

УДК 543.544.6

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБИЗОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛКИЛСУЛЬФОНАТАМИ

О.Н. Обрезков, А.Ю. Никифоров, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Изучены свойства ряда катионообменников, полученных модифицированием обращенно-фазовых сорбентов различными ион-парными реагентами. Показано, что наилучшим модификатором для определения катионов щелочных металлов в двухколоночном варианте ионной хроматографии является додецилбензол-сульфонат.

Существенным преимуществом ионной хроматографии является возможность определения как анионов, так и катионов. Для разделения катионов в ионной хроматографии все чаще применяют сорбенты на основе силикагеля, которые обеспечивают более высокую эффективность по сравнению с полимерными ионообменниками [1]. Однако недостаточный ассортимент имеющихся сорбентов, их дороговизна и не всегда высокие эксплуатационные характеристики требуют развития простых и в то же время достаточно надежных подходов к синтезу разделяющих ионообменников.

В качестве альтернативы ионообменникам, которые содержат на поверхности химически закрепленные функциональные группы, можно рассматривать сорбенты, полученные в результате модифицирования гидрофобных носителей ион-парными реагентами. Для разделения катионов с этой целью обычно используют соли алкилсульфатов или алкилсульфонатов, содержащие в алкильном радикале 4–12 атомов углерода [2, 3]. Для восстановления поверхностного слоя функциональных групп в процессе хроматографирования модификатор может добавляться в подвижную фазу. В этом случае применение более чувствительного кондуктометрического детектирования с подавлением фонового сигнала становится проблематичным из-за относительно высокой концентрации модификатора (10^{-3} – 10^{-2} моль/л).

Цель настоящей работы – получение катионообменников путем модифицирования обращенно-фазовых сорбентов различными модификаторами и изучение свойств этих ионообменников на примере разделения катионов щелочных металлов.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на ионном хроматографе «IC-1000» (Eppendorf-Netheler Hinz GmbH, Division Biotronik, Германия) с кондуктометрическим детектором. В качестве разделяющей и подавляющей использовали колонки размерами 3×50 и 6×150 мм соответственно. Разделяющую колонку заполняли сорбентами Силасорб СФ С18, Силасорб СФ С8 и Силасорб С2 с размером частиц 7.5 мкм. Перед заполнением сорбенты обрабатывали растворами, содержащими следующие ионы-модификаторы: додецилсульфат (ДС), гексадецилсульфонат (ГС), триакоктилсульфонат (ТОС), додецилбензолсульфонат (ДБС) и додецилнафтолсульфо-

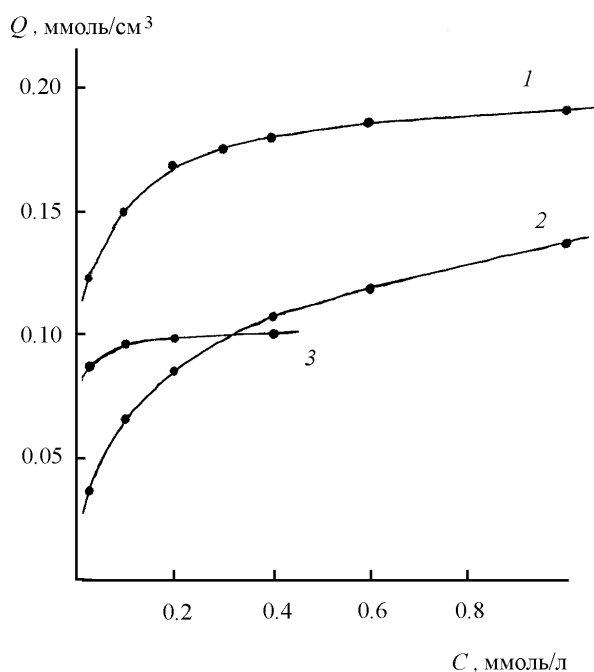


Рис. 1. Изотермы сорбции модификаторов на сорбенте Силасорб С18: 1 – ДБС, 2 – ГС, 3 – ДНС

нат (ДНС). Подавляющую колонку заполняли анионообменником «Dowex» 1×8 (100 мкм) в ОН-форме. Скорость потока элюента составляла 1.4 мл/мин, а объем вводимой пробы – 50 мкл. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации «х.ч.» за исключением гексадецилсульфоновой и триаcontилсульфоновой кислот квалификации «ч.». Растворы готовили на деионированной воде. Рабочие растворы готовили из хлоридов соответствующих металлов.

Результаты и их обсуждение

На взаимодействие обращенной фазы с неполярной частью органического модификатора влияют многие факторы и в первую очередь гидрофобность сорбата и сорбента. Влияние длины алкильного радикала неподвижной фазы на удерживание изученных модификаторов практически не проявляется для С8- и С18-фаз. В то же время ионообменная емкость* катионообменника, полученного в результате модифицирования С2-фазы, значительно ниже и оказывается недостаточной для разделения катионов щелочных металлов. Этот экспериментальный факт не противоречит литературным данным [5–7], поэтому в дальнейшем использовали более гидрофобизованные матрицы. Вероятно, в случае полярной жидкой фазы доминирующую роль в межфазовом распределении органического модификатора должна играть гидрофобность последнего. Так, более крупные алкилсульфонаты и ароматические алкилсульфонаты значительно сильнее сорбируются на поверхности обращенной фазы, обеспечивая более высокую емкость образуемого ионообменника. Изотермы сорбции некоторых ионов-модификаторов на С18-фазе представлены на рис. 1. Характер изотерм свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии всех изученных соединений с неподвижной фазой. Причем насыщение поверхности обращенной фазы более гидрофобными ТОС и ДНС происходит при их концентрации в растворе примерно на порядок ниже, чем концентрация ДБС и на $\approx 1,5$ порядка ниже по сравнению с ДС и ГС. Концентрация ДНС в растворе, соответствующая $dC_R/dC_S = 0$, находится на уровне 0.1 ммоль/л. При концентрации ДБС в растворе, равной 0.2 ммоль/л, концентрация ДБС в твердой фазе составляет примерно 90% от максимальной. В данном случае, вероятно, можно отметить корреляцию между размером и количеством ионов, адсорбированных на поверхности. Весьма важной харак-

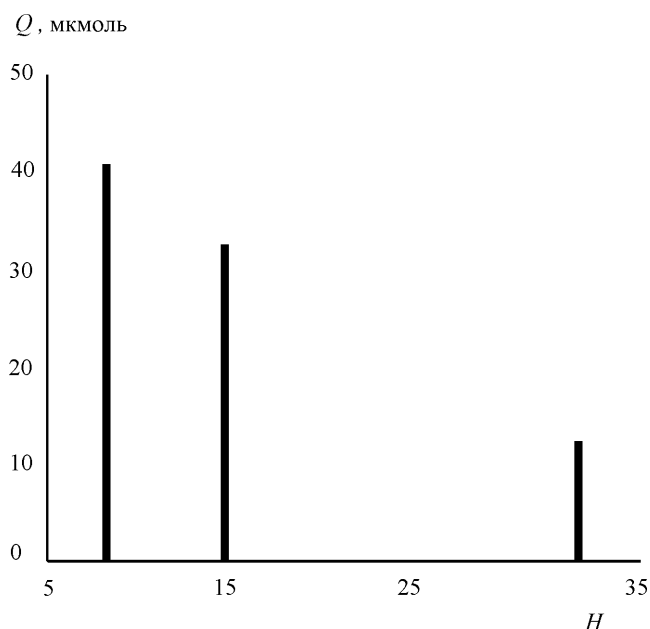


Рис. 2. Корреляция между количеством десорбированного модификатора и упрощенным критерием гидрофобности $H = a + 4b$, где a – число атомов углерода, b – число полярных групп в молекуле

теристикой полученных подобным образом ионообменников является стабильность их свойств и, в частности, емкости. В связи с этим в работе использовали два типа подвижных фаз: обычно применяемые для элюирования катионов щелочных металлов и те же элюенты, но содержащие добавки модификатора. В первом случае неподвижную фазу можно рассматривать как обычный катионообменник, содержащий на поверхности функциональные группы, более или менее прочно связанные с матрицей.

Прочность связывания ДБС и ДНС с поверхностью значительно выше по сравнению с ДС, который практически полностью десорбируется 2 л 5 мМ раствора HNO_3 . Емкость С18-фазы, модифицированной ДБС, снижается при пропускании двух литров элюента, а затем стабилизируется на уровне 0.1 ммоль/мл, оставаясь практически постоянной при прохождении 14 л элюента, что при расходе подвижной фазы 2 мл/мин соответствует примерно двум неделям работы, т.е. сорбент может относительно стабильно функционировать в водном растворе как катионообменник.

Прочность связывания ДНС с поверхностью сильнее, заметного изменения емкости не происходит после прохождения 1 л элюента. ТОС занимает промежуточное положение между ДНС и ДБС. Снижение обменной емкости при прохождении 2 л элюента коррелирует

* В литературе существуют различные взгляды на механизм разделения в условиях «хроматографии ионного взаимодействия» [4]. Авторы придерживаются концепции динамического ионного обмена и по этим причинам здесь и далее используется терминология ионного обмена.

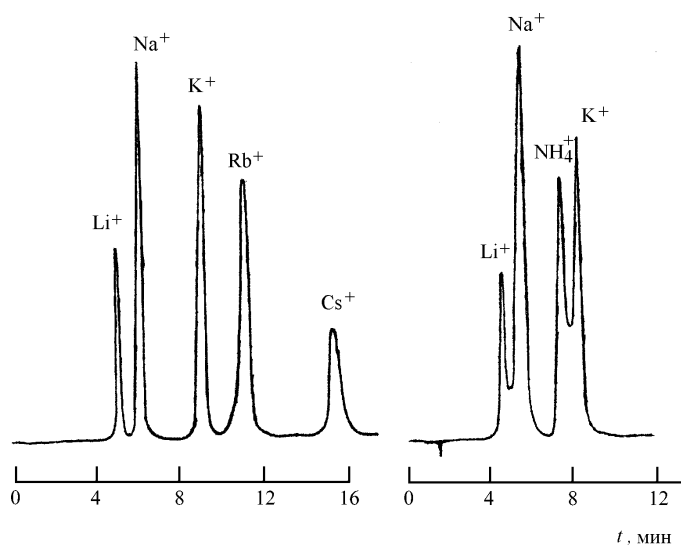


Рис. 3. Хроматограммы смеси катионов щелочных металлов на сорбентах, модифицированных: а – ДНС, б – ДБС (колонка 3×50 мм, давление 40 атм, скорость подачи элюента 1.4 мл/мин). Элюент: а – 5 мМ HNO₃, б – 5 мМ HNO₃/0.01 мМ ДБС

лирует с упрощенным критерием гидрофобности [8] (рис. 2). Для всех изученных модификаторов емкость полученных катионообменников в состоянии равновесия с водным раствором подвижной фазы, не содержащим модификатора, оказывается недостаточной для разделения катионов, константы обмена которых мало отличаются от единицы, но в более простых случаях они могут найти применение. С одной стороны, использование растворов, содержащих модификатор, в качестве подвижных фаз позволяет поддерживать «динамическое» равновесие и сократить время выхода колонки на режим. С другой стороны, изменяя концентрацию модификатора в подвижной фазе, можно варьировать емкость катионообменника. При равных концентрациях различных модификаторов в подвижной фазе времена удерживания катионов коррелируют с данными, приведенными на рис. 1. Установлено, что селективное и эффективное разделение

катионов щелочных металлов в условиях эксперимента возможно при емкости сорбента > 0.1 ммоль/мл. Для обеспечения такой емкости концентрация ДС в элюенте должна находиться на уровне 1–2 ммоль/л, а концентрация ДБС – на уровне 0.01–0.10 ммоль/л. В случае двухколоночного варианта предпочтительнее использовать ДБС, тем более, что концентрация других анионов в элюенте обычно на два порядка выше. Применение ДБС в качестве компонента подвижной фазы целесообразно также и по соображениям, связанным с растворимостью и давлением в хроматографической системе. Известно, например, что присутствие 10⁻⁵ М эйкозилсульфата в подвижной фазе приводит к значительному повышению давления в системе [2]. Таким образом, из всех изученных модификаторов наиболее подходящим и универсальным для ионохроматографического определения является ДБС. При элюировании раствором, содержащим 5 ммоль/л HNO₃ и 0.01 ммоль/л ДБС, селективность разделения сопоставима с данными, полученными для импрегнированного сульфокатионообменника на основе гранулированных сополимеров стирола и дивинилбензола [9] и с другими литературными данными по избирательности сульфокатионообменников [10]. Хроматограммы смеси катионов щелочных металлов, полученные в различных условиях, представлены на рис. 3. Хроматограммы характеризуются хорошей селективностью и эффективностью (20000–30000 ТТ/м).

Как уже отмечалось, при добавлении модификатора в подвижную фазу существует возможность регулирования емкости путем изменения его концентрации в растворе. Такой подход может оказаться полезным в аналитической практике, поскольку изменение концентрации ДБС в растворе в диапазоне от 0.01 до 0.2 ммоль/л либо сокращает время анализа простых смесей, содержащих 2–3 компонента, либо приводит к повышению селективности определения (например, в сильно минерализованных водах).

Авторы признательны РФФИ за финансовую поддержку этих исследований (грант 95-03-09571а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klingenberg A., Seuber A. // J. Chromatogr. 1993. **640**. P. 167.
2. Cassidy R.M., Elchuk S. // Anal. Chem. 1982. **54**. P.1558.
3. Smith R.L., Pietrzuk D.J. // Anal. Chem. 1984. **56**. P. 1572.
4. Haddad P.R., Jackson P.E. Ion chromatography. Principles and application. (J. Chromatogr. Libr. V.46) Amsterdam, N.Y., 1990.
5. Berendsen G.E., De Galan L. // J. Chromatogr. 1980. 196. P.21.
6. Engelhardt H., Ahr G. // Chromatographia 1981. **14**. P. 227.
7. Scott R.P.W., Kucera P. // J. Chromatogr. 1980. **196**. P. 21.
8. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии. Рига, 1988. С. 277.
9. Муравьев Д.Н., Омарова Ф.М., Обрезков О.Н. Первая Всес. конф. по ионной хроматографии. Тез. докл. 1989. М., С. 53.
10. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. М., 1985.