

УДК 543.544.6

## СИНТЕЗ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ АНИОНООБМЕННИКОВ

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

(кафедра аналитической химии; e-mail: sashaz2006@yandex.ru)

**В результате трехстадийного синтеза, включающего ацилирование сополимера стирола и дивинилбензола с 25%-й сшивкой, восстановительное аминирование карбонильных групп и последующее метилирование, синтезированы новые анионообменники для ионной хроматографии с триметиламмониевой функциональной группой. Исследованы два способа восстановительного аминирования, выбраны оптимальные условия проведения данной стадии синтеза. Хроматографические свойства сорбентов изучали в варианте ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и кондуктометрическим детектированием. Полученные анионообменники характеризуются хорошей селективностью, максимальная эффективность составила 30 000 тт/м.**

**Ключевые слова:** ионная хроматография, анионообменники, восстановительное аминирование.

Ионная хроматография – лучший современный метод определения неорганических анионов в разных объектах. К его основным преимуществам относятся высокая чувствительность, селективность и экспрессность. Ключевую роль при проведении хроматографического анализа играет выбор неподвижной фазы, поэтому разработка новых методов синтеза сорбентов, обеспечивающих хорошую эффективность и селективность разделения – одна из наиболее важных задач развития метода.

В настоящее время в ионной хроматографии в качестве матриц сорбентов наиболее распространены сополимеры стирола и дивинилбензола (ПС–ДВБ) с высокой степенью сшивки (до 55% дивинилбензола) и так называемые «сверхсшитые» полистиролы, поскольку они характеризуются высокой механической стабильностью и практически полным отсутствием набухания в подвижных фазах, применяемых в ионной хроматографии [1–4]. Классическим методом получения сильноосновных анионообменников на основе таких матриц является хлорметилирование с последующим аминированием третичными аминами [5–7]. Простота хлорметилирования полимерных матриц позволяет легко вводить большое количество функциональных групп, однако этот метод имеет ряд существенных недостатков. Наиболее распространенные вещества, используемые для хлорметилирования, – хлорметилвый или бис-хлорметилвый эфиры, являются канцерогенами и обладают высокой токсичностью. Кроме того, хлорметилирование смол на основе ПС–ДВБ часто сопровождается дополнительной сшивкой полимерных цепей [8].

В работах [9] и [10] предложен альтернативный метод синтеза анионообменников, исключая стадию хлорметилирования и не требующий работы с канцерогенными веществами. Синтез включал три стадии: ацилирование сополимера, восстановительное аминирование карбонильных групп и последующее метилирование. В работе [9] предложен метод превращения карбонильной группы в первичный амин с использованием смеси муравьиной кислоты и формамида, а авторы статьи [10] использовали на стадии восстановительного аминирования различные амины и цианоборогидрид натрия в качестве восстановителя, что позволило получать вторичную и третичную аминогруппы. В литературе нет примеров использования данных сорбентов в хроматографическом анализе. Однако простота такого способа введения аминогрупп в полимерный каркас позволяет предположить перспективность его использования в синтезе анионообменников для ионной хроматографии.

В данной работе методы, предложенные авторами [9] и [10], использованы для синтеза новых сорбентов, применяемых в ионной хроматографии, на основе сополимера стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25%. Изучено ионохроматографическое поведение пяти неорганических анионов на полученных анионообменниках.

### Экспериментальная часть

**Приборы и материалы.** Эксперименты проводили на жидкостном изократическом хроматографе “Стайер” (“Аквилон”, Россия), укомплектованном кондуктометрическим детектором (модель CD-510) и

электромембранным подавителем фонового сигнала элюента “*Стайер*” (“*Аквилон*”, Россия), модель Emces 21. В работе использовали стальные разделяющие колонки размером 4×50 мм, которые заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар.

Синтез проводили с помощью следующего оборудования: термостат “*Memmert*” (Германия), вакуумный насос “*Laboport*” (Германия), ультразвуковую ванну “*Canfup*” (Россия), механическую мешалку “*Eurostar*” (Германия).

В качестве матрицы для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25%, 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).

Для модифицирования матрицы применяли следующие реактивы: хлорид алюминия (99%) (“*Aldrich*”, США), уксусный ангидрид (“*Aldrich*”, США), муравьиную кислоту ( $\geq 98,0\%$ ) (“*Fluka*”, Швейцария), формамид ( $\geq 99,0\%$ ) (“*Serva*”, Германия), цианоборогидрид натрия (“*Aldrich*”, США), диметиламина гидрохлорид (“*Aldrich*”, США), йодистый метан ( $\geq 99,0\%$ ) (“*Aldrich*”, США), карбонат натрия (“ч.д.а.”), этанол (“ч.д.а.”), метанол (“*Лабтех*”, Россия), ацетонитрил (“ос.ч.” для ЖХ) (“*Ipea 2000*”, Россия), соляную кислоту (“*Химмед*”, Россия), гидроксид натрия (“х.ч.”) (“*Химмед*”, Россия).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали реактивы следующей квалификации: карбонат натрия (“ч.д.а.”),

гидрокарбонат натрия (“ч.д.а.”), сульфат калия (“ч.д.а.”), нитрат калия (“ч.д.а.”), хлорид натрия (“ч.д.а.”), дигидрофосфат натрия (“ч.д.а.”), бромид калия (“ч.д.а.”), фторид калия (“х.ч.”), нитрит натрия (“ч.д.а.”) (“*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 и гидрокарбоната натрия. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную воду.

### Синтез анионообменников

На рис. 1 представлена схема синтеза анионообменников.

**Ацилирование [9].** В колбе емкостью 100 мл готовили суспензию 5 г матрицы в 40 мл дисульфида углерода и оставляли на 2 ч для набухания. Затем добавляли 14 г порошка безводного хлорида алюминия и по каплям приливали 20 мл уксусного ангидрида при быстром перемешивании. Реакционную смесь перемешивали со скоростью 250 об/мин в течение 4 ч при температуре 50°C. Образовавшийся продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали последовательно 10%-й соляной кислотой, 10%-м гидроксидом натрия, водой и этанолом. Ацилированный сополимер оставляли на фильтре до полного высушивания в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ .

**Восстановительное аминирование 1 [9].** 1 г продукта, полученного на первой стадии, помещали в колбу емкостью 100 мл и добавляли 10 мл формами-

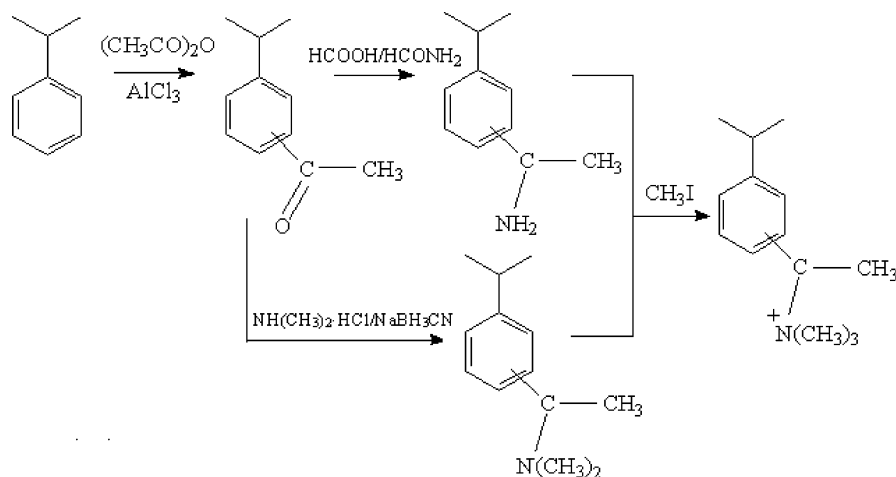


Рис. 1. Схема синтеза анионообменников

да и 10 мл муравьиной кислоты. Реакционную смесь нагревали до 160°C и выдерживали при этой температуре 10 ч при активном перемешивании со скоростью 350 об/мин. По истечении указанного времени к смеси добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты и продолжали перемешивание 20 ч при комнатной температуре. Полученный слабоосновный анионообменник отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, 10%-м раствором гидроксида натрия, водой до нейтральной реакции и этанолом. Сорбент высушивали на фильтре в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ .

**Восстановительное аминирование 2 [10].** В колбу емкостью 100 мл помещали 1 г ацилированного сополимера, 5 г гидрохлорида диметиламина, 0,35 г цианоборогидрида натрия и 20 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали 22 ч при температуре 67°C со скоростью 250 об/мин. Полученный анионообменник с функциональной группой диметиламина отфильтровывали, промывали 10%-й соляной кислотой, 10%-м раствором гидроксида натрия, водой до нейтральной реакции и этанолом. Сорбент высушивали на фильтре в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ .

**Алкилирование аминсополимера [10].** К 1 г аминсополимера добавляли 20 мл этанола. Полученную суспензию в течение 10 мин гомогенизировали в ультразвуковой ванне, после чего добавляли раствор 1,5 г карбоната натрия в 10 мл дистиллированной воды и 3 мл йодистого метана. Реакционную смесь перемешивали при температуре 42°C в течение 12 ч. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ .

**Определение емкости анионообменников.** Ионообменную емкость сорбентов определяли путем перевода их в сульфатную форму в динамическом режиме. После полного перевода сорбентов из хлоридной формы в сульфатную раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 20 мМ колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка сульфат-ионов из системы. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые удерживались на сорбенте по ионообменному механизму, вымывали 2 мМ раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Элюат собирали в мерную колбу емкостью 100 мл и ионохроматографически методом градуировочного графика определяли в нем концентрацию ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Время, необходимое для полного перевода сорбента из  $\text{Cl}^-$ -формы в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форму или из  $\text{SO}_4^{2-}$ -формы в  $\text{CO}_3^{2-}$ -форму, определяли по резкому изменению электропроводности. Таким образом, в элюате определяли количество ммоль  $\text{SO}_4^{2-}$ , необхо-

димое для перевода сорбента из  $\text{Cl}^-$ -формы в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форму. Удвоенное значение концентрации сульфат-иона в элюате соответствовало полной обменной емкости анионообменника. Разделив это значение на массу сухого сорбента в колонке, находили удельную обменную емкость.

## Результаты и их обсуждение

**Оптимизация условий синтеза и емкость синтезированных анионообменников.** Синтез анионообменников проводили по методикам, описанным в работах [9, 10], где авторы использовали ПС–ДВБ со степенью сшивки 8%. Для ацилирования матрицы со степенью сшивки 25% добавляли четырехкратный избыток уксусного ангидрида по сравнению с предложенным в статье [9]. После восстановительного аминирования с помощью гидрохлорида диметиламина и цианоборогидрида натрия и последующего метилирования по методикам [10] получили анионообменники с емкостью  $0,041 \pm 0,004$  ммоль/г ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ), достаточной для работы в двухколоночном варианте ионной хроматографии с использованием карбонатных элюентов. Нами установлено, что данный вариант синтеза является хорошо воспроизводимым.

В случае восстановительного аминирования с помощью муравьиной кислоты и формамида было отмечено, что емкость полученного сорбента и его свойства существенно зависят от количеств аминирующих реагентов. При проведении второй стадии синтеза по методике, представленной в статье [9], были получены анионообменники, емкость которых недостаточна для использования карбонатного буферного раствора в качестве элюента. Для выбора оптимальных условий были испробованы двух- и трехкратные избытки аминирующих реагентов по сравнению с предложенными в работе [9]. Вещества, используемые в качестве аминирующих агентов, и значения емкостей полученных сорбентов представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что емкость сорбента Г, полученного при использовании трехкратного избытка реагентов для восстановительного аминирования по методике [9], близка по значению к емкости сорбента А, полученного при аминировании способом, предложенным в работе [10]. Таким образом, данные количества реагентов можно считать оптимальными для этой стадии синтеза.

**Изучение селективности и эффективности анионообменников.** Для изучения ионохроматографического поведения анионов на полученных сорбен-

Т а б л и ц а 1

## Аминирующие реагенты и емкости синтезированных анионообменников

Обозначение сорбента	Аминирующие реагенты	Избыток реагентов в реакции Лейкарта*	Емкость, ммоль/г
А	ДМА/NaBH <sub>3</sub> CN	1	0,041±0,004**
Б	HCOOH/HCONH <sub>2</sub>	1	0,010
В	HCOOH/HCONH <sub>2</sub>	2	0,019
Г	HCOOH/HCONH <sub>2</sub>	3	0,037

\* Избыток указан относительно количеств реагентов, приведенных в методике синтеза; \*\*  $n = 3, P = 0,95$ .

тах был выбран вариант ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности, так как он характеризуется наиболее высокой чувствительностью, и элюированием карбонатным буферным раствором средней силы, позволяющим одновременно определять одно- и двухзарядные анионы. Оптимальные для работы в данном режиме значения емкостей получены для сорбентов А и Г. Для этих анионообменников подобраны условия разделения пяти неорганических анионов: хлорида, фторида, фосфата, нитрата и сульфата. Хроматограммы представлены на рис. 2. В табл. 2 приведены коэффициенты емкости определяемых анионов и эффективность изученных ионообменников в оптимальных условиях разделения.

Карбонатный буферный раствор состава 1,8 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1,7 мМ NaHCO<sub>3</sub> наиболее часто используется в качестве подвижной фазы в ионной хроматографии. Как видно из табл. 2, при использовании такого элюента оба анионообменника характеризуются

примерно одинаковой селективностью, достаточной для разделения смеси пяти анионов. Использование 8 мМ NaHCO<sub>3</sub> в качестве подвижной фазы для сорбента А позволяет сократить время анализа, сохранив хорошую селективность. Из табл. 2 также видно, что для сорбентов А и Г во всех приведенных условиях наблюдается аномальное удерживание поляризуемого нитрат-иона, что связано с неионообменными взаимодействиями с ароматической основой сорбента [11]. Это приводит к снижению эффективности и существенному размыванию пика, что делает невозможным количественное определение нитрат-иона. Важным достоинством является высокая эффективность полученных анионообменников по неполяризуемым анионам, которая сопоставима с эффективностью большинства коммерческих анионообменников. Еще одним преимуществом синтезированных сорбентов является возможность количественного определения фторид-иона, чего не всегда удается добиться на других анионообменниках из-за его слабого удерживания и выхода с “мертвым” временем.

Таким образом, на основе сополимера стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25% получены анионообменники с триметиламмониевой функциональной группой. Синтез не требует использования высокотоксичных и канцерогенных веществ и прост в исполнении. Подобраны оптимальные соотношения реагентов на стадии восстановительного аминирования, которые позволяют получать сорбенты, пригодные для использования в режиме ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием и подавлением фоновой электропроводности. Изучены хроматографические свойства синтезированных анионообменников. Полученные сорбенты демонстрируют хорошую селективность и высокую эффективность по неполяризуемым ионам.

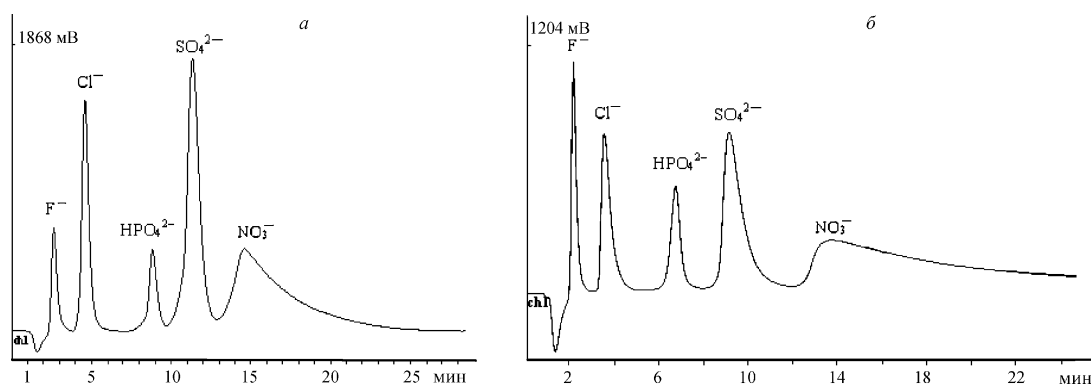


Рис. 2. Хроматограммы смесей неорганических анионов: а – сорбент Г, элюент 1,8 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1,7 мМ NaHCO<sub>3</sub>, скорость потока 0,7 мл/мин; б – сорбент А, элюент 8 мМ NaHCO<sub>3</sub>, скорость потока 0,7 мл/мин

Т а б л и ц а 2

## Коэффициенты емкости определяемых анионов и эффективность анионообменников А и Г

Определяемый анион	Сорбент А, элюент 1*		Сорбент А, элюент 2*		Сорбент Г, элюент 1*	
	$k'$	N, тт/м	$k'$	N, тт/м	$k'$	N, тт/м
Фторид	0,68	7800	0,59	8500	0,64	4900
Хлорид	1,86	6600	1,62	6000	1,87	9400
Фосфат	3,12	28000	3,96	29000	4,53	29500
Сульфат	4,44	16000	5,69	15000	6,11	20000
Нитрат	13,7	2000	9,07	2300	8,16	2600

\*Элюент 1 – 1,8 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1,7 мМ NaHCO<sub>3</sub>, элюент 2 – 8 мМ NaHCO<sub>3</sub>; скорость потока 0,7 мл/мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellingsen L., Aune O., Ugelstad J., Hansen S. // J. Chromatogr. 1990. **535**. P. 147.
2. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Reactive and Functional Polymers. 2002. **53**. P. 193.
3. Penner N.A., Nesterenko P.N., Ilyin M.M., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Chromatographia. 1999. **50**. N 9/10. P. 611.
4. Чернова М.В., Шашнина Г.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. **45**. С. 27.
5. Barron R.E., Fritz J.S. // J. Chromatogr. 1984. **284**. P. 13.
6. Li J., Fritz J.S. // J. Chromatogr. A. 1998. **793**. P.231.
7. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2008. **63**. С. 47.
8. Ford W.T., Yacoub A. // J. Org. Chem. 1981. **46**. P. 819.
9. Xu H., Hu X. // Polym. Bulletin. 1998. **40**. P.47.
10. Xu H., Hu X. // Reactive and Functional Polymers. 1999. **42**. P. 235.
11. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. **48**. С. 347.

Поступила в редакцию 08.10.09

## SYNTHESIS AND CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF NEW POLYMER-BASED ANION EXCHANGERS

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

(Division of Analytical Chemistry)

**New anion-exchangers with functional groups of trimethylammonium were obtained as a result of the synthesis, which involves acetylation of styrene-divinylbenzene copolymer (25% of divinylbenzene), reductive amination of carbonyl groups and following methylation. Two methods of reductive amination were studied and optimal conditions for these reactions were chosen. Chromatographic properties of anion exchangers were studied by means of suppressed ion chromatography with conductometric detection. The obtained anion exchangers demonstrate high selectivity, maximal efficiency is 30000 theoretical plates.**

**Key words:** ion chromatography, anion exchangers, reductive amination.

**Сведения об авторах:** Затираха Александра Валерьевна – аспирант химического факультета МГУ (sashaz2006@yandex.ru); Смоленков Александр Дмитриевич – доцент кафедры аналитической химии МГУ, канд. хим. наук (smolenkov@bk.ru); Шпигун Олег Алексеевич – профессор химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН, докт. хим. наук (shpigun@analyt.chem.msu.ru).