

УДК 543.544.6

## ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЕМЫХ АНИОНОВ НА ПОЛИСТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ АНИОНООБМЕННИКАХ

Т.Н. Касьянова, А.Д. Смоленков, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

*(кафедра аналитической химии; e-mail: tnkrd@rambler.ru)*

Методом хлорметилирования и последующего аминирования получены анионообменники на основе полистирол-дивинилбензола со степенью сшивки 50%. Показано, что в удерживание поляризуемых анионов на данных сорбентах помимо ионного обмена значительный вклад вносит взаимодействие с матрицей анионообменников. Для уменьшения этого эффекта предложено использовать в качестве добавок к элюенту вещества, способные блокировать центры адсорбции на поверхности неподвижной фазы. Показано, что добавление в элюент 0,15 мМ *n*-гидроксibenзонитрила увеличивает эффективность пика  $\text{NO}_3^-$  с 820 до 5100 Тг/м.

Ионная хроматография – современный высокоэффективный метод определения веществ ионного характера в объектах окружающей среды, лекарственных формах и пищевых продуктах. Одним из важнейших направлений развития хроматографических методов является поиск методических приемов для повышения эффективности и экспрессности анализа.

В ионной хроматографии в качестве матрицы анионообменников наиболее широко используются сополимеры стирола и дивинилбензола, причем в последнее время стараются получать сополимеры с высокой степенью сшивки (20% и более), так как они характеризуются большей механической стабильностью [1]. Однако при использовании ионообменных смол на основе сополимеров стирола и дивинилбензола удерживание анионов может определяться не только ионообменными, но и неионообменными взаимодействиями. Адсорбционные взаимодействия наблюдаются, как правило, для всех поляризуемых неорганических и органических ионов, которые характеризуются низкой энергией гидратации, гидрофобностью и сильными  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями с ароматической основой ионообменника. В некоторых случаях даже разделение простых неорганических анионов, таких как нитрат и бромид, полностью определяется адсорбционными свойствами сорбента [2], что и было замечено в работах [3–6]. Энтальпия сорбции ( $\Delta H_{m \rightarrow s}$ ) нитрат- и бромид-иона составляла соответственно  $-8,1$  и  $-8,6$  кДж/(моль·К) (индекс  $m \rightarrow s$  означает массоперенос из подвижной фазы в стационарную). Для фторид-, хлорид-, фосфат- и сульфат-ионов данный параметр либо мал, либо равен нулю [2].

Неионообменные взаимодействия приводят к возникновению нелинейных изотерм ионного обмена, узкому диапазону линейной зависимости сигнала от концентрации определяемого иона, а также существенному размыванию пиков определяемых веществ. Поэтому минимизация взаимодействий такого рода способствует улучшению хроматографических характеристик и является важной задачей химика-аналитика.

Цель данной работы – подбор подвижных фаз для количественного определения поляризуемых анионов на полистирол-дивинилбензольных анионообменниках, а также изучение влияния на ионохроматографическое разделение добавок, блокирующих адсорбционные взаимодействия.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура и реагенты.** Эксперименты проводили на хроматографе «Стайер» («Аквилон», Россия), укомплектованном кондуктометрическим детектором. В работе использовали стальные колонки размером 4×50 мм, которые заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар. Для подавления фонового сигнала применяли колонку размером 4,6×150 мм, заполненную катионообменником «Dowex 50WX8» 200–400 mesh в  $\text{H}^+$ -форме («Supelco», США). Объем вводимой пробы составлял 50 и 100 мкл.

В процессе синтеза использовали следующее оборудование: термостат «Mettert» (Германия), вакуумный насос «Laboport» (Германия), ультразвуковую ванну «Canpur» (Россия), механическую мешалку «Eurostar» (Германия).

В качестве матрицы для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%, диаметром зерен  $3,3 \pm 0,2$  мкм, площадью поверхности  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , общим объемом пор  $0,64 \text{ см}^3/\text{г}$  и средним диаметром пор 6 нм (лаборатория хроматографии химического факультета МГУ) [7].

Для модифицирования матрицы применяли следующие реактивы: 40%-й водный раствор формальдегида («Лаверна», Россия), хлористый тионил («Merck», Германия), хлорсульфоновая кислота («Aldrich», США), ледяная уксусная кислота («х.ч.») («Рехим», Россия), ацетонитрил («ос.ч.» для ЖК) («Иреа 2000», Россия), соляная кислота, гидроксид натрия («х.ч.») («Химмед», Россия), этанол («Лабтех», Россия). Для аминирования использовали 40%-й водный раствор триметиламина, N,N-диэтилэтанолламин ( $\geq 99,5\%$ ) («Aldrich», Германия) и N,N-диметилгидразин («Merck», Германия).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали реактивы следующей квалификации: бензойная кислота ( $\geq 99,0\%$ ), гидроксид натрия ( $\geq 98,0\%$ ), хлорная кислота («Fluka», Швейцария), карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, сульфат калия, нитрат калия, хлорид лития, дигидрофосфат натрия («ч.д.а.»), фторид калия («х.ч.») («Химмед» и «Лабтех», Россия).

Исходные растворы солей с концентрацией 10 ммоль/л готовили растворением их точных навесок. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных. Элюенты готовили из 200 ммоль/л растворов карбоната натрия, гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия, 5 ммоль/л бензойной кислоты и 100 ммоль/л хлорной кислоты. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную воду.

Синтез анионообменников проводили по методике, описанной в работе [3]. Объем добавленного аминирующего агента и емкость полученных сорбентов,

определенная хроматографическим способом, представлены в табл. 1.

### Результаты и обсуждение

**1. Использование карбонатного буферного раствора в качестве элюента.** Для изучения ионохроматографического поведения анионов на полученных сорбентах вначале был выбран двухколоночный вариант ионной хроматографии с карбонатным буферным раствором в качестве элюента. Однако при использовании этой стандартной для ионной хроматографии подвижной фазы наблюдается аномальное удерживание нитрата, причем его пик очень размыт, что делает практически невозможным количественное определение. Хроматограммы неорганических анионов на некоторых синтезированных анионообменниках представлены на рис. 1.

**2. Использование гидроксида натрия с добавкой хлорной кислоты в качестве элюента.** В работе [8] с использованием анионообменников высокой емкости предложен элюент, состоящий из смеси хлорной кислоты, гидроксида натрия и карбоната натрия. Эффективность применения для этих целей перхлората объясняется высоким сродством данного аниона к четвертичным аммониевым функциональным группам. Если перхлорат-ион введен в качестве добавки к подвижной фазе, то у аниона хлорной кислоты с ароматической основой анионообменника наблюдаются более сильные сорбционные взаимодействия, чем у нитрат-иона. С помощью конкурирующей реакции такого рода можно добиться значительного уменьшения  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий  $\text{NO}_3^-$ -иона с бензольными кольцами полистирол-дивинилбензола. На рис. 2 представлена хроматограмма пяти неорганических анионов на анионообменнике ТМА с хлорной кислотой в качестве добавки к элюенту. При использовании подвижной фазы, состоящей из 0,1 мМ  $\text{HClO}_4 + 10 \text{ мМ NaOH}$ , удается добиться наиболее полного разделения анионов, причем порядок выхода

Таблица 1

Функциональные группы и емкость полученных анионообменников

Сорбент	Аминирующий агент	Объем амина, мл	Емкость, ммоль/г
ТМА	триметиламин	15	0,080
ДЭЭА	N,N-диэтилэтанолламин	15	0,013
НДМГ	N,N-диметилгидразин	10	0,055

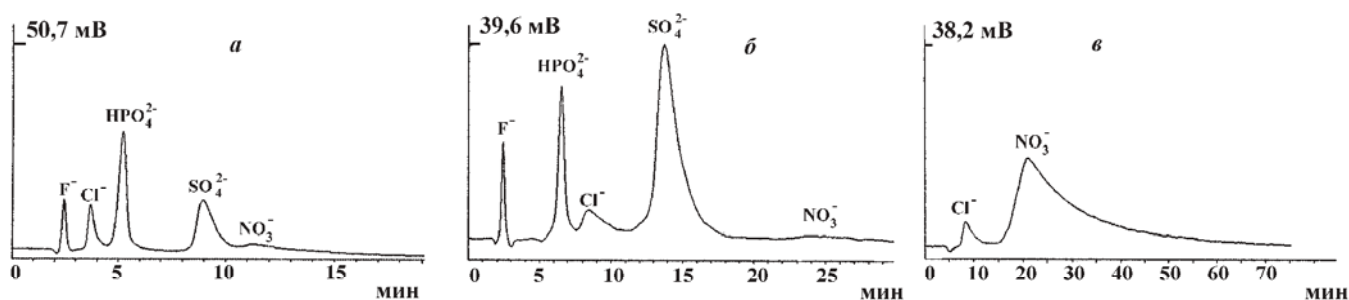


Рис. 1. Разделение неорганических анионов при использовании в качестве элюента смеси 1,8 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1,7 мМ  $\text{NaHCO}_3$ :  
 а – анионообменник НДМГ (скорость подачи подвижной фазы 1,0 мл/мин, концентрация нитрат-иона в образце составляет 25 мг/л);  
 б – анионообменник ТМА (скорость подачи подвижной фазы 1,1 мл/мин, концентрация нитрат-иона в образце составляет 25 мг/л);  
 в – анионообменник ТМА (скорость подачи подвижной фазы 1,0 мл/мин, концентрация нитрат-иона в образце составляет 620 мг/л)

Таблица 2

Хроматографические характеристики определения неорганических анионов на анионообменнике ТМА при добавлении в элюент перхлорат-иона (условия на рис.2)

Параметр	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
$t'$ , мин	1,17	3,25	5,19	10,00	12,52	22,22	58,57
$k'$	0,33	0,91	1,43	2,76	3,52	6,24	16,45
$\alpha_{\text{Cl}^-}$	0,36	1	1,60	3,08	3,85	6,84	18,02
$N$ , ТТ/м	6600	5700	5000	7300	5700	7900	5200
$C_{\text{мин}}$ , мкг/л	0,2	0,2	0,7	1,3	1,3	1,4	4,9

становится традиционным для ионной хроматографии. Недостатком добавления в элюент перхлората может являться высокая фоновая электропроводность хлорной кислоты. Однако полученные пределы обнаружения (табл. 2) позволяют говорить о возможности чув-

ствительного определения анионов в концентрациях, характерных для их определения при анализе природных вод.

**3. Использование бензойной кислоты в качестве элюента.** Поляризуемые анионы могут взаимодействовать с матрицей ионообменной смолы путем образования  $\pi$ - $\pi$ -комплексов. Известно, что комплексы такого рода способны образовывать соединения с ароматической структурой. Поэтому можно добиться уменьшения неспецифических взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей сорбента, используя в качестве элюента ароматические соединения. Это происходит за счет более сильных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между электронной  $\pi$ -системой полистирол-дивинилбензола и бензольными кольцами вещества, входящего в состав подвижной фазы. Наиболее распространенными элюентами такого рода являются бензойная кислота и ее производные. На рис. 3 представлена хроматограмма однозарядных неорганических анионов в одноклонном варианте ионной хроматографии с использованием в качестве элюента бензойной кислоты на анионообменнике, содержащем функциональную группу N,N-

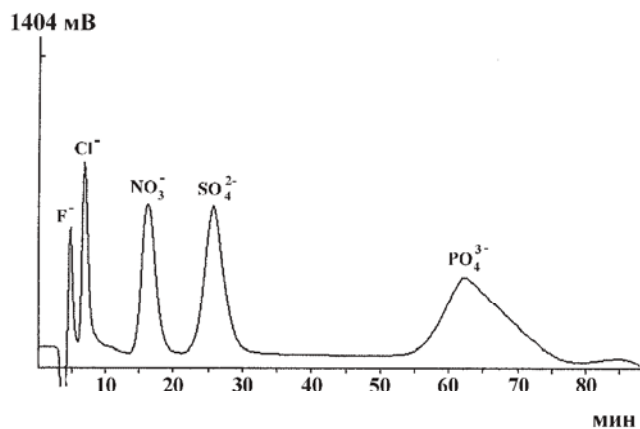


Рис. 2. Хроматограмма неорганических анионов на анионообменнике ТМА. Условия хроматографирования: элюент 0,1 мМ  $\text{HClO}_4$  + 10 мМ  $\text{NaOH}$ , скорость подачи подвижной фазы 0,5 мл/мин. Модельная смесь содержит 2,5 мг/л  $\text{F}^-$ , 5 мг/л  $\text{Cl}^-$ , по 25 мг/л  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , 50 мг/л  $\text{PO}_4^{3-}$

Таблица 3

Хроматографические характеристики определения неорганических анионов на анионообменнике ДЭА при использовании в качестве элюента бензойной кислоты (условия на рис. 3)

Параметр	F <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
t', МИН	6,34	7,37	11,09	13,80	20,46	28,39
k'	10,23	11,89	17,89	22,26	33,00	45,79
α <sub>Cl<sup>-</sup></sub>	0,57	0,66	1	1,24	1,84	2,56
N, Тг/м	7000	5000	7000	27000	15600	12700
C <sub>мш</sub> , МКГ/л	3,4	32,6	13,3	14,8	24,7	33,0

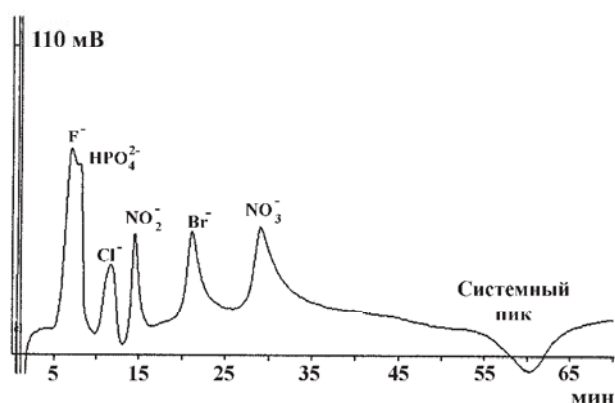


Рис. 3. Хроматограмма неорганических анионов на анионообменнике ДЭА. Условия хроматографирования: элюент 1 мМ бензойной кислоты (рН 3,74), скорость подачи подвижной фазы 1,0 мл/мин, кондуктометрическое детектирование. Модельная смесь содержит (мг/л): F<sup>-</sup> (1,9), Cl<sup>-</sup> (3,5), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (9,2), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (12,4), Br<sup>-</sup> (16,0), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (38,8)

диэтилэтаноламина. На хроматограмме наблюдается системный пик, что увеличивает продолжительность анализа. В табл. 3 приведены некоторые хроматографические характеристики.

По литературным данным [2], при использовании в качестве элюента бензойной кислоты достигается, как правило, большая чувствительность, чем при использовании бензоата натрия или калия, однако пределы обнаружения ионов в одноклоночной ионной хроматографии обычно выше, чем в двухклоночной. Поэтому в большинстве случаев предпочтение отдается двухклоночному варианту.

**4. Использование карбонатного элюента с добавкой *n*-гидроксибензонитрила.** Показано, что в двухклоночном варианте ионной хроматографии добавление *n*-гидроксибензонитрила наилучшим образом блокирует центры адсорбции на поверхности неподвижной фазы. С одной стороны, это соединение имеет в своей структуре бензольное кольцо, а с другой стороны, оно гораздо меньше влияет на фоновую электропроводность элюента, чем добавка перхлорат-

иона. При добавлении *n*-гидроксибензонитрила в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,4 ммоль/л чувствительность определения веществ не изменяется, при этом шум нулевой линии остается постоянным: *n*-гидроксибензонитрил – более слабая кислота (рK<sub>a</sub> = 8,0) по сравнению с угольной, образующейся после подавления. Поэтому определение веществ происходит на фоне именно угольной кислоты, а *n*-гидроксибензонитрил не вносит вклада в шум нулевой линии.

Экспериментально было установлено количество *n*-гидроксибензонитрила, которое необходимо добавлять к элюенту, чтобы полностью блокировать центры адсорбции. Из рис. 4 видно, что при добавлении *n*-гидроксибензонитрила в элюент времена удерживания определяемых анионов до определенного момента уменьшаются, а при концентрации добавки более 1·10<sup>-4</sup> моль/л все доступные центры адсорбции, по видимому, блокируются, и дальнейшее добавление *n*-гидроксибензонитрила не оказывает влияния на удерживание анионов. В результате перестают наблюдаться сорбционные взаимодействия нитрат-иона с ароматической основой ионообменника, что позволяет

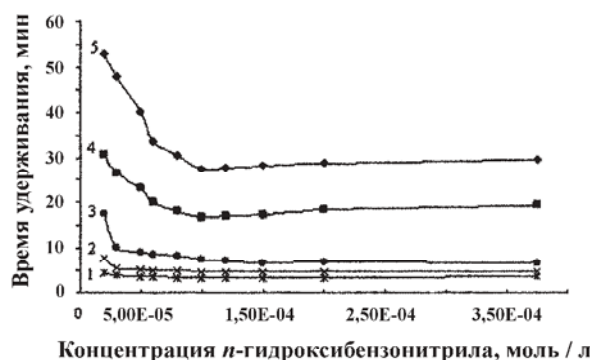


Рис. 4. Зависимость времени удерживания определяемых анионов от концентрации *n*-гидроксибензонитрила в элюенте: 1 – фторид, 2 – хлорид, 3 – нитрат, 4 – фосфат, 5 – сульфат

Таблица 4

Хроматографические характеристики определения неорганических анионов на анионообменнике НДМГ при добавлении в элюент *n*-гидроксibenзонитрила (условия на рис. 5)

Параметр	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<i>t'</i> , мин	0,19	1,07	3,96	8,01	15,50
<i>k'</i>	0,10	0,57	2,10	4,24	8,20
$\alpha_{Cl^-}$	0,18	1	3,70	7,49	14,49
<i>N</i> , Тт/м	10800	8900	5100	19400	7400

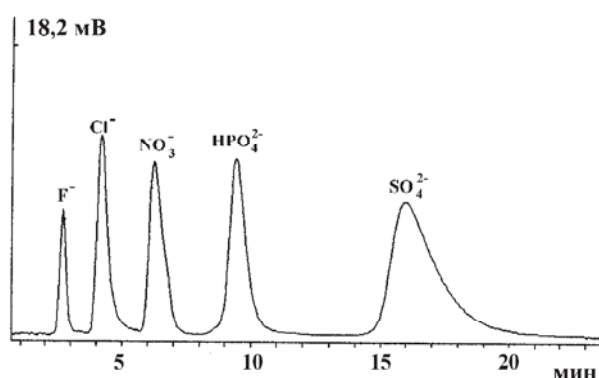


Рис. 5. Хроматограмма неорганических анионов на анионообменнике НДМГ. Хроматографические условия: элюент 0,5 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,15 мМ *n*-гидроксibenзонитрила, скорость подачи подвижной фазы 1,2 мл/мин. Модельная смесь содержит (мг/л): F<sup>-</sup> (1,9), Cl<sup>-</sup> (3,5), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (15,0), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (38,4), HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (38,4)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huck C.W., Bonn G.K. // Chem. Eng. Technol. 2005. **28**. P. 1457.
2. Weiss J. // Ion Chromatography. 2 ed. Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, Tokyo, 1995. P. 27.
3. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Изв. вуз. Сев.-Кавк. региона. Естеств. науки. Приложение. 2006. № 8. С. 24.
4. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бухбергер В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. **6**. С. 827.
5. Biesaga M., Schmidt N., Seubert A. // J. Chromatogr. A. 2004. **1026**. P. 195.
6. Schmidt N., Biesaga M., Seubert A. // Microchim. Acta. 2004. **146**. P. 119.
7. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 339.
8. Nowak M., Seubert A. // J. Chromatogr. A. 1999. **855**. P. 91.

Поступила в редакцию 24.04.07

## MOBILE PHASES FOR DETERMINATION OF THE POLARIZABLE ANIONS ON THE POLYSTYRENE-DIVINYLBENZENE-BASED ANION EXCHANGERS

T.N. Kas'ynova, A.D. Smolenkov, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

Styrene-divinylbenzene-based anion exchangers with cross-linking degree 50% have been prepared. The synthesis includes a chloromethylation procedure of the matrix and its further amination. It was found that polarizable anions exhibit very strong non-ionic interactions with the matrix of the anion exchangers. The problem can be eliminated by the addition substances, which are able to block adsorption sites on the surface of the stationary phase, into the mobile phase. It was shown that an addition 0.15 mM *p*-hydroxybenzonitrile to the carbonate/bicarbonate eluent increases the efficiency of nitrate peak from 820 to 5100 theoretical plates per meter.