированием неполярных сорбентов ГМЛМ. Целью данной работы является получение карбоксильного катионообменника на основе алкилсиликагеля, динамически модифицированного ГМЛМ, и изучение его ионообменных свойств по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. Малеинизированное льняное масло (малеинизировано на 15% по массе) предоставлено докт. хим. наук М.Ю. Евтушенко.

МЛМ представляет собой вязкую жидкость (плотность порядка 1 г/мл) темно-коричневого цвета. Для динамического модифицирования ГМЛМ использовали готовые хроматографические колонки “Kromasil 100-C8E” 150×4 мм (БиохимМак СТ, Россия), заполненную октилсиликагелем с размером частиц 6 мкм, и Spherisorb ODS 250×4,6 мм, заполненную октадецилсиликагелем с размером частиц 10 мкм. Для сравнения использовали ионообменные колонки “Universal Cation” (“Alltech”, США), 100×4,6 мм, с диаметром частиц 5 мкм и ПСДБ-МК (Россия), 150×4,6 мм, с диаметром частиц 5 мкм.

В работе использовали хроматограф для ВЭЖХ, состоящий из насоса высокого давления модель LC-10ATvp (“Shimadzu”, Япония), петлевого дозатора модель 7125 (“Rheodyne”, США) с петлей объемом 20 мкл, кондуктометрического детектора “Conductolyzer 5300B” (“LKB Bromma”, Швеция) или спектрофотометрического детектора с переменной длиной волны “microUVIS20” (“Carlo Erba Instruments”, Италия) и системы обработки хроматографических данных “Экохром” (Россия).

В качестве элюентов использовали водные растворы азотной кислоты (“ч.”, “Реахим”, Россия). В качестве образцов использовали 10 мМ растворы солей (нитраты лития, натрия, калия, аммония, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция, бария; калия бромид) квалификации не ниже “ч.д.а.” (“Реахим”, СССР).

Методика гидролиза МЛМ и фракционирования ГМЛМ. Для гидролиза 34,5 г МЛМ использовали раствор 10 г NaOH в 50 мл дистиллированной воды при постоянном нагревании и перемешивании в течение 1 ч до полной гомогенизации реакционной смеси с последующей фильтрацией. При обработке фильтрата 20 мл 10 М соляной кислоты произошло образование водной и органической фракций (I). Органическую фракцию (I) отделяли экстракцией *n*-гексаном. Затем к органической фракции (I) доба-

вили дистиллированную воду (75 мл) и раствор NaOH (до pH 12,0–12,5). При этом произошло образование водной и органической фракций (II). Для извлечения молекул ГМЛМ из водной и органической фракций (II) использовали повторную экстракцию *n*-гексаном. При этом водную фракцию (II) предварительно подкисляли концентрированным раствором уксусной кислоты, доводя pH среды до 2–3.

Методика приготовления раствора ГМЛМ для насыщения колонок. После удаления растворителя из водной фракции (II) был получен маслообразный остаток, использованный для приготовления водного раствора с условной концентрацией 0,1 М (в пересчете на малеинизированную линоленовую кислоту). Значение pH полученного раствора довели до 6,5 с помощью 0,05 М серной кислоты, затем разбавляли водой до получения раствора ГМЛМ с условной концентрацией 0,005 М. Слабая опалесценция полученного раствора исчезала после фильтрования через нейлоновый мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Однако через три дня раствор снова приобретал опалесценцию, что указывает на коагуляцию ГМЛМ в водном растворе и на необходимость динамического модифицирования хроматографических колонок свежеприготовленным раствором ГМЛМ. После насыщения ГМЛМ колонок “Kromasil 100-C8E” (“БиохимМак СТ”, Россия) и “Spherisorb ODS” (LDC, США) получили катионообменные сорбенты C8-МЛМ и C18-МЛМ соответственно.

Результаты и их обсуждение

Получение новых катионообменников. Известно, что при малеинизации растительного масла происходит присоединение малеинового ангидрида к атому углерода, содержащему атом водорода в аллильном положении, в результате чего этот атом водорода мигрирует, изменяя положение двойной связи (рис. 1). Обычно для малеинизации используют льняное мас-

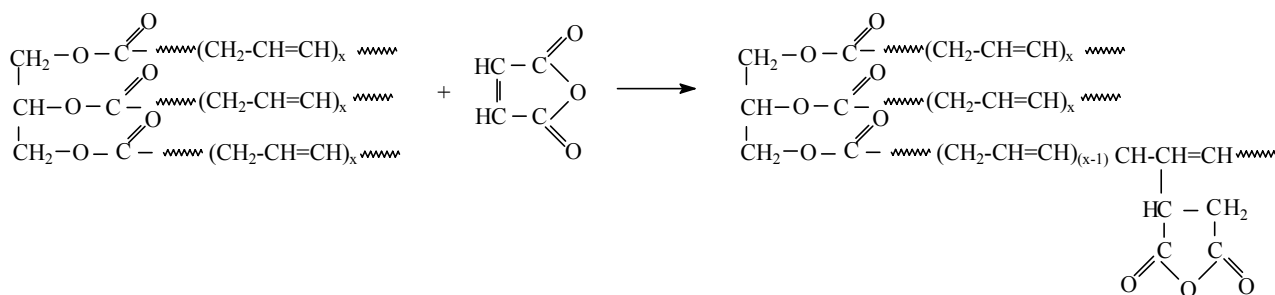


Рис. 1. Схема малеинизации льняного масла, где $x = 1$ для остатка олеиновой кислоты ; $x = 2$ для остатка линолевой кислоты, $x = 3$ для остатка линоленовой кислоты

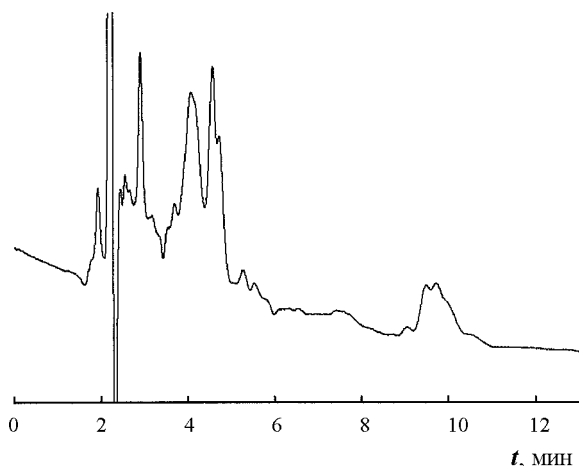


Рис. 2. Хроматограмма органической фракции (II) МЛМ, колонка Kromasil 100-C8E (150x4 мм), элюент 85% метанол с добавкой 0,1% H_3PO_4 (УФ-детектор, 254 нм)

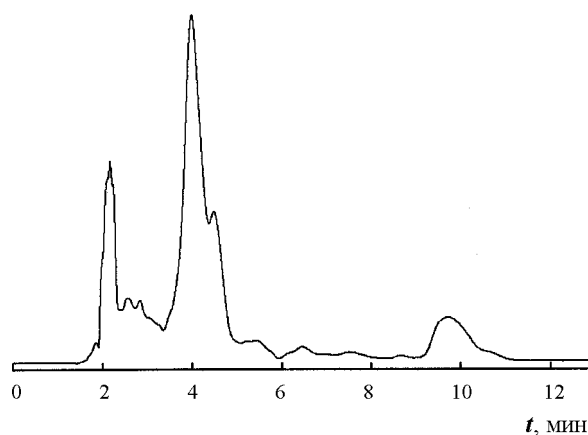


Рис. 3. Хроматограмма водной фракции (II) МЛМ, колонка Kromasil 100-C8E (150x4 мм), элюент 85% метанол с добавкой 0,1% H_3PO_4 (УФ-детектор, 254 нм)

ло, поскольку вследствие высокого содержания остатков линоленовой кислоты (до 60–61%) в льняном масле содержится большое количество двойных связей, по которым может быть проведена реакция малеинизации. При этом МЛМ быстрее высыхает и образует более прочные полимерные пленки, что очень важно для лакокрасочной промышленности.

МЛМ можно гидролизовать для раскрытия ангидридного цикла и получения карбоксильных групп, что и положено в основу предложенной методики. После щелочного гидролиза МЛМ проводили два фракционирования. При первом – отделяли неорганические примеси от органических продуктов реакции малеинизации. Второе фракционирование проводили для отделения молекул ГМЛМ от ненужных компонентов льняного масла, непрореагировавших с малеиновым ангидридом. Для этого раствор ГМЛМ подщелачивали для более полной диссоциации карбоксильных групп, а затем экстрагировали ненужные компоненты льняного масла в гексан. Молекулы ГМЛМ в силу гидрофобности органических радикалов боковой цепи должны адсорбироваться на поверхности неполярных сорбентов. Таким образом, появляется возможность простого получения карбоксильного катионообменника.

Оценка однородности полученных экстрактов ГМЛМ и эффективности экстракции была проведена с помощью ОФ ВЭЖХ. Водную и органическую фракции (II) хроматографировали на колонке с октилсиликагелем, используя в качестве подвижной фазы метанол с добавкой 0,1% фосфорной кислоты

(85:15) при фотометрическом детектировании на длине волны 254 нм (рис. 2, 3). Из полученных хроматограмм видно, что водная фракция (II) более однородна по составу, чем органическая (II). Однако эти фракции незначительно различаются по гидрофильности и основные хроматографические пики имеют близкие времена удерживания. Для модифицирования неполярных фаз при получении карбоксильных катионообменников была выбрана более однородная водная фракция. Можно предположить, что динамически модифицированные этой фракцией сорбенты для ОФ ВЭЖХ будут стабильны в водных элюентах, поскольку основные компоненты фракции заметно удерживаются (около 4 мин) на октилсиликагеле даже при элюировании 85% метанольным раствором (рис. 2, 3).

Для получения карбоксильных катионообменников на основе обращенно-фазовых сорбентов проводили насыщение раствором водной фракции (II) ГМЛМ колонок с октил- и октадецилсиликагелем, предполагая, что различия в длине цепи гидрофобных молекул на поверхности силикагелей могут влиять на адсорбцию длинноцепочечных молекул ГМЛМ и, следовательно, на ионообменные свойства конечных катионообменников.

Ионообменные свойства полученных сорбентов. Из полученных хроматограмм насыщения хроматографических колонок ГМЛМ оценили величины ионообменной емкости, которые составили 1,0 и 2,9 ммоль/кол. для октил- и октадецилсиликагелей (ОДС) соответственно. Величина ионообменной емкости для по-

Ионообменная селективность изученных сорбентов

Катион	Коэффициент селективности $\alpha = k_{Me}/k_{Li}$			
	С8-ГМЛМ	С18-ГМЛМ	промышленно выпускаемые колонки	
			Universal Cation	ПСДБ-МК
Na ⁺	1,02	1,11	1,37	1,54
NH ₄ ⁺	1,03	1,25	1,55	1,85
K ⁺	1,04	1,42	2,07	2,78
Rb ⁺	1,06	1,54	2,42	3,44
Cs ⁺	1,09	1,61	3,01	4,54
Mg ²⁺	4,2	3,32	4,25	6,5
Ca ²⁺	4,36	3,39	5,36	9,63
Sr ²⁺	4,64	3,41	6,16	12,36
Ba ²⁺	4,70	3,59	9,07	14,98

лученного катионообменника на основе ОДС оказалась больше, чем для октилсиликагеля, что связано с различием в длине цепи, привитых алкильных радикалов на поверхности силикагеля, влияющей на гидрофобность сорбента.

Основное внимание уделяли изучению ионообменной селективности для катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Исследование катионообменных свойств сорбентов проводили, используя 0,2–10 мМ растворы азотной кислоты в качестве элюентов и косвенный кондуктометрический сигнал.

Сорбент С8-ГМЛМ. Для сорбента С8-ГМЛМ наблюдали частичное или полное наложение пиков катионов щелочных металлов и аммония с системным пиком при использовании 1 мМ и 0,5 мМ HNO₃ в качестве элюента. Данные по удерживанию этих катионов при использовании 0,2 мМ HNO₃ показали отсутствие селективности этого сорбента по отношению к катионам щелочных металлов (таблица).

Хроматографические пики катионов щелочноземельных металлов хорошо отделялись от системного пика во всем интервале изученных концентраций элюента (0,2–1,0 мМ азотная кислота), но селективность разделения внутри этой группы катионов оказалась незначительной (см. таблицу). Таким образом, сорбент С8-ГМЛМ может быть использован только

для группового разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 4).

Сорбент С18-ГМЛМ. Для оценки катионообменных свойств сорбента С18-ГМЛМ в качестве элюента использовали 2,5 мМ раствор азотной кислоты. Данный сорбент проявлял селективность к катионам щелочных металлов и аммония (таблица) и не намного уступал в селективности промышленно выпускаемым аналогам. Однако по отношению к щелочноземельным металлам сорбент С18-ГМЛМ также оказался малоселективным (таблица, рис. 5).

Как видно из таблицы, селективность между группами катионов щелочных и щелочноземельных металлов достаточно высокая для сорбентов С8-ГМЛМ и С18-ГМЛМ и несколько уменьшается при переходе от октадецилсиликагеля к октилсиликагелю. По-видимому, это связано не только с различной длиной колонок, но и с различной степенью насыщения поверхности алкилсиликагеля молекулами ГМЛМ.

Изменений в свойствах сорбентов на основе октил- и октадецилсиликагелей, динамически модифицированными ГМЛМ не наблюдали в течение 150 ч работы с колонками.

Таким образом, удалось получить новые карбоксильные катионообменники на основе алкилсиликагеля, динамически модифицированного ГМЛМ. Однако

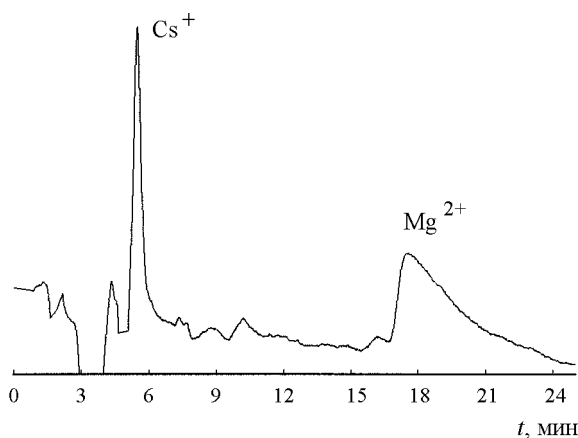


Рис. 4. Хроматограмма смеси нитратов цезия и магния. Колонка С8-МЛМ (150x4 мм, 6 мкм) элюент 0,2 ММ HNO_3 , скорость потока 0,8 мл/мин, кондуктометрический детектор

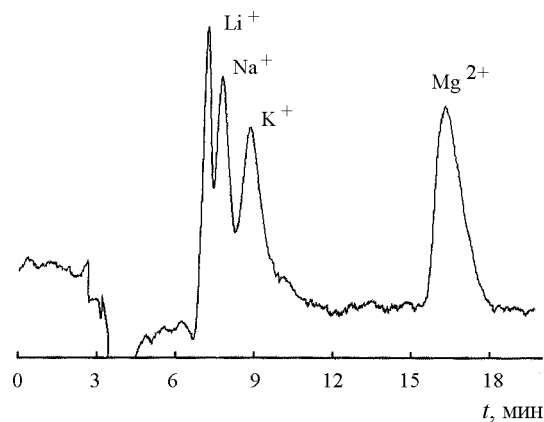


Рис. 5. Хроматограмма разделения смеси нитратов металлов. Колонка С18-МЛМ (250x4,6, 10 мкм) элюент 2,5ММ HNO_3 , скорость потока 0,8 мл/мин, кондуктометрический детектор

полученные сорбенты пока уступают в селективности по отношению к катионам щелочных, щелочноземель-

ных металлов и аммония промышленно выпускаемым аналогам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Элефтеров А.И., Нестеренко П.Н., Шпигунов О.А. //ЖАХ. 1996. **51**. С. 887.
2. Элефтеров А.И., Нестеренко П.Н., Шпигунов О.А. //ЖАХ. 1996. **51**. С. 972.
3. Кебец П.А., Кузьмина К.А., Нестеренко П.Н. //Журн. физич. химии. 2002. **76**. С. 1639.
4. Kolla P., Kohler J., Schomburg G. //Chromatographia. 1987. **23**. Р. 465.
5. Schomburg G., Kohler J., Figge H., Deege A. //Chromatographia. 1984. **18**. Р. 265.
6. Bashir W., Tyrrell E, Feeney O., Paull B. //J. Chromatogr. 2002. **A. 964**. Р. 113.
7. Weiss J, Jensen D. //Anal. Bioanal. Chem. 2003. **375**. Р. 81.
8. Koch H.P. //J. Chem. Soc. 1948. **8**. Р. 1111.
9. Trivedi B. C., Cukbertson B. M. //Maleic anhydrid. Plenum Press. N.Y., 1982.

Поступила в редакцию 02.12.04

SYNTHESIS AND CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF CARBOXYLIC CATION-EXCHANGERS BASED ON ALKYL SILICA DYNAMICALLY MODIFIED WITH HYDROLYSED MALEINISED LINSEED OIL

К.А. Kuzmina, P.N. Nesterenko

(Division of Analytical Chemistry)

New carboxylic cation exchangers were prepared by dynamic modification of octyl- and octadecyl – silica with hydrolyzed maleinised linseed oil (HMLO). The approximate amount of loaded HMLO and ion exchange capacity were evaluated. The selectivity of the separation of alkali, alkaline-earth and ammonia cations was investigated by ion chromatography with conductimetric detection. The comparison of ion-exchange selectivity of prepared ion-exchangers and some of commercial carboxylic cation exchange analogues is performed.