

УДК 543.544.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ МЕТОДОМ ДВУХКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

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

(кафедра аналитической химии)

Изучено ионохроматографическое поведение ряда алифатических аминов на модифицированном силикагеле. В качестве модификаторов использовали растворы додецилбензолсульфоновой и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислот. Исследовано влияние добавки органического растворителя в элюент на времена удерживания. Показана возможность определения алифатических аминов методом ионной хроматографии с подавлением.

Одно из несомненных достоинств ионной хроматографии – возможность одновременного определения органических и неорганических ионов. Однако ионохроматографическому определению органических ионов, особенно аминов, уделяется значительно меньше внимания по сравнению с неорганическими.

Алифатические амины относятся к слабым основаниям, поэтому для их ионообменного разделения требуются кислотные элюенты [1–3]. Протонированные амины находятся в растворе в виде катионов. Алифатические амины определяют методом катионообменной хроматографии (как с подавлением, так и без подавления) с кондуктометрическим или другими видами детектирования, используя условия, хорошо зарекомендовавшие себя при разделении щелочных металлов [4–8]. При этом перечень аминов ограничен, как правило, короткоцепочечными метил- и этаноламинами. Известно разделение алифатических аминов методом обращеннофазной ВЭЖХ с УФ-детектированием в виде производных [9, 10]. В этом случае, с одной стороны, необходимо время для получения производных [9], с другой – неионные примеси, всегда присутствующие в содержащих амины объектах, могут оказывать мешающее влияние [10].

Обладая рядом преимуществ перед химически привитыми ионообменниками, катионообменники, получаемые модифицированием силикагеля для обращеннофазной ВЭЖХ, используют в ионной хроматографии уже на протяжении ряда лет для определения катионов щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. В частности, можно быстро изменять емкость и селективность модифицированных катионообменников путем варьирования концентрации или состава модифицирующего раствора. В некоторых случаях подобные сорбенты характеризуются большей эффективностью разделения благодаря высокой скорости обмена, меньшему размеру и однородности частиц. Цель данной работы – изучение возможности определения аминов при использовании модифицированного силикагеля в варианте двухколоночной ионной хроматографии.

Экспериментальная часть

В работе использовали ионный хроматограф "IC-1000" (Eppendorf-Netheler-Hinz, Division Biotronik, Германия) с кондуктометрическим детектором и размером петли 50 мкл, разделяющую колонку 50x3 мм и подавляющую колонку "BT-S-AG" 150x6,6 мм (Biotronik). Разделяющую колонку заполняли суспензионным способом предварительно модифицированным сорбентом для обращеннофазной хроматографии (10 мкм Silasorb SPH- C₁₈, Lachema, Чехия). Элюент I - 5 мМ HCl - 0,1 мМ додецилбензолсульфоновой кислоты (ДБСК); элюент II - 2 мМ HCl - 0,2 мМ ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ДЭГФК). Расход элюента составлял 1,4 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

При элюировании водным раствором смеси 5 мМ HCl с 0,5 мМ ДБСК наблюдается следующий порядок выхода:

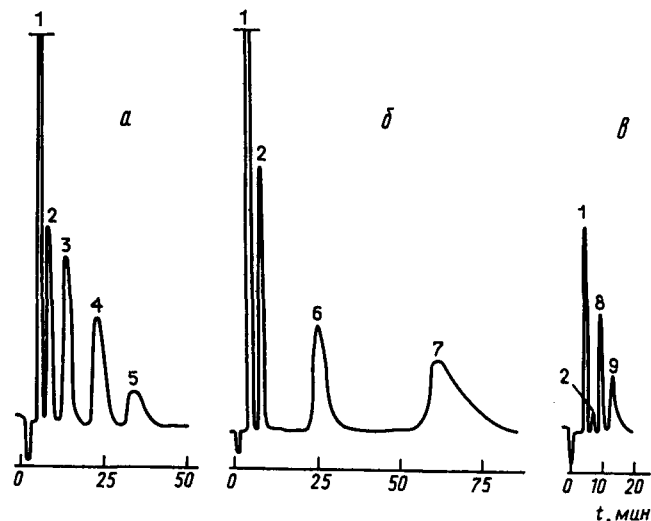


Рис. 1. Хроматограммы растворов, содержащих: а – метиламины, б – этиламины, в – этаноламины. Элюент: 1 – натрий, 2 – аммоний, 3 – метиламин, 4 – диметиламин, 5 – триметиламин, 6 – этиламин, 7 – диэтиламин, 8 – этаноламин, 9 – диэтанолламин

метиламин (МА) < диметиламин (ДМА) < этиламин (ЭА) < триметиламин (ТМА) < тетраметиламмоний (ТМА) < диэтиламин (ДЭА). Однако в этих условиях нельзя разделить ТМА и тМА, кроме того, время удерживания ТМА, тМА и ДЭА слишком велико, а хроматографические пики характеризуются сильным размыванием (рис. 1).

Приведенные хроматограммы свидетельствуют о том, что удерживание алифатических аминов зависит от структуры и числа алифатических радикалов. Чем больше число радикалов и чем они гидрофобнее, тем сильнее амин удерживается на катионообменнике. Поэтому ЭА удерживается сильнее, чем МА, а тМА – сильнее, чем ТМА. В этих же условиях возможно определение этаноламина (ЕтА) и диэтаноламина (ДЕтА), которые удерживаются слабее МА, т.е. введение в радикал гидроксогруппы, которая уменьшает гидрофобность, приводит к уменьшению времени удерживания. В связи с этим время удерживания ЕтА меньше, чем ЭА.

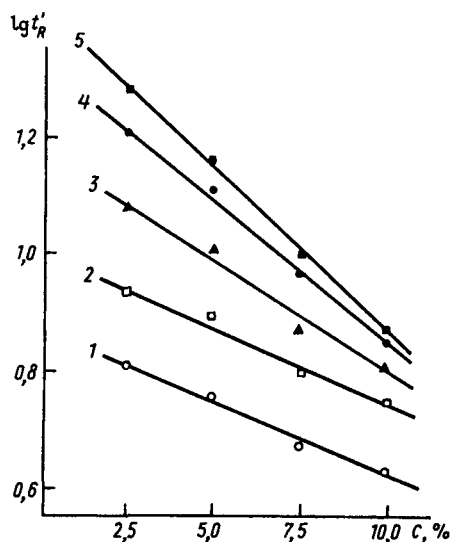


Рис. 2. Зависимость удерживания метиламинов от содержания изопропанола в элюенте. Элюент: 1 – натрий, 2 – аммоний, 3 – метиламин, 4 – диметиламин, 5 – триметиламин, 6 – этиламин, 7 – диэтиламин, 8 – этаноламин, 9 – диэтаноламин

Зависимость времени удерживания аминов от гидрофобности радикала предполагает возможность введения органических добавок в элюент для снижения гидрофобного взаимодействия и, следовательно, времени удерживания. На рис. 2 приведены зависимости времени удерживания метиламинов от концентрации изопропанола в элюенте. С увеличением концентрации изопропанола время удерживания уменьшается, пики становятся более узкими и симметричными. Следует отметить, что наклон зависимостей увеличивается при переходе от МА к ТМА, в то время как зависимости для натрия и аммония идут параллельно и характеризуются меньшим углом наклона. Аналогичный эффект наблюдается и для этиламинов. Вероятно, этот факт можно объяснить, предположив, что

разделение ионов натрия и аммония происходит исключительно по ионообменному механизму, в то время как в удерживание аминов значительный вклад вносят эффект нарушения структуры воды и гидрофобные взаимодействия с матрицей сорбента. Полученные результаты позволили выбрать условия определения метиламинов и этиламинов. При 10%-й добавке изопропанола в элюент можно определять ЭА, ДЭА и ТЭА за 25 мин (рис. 3, а), а МА, ДМА и ТМА – за 25 мин при концентрации изопропанола в подвижной фазе 2,5 - 5% (рис.3,б).

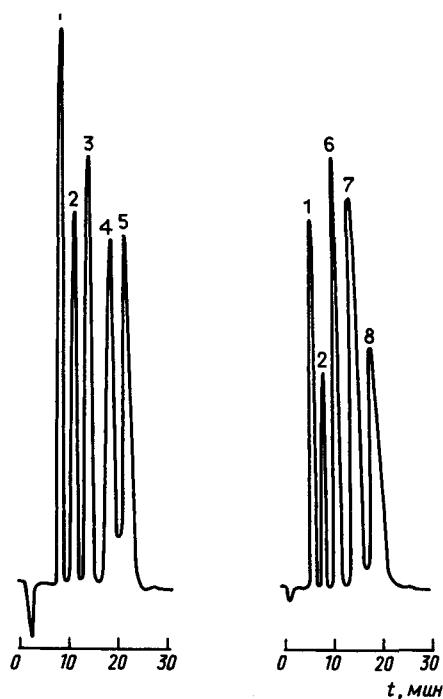


Рис. 3. Хроматограммы растворов, содержащих: а – метиламины, б – этиламины. Элюент 1 с добавкой 2,5 % (а) и 10% (б) изопропанола: 1 – натрий, 2 – аммоний, 3 – метиламин, 4 – диметиламин, 5 – триметиламин, 6 – этиламин, 7 – диэтиламин, 8 – триэтиламин

Помимо изопропанола в качестве добавок исследовали также этанол, ацетонитрил и ацетон (таблица). Все эти соединения снижают времена удерживания, причем наиболее заметно – ацетон и изопропанол, которые имеют по две метильных группы.

Очевидно, что для экспрессного ионохроматографического определения сильно удерживаемых аминов можно не только варьировать состав растворителя, но и изменять модификатор. В качестве другого модификатора был использован довольно известный жидкий ионообменник – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота. Избирательность полученного динамически покрытого сорбента по отношению к некоторым аминам представлена в таблице. По сравнению с ДБСК применение ДЭГФК позволило значительно расширить перечень определяемых аминов. Среди них можно выделить две группы: амины, которые удерживаются средне (ЭА, тЭА, ДЭА, ТЭА), и амины, которые удерживаются

сильно (*n*-бутиламин, дипропиламин (ДПА) и дибутиламин (ДБА)).

Хроматограмма сильно удерживаемых аминов показана на рис. 4. Эти амины определяются в течение 30 мин. При использовании ДЭГФК в качестве модификатора на процесс удерживания аминов влияет также органический растворитель, но в меньшей мере, чем при модифицировании обращенной фазы ДБСК. Вероятно, это связано с более равномерным покрытием обращенной фазы ФК по сравнению с ДБСК.

Полученные результаты, отражающие последовательность элюирования изученных аминов, не противоречат литературным данным. В рассмотренных условиях можно определять алифатические амины с обычной для ионной хроматографии чувствительностью. Пределы обнаружения, рассчитанные из соотношения сигнал/шум 3:1, находились на уровне 10 мкг/л.

Селективность модифицированных катионообменников к некоторым алифатическим аминам

Катион	Элюент I			Элюент II
	водный раствор	10% ацетонитрила	10% изопропанола	водный раствор
Натрий	1.0	1.0	1.0	1.0
Аммоний	2.0	1.4	1.3	1.2
Метиламин	2.8	2.0	1.6	**
Диметиламин	5.2	2.8	2.0	**
Триметиламин	7.7	3.5	2.4	**
Тетраметиламин	8.1	3.2	2.2	**
Этиламин	5.7	2.6	1.9	1.9
Диэтиламин	15.0	4.9	2.8	3.9
Триэтиламин	*	10.6	4.2	4.5
Тетраэтиламин	*	15.3	4.9	3.6
Дипропиламин	*	*	*	19.0
<i>n</i> -Бутиламин	*	*	*	9.7
Дибутиламин	*	*	*	54.0

* Время удерживания более 60 мин.

** Слабое удерживание.

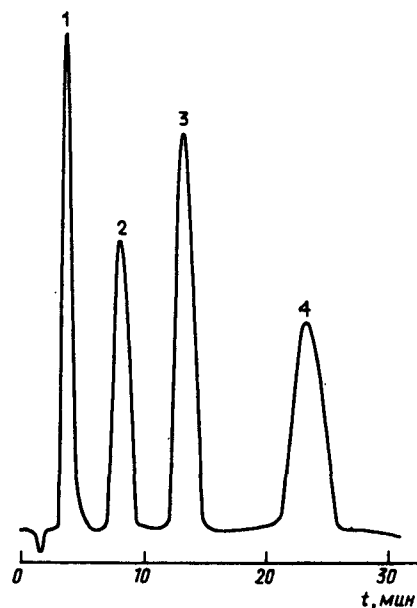


Рис. 4. Хроматограмма смеси, содержащей: 1 – натрий, 2 – *n*-бутиламин, 3 – дипропиламин, 4 – дибутиламин. Элюент II

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gjerde D.T., Fritz J.S. Ion Chromatography. N.Y., 1987.
- Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М., 1990.
- Haddad P.R., Jackson P.E. Ion chromatography: principles and application. Amsterdam, Oxford, N.Y., Tokyo. 1990.
- Vialle J., Navarro P., Nguyet T.T. // J.Chromatogr. 1991. 549. P. 159.
- Gjerde D.T. // J. Chromatogr. 1988. 439. P. 49.
- Le Page J.N., Rocha E.M. // Anal.Chem. 1983. 55. P.1360.
- Daigle R., Mehra M.S. Mallet V. // Chromatographia. 1991. 32. P.143.
- Obrezkov O.N., Nikiphorov A.Yu., Shpigun O.A. // Intern. Ion Chrom. Symp., Linz, Sept. 21-24, 1992: Book Abstr.- Linz, 1992. P. 20.
- Barreira E.S., Parente J.P., DeAlencar J.W. // J.Chromatogr. 1987. 398. P. 381.
- Bartha A., Stahlberg J. // J.Chromatogr. 1990. 535. P. 181.

Поступила в редакцию 21.05.96