

УДК 543.544.6

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Обрезков, С.Н. Семенова, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Разработан простой способ получения высокоэффективного катионообменника путем модифицирования гидрофобизованного силикагеля растворами додецилбензолсульфоновой и дидецилнафталинсульфоновой кислот. Изучено влияние времени контакта фаз и длины привитого алкильного радикала на селективность и эффективность разделения.

В ионной хроматографии переходных металлов известны примеры разделения на сорбентах, полученных в результате модифицирования гидрофобных носителей гидрофобными органическими реагентами [1]. В качестве матрицы обычно используют гидрофобизированные силикагели С18 [2, 3] или полимерные материалы [4, 5]. Выбор носителя обусловлен в первую очередь его хроматографической эффективностью. Достоинствами сорбентов такого типа являются относительная простота приготовления и возможность варьирования свойств. В то же время отмечаются недостаточная воспроизводимость модифицирования и невысокая стабильность колонок.

Цель настоящей работы – выбор оптимальных условий приготовления нового низкоемкостного сульфокатионообменника для разделения переходных металлов, изучение его эффективности и селективности, ресурса работы и воспроизводимости свойств разделяющей колонки.

Экспериментальная часть

В работе использовали ионный хроматограф «SIC-800» (Eppendorf-Netheler-Hinz GmbH, Division Biotronik, Германия). Рабочие растворы переходных металлов готовили непосредственно перед использованием. В качестве послеклоночного реагента применяли 0.25 мМ раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) в аммиачном буфере (рН 11). Поверхностно-модифицированный катионообменник готовили на основе обращенно фазовых сорбентов, основные свойства которых представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Свойства сорбента, модифицированного органическим реагентом, в большой степени зависят от структурных свойств матрицы. Реагенты, применяемые для модифицирования, должны обладать гидрофобностью, достаточной для обеспечения прочного покрытия суб-

страта. В качестве гидрофобного реагента была выбрана додецилбензолсульфоновая кислота (ДБСК). Необходимо отметить, что существенных отличий в свойствах ионообменников, полученных в результате модифицирования носителя растворами ДБСК и дидецилнафталинсульфоновой кислоты (ДДНСК) не наблюдали. Однако для модифицирования использовали раствор ДБСК, поскольку ДДНСК обладает низкой критической концентрацией мицеллообразования и низкой растворимостью. Гидрофобность обращенно-фазового силикагеля определяется длиной углеводородного

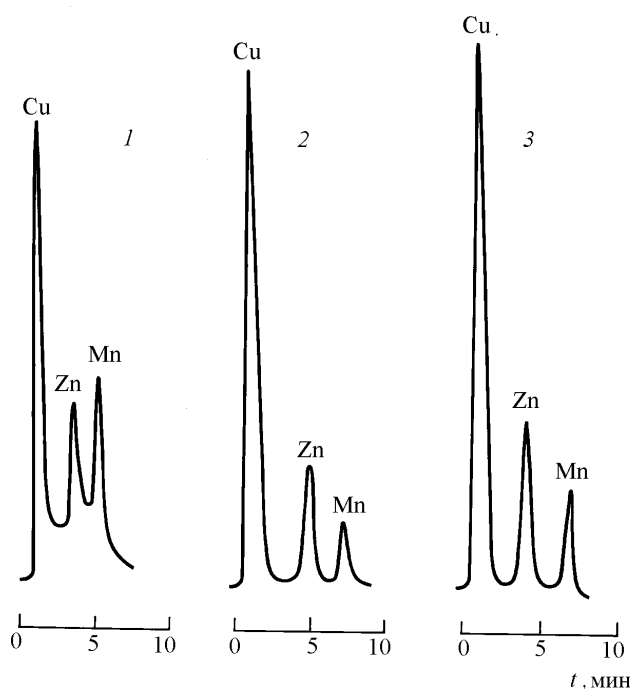


Рис. 1. Влияние времени контакта фаз при модифицировании на хроматограмму. Колонка 3×50 мм (Силасорб С2-ДБСК); элюент 1.5 мМ SrCl₂/3 мМ лимонная кислота, рН 3.8. Время контакта фаз, мин: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 120

Таблица 1

Структурные свойства привитых сорбентов для ВЭЖХ

Сорбент*	Размер частиц, мкм	Диаметр пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г
Силасорб С ₈ Лахема (Чехия)	10	10	300
Силасорб С ₂ Лахема (Чехия)	5	7	600
Силасорб С ₄ БиоХимМак (Россия)	10	13	250

* Форма частиц несферическая

радикала привитой фазы, а также плотностью прививки и величиной удельной поверхности. В табл. 2 показано, что при одинаковом способе приготовления колонок эффективность сорбента, полученного путем модифицирования С2-фазы додецилбензолсульфоновой кислотой, выше, чем у других исследованных ионообменников. Это может быть связано со структурными свойствами матрицы.

Для приготовления катионообменника навеску обращенно-фазового сорбента перемешивали с 20 мл 10 мМ раствора ДБСК на магнитной мешалке со скоростью 100 оборотов в минуту (время перемешивания варьировали от 30 мин до 3 ч), затем колонку заполняли и промывали 200 мл воды. На рис. 1 представлены хроматограммы, полученные на колонках, заполненных сорбентами, отличающимися друг от друга по времени контакта с раствором модификатора. Максимальную эффективность наблюдали в случае перемешивания в течение 2 ч. Увеличение длительности или скорости перемешивания приводило к разрушению частиц сорбента и однородности покрытия, а следовательно, и к повышению давления в колонке. Воспроизводимость свойств колонок оценивали по времени удерживания (табл. 3). Более высокое значение относительного стандартного отклонения для меди обусловлено малым временем удерживания. Необходимо отметить, что эффективность колонки, модифицированной в динамических условиях, ниже, чем для колонки, модифицированной в статических условиях. ВЭТТ для пика марганца составляла 0.11 и 0.05 мм соответственно. По-видимому, в динамических условиях происходит менее однородное покрытие субстрата, что и проявляется в размывании («хвостовании») пиков и снижении эффективности. Очевидно, что к преимуществам как постоянно покрытых, так и дина-

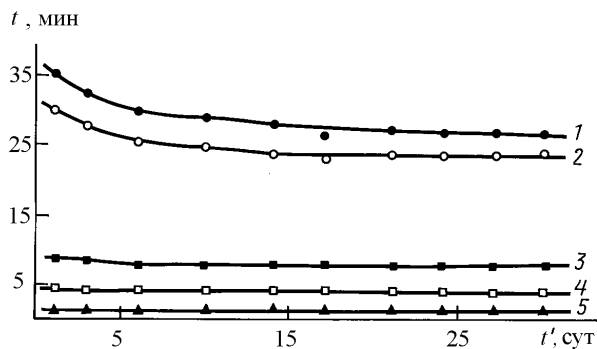


Рис. 2. Зависимость времени удерживания некоторых катионов (t) от времени работы колонки (t'): 1 – Mn, 2 – Cd, 3 – Co, 4 – Ni, 5 – Cu

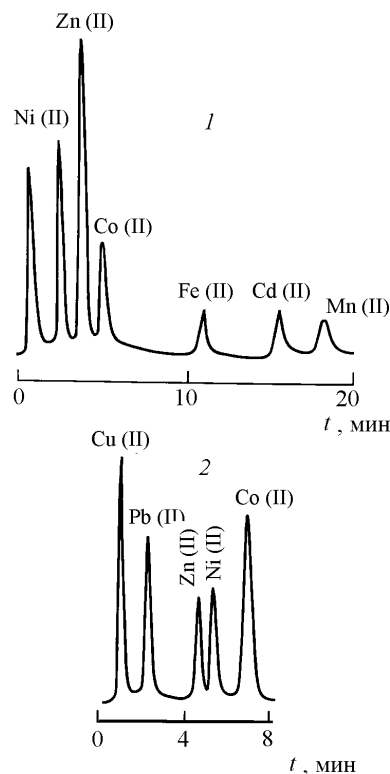


Рис. 3. Хроматограммы смесей катионов. Колонка 3x150 (1) и 3x100 (2) мм. Элюент: 10 мМ щавелевая кислота, pH 3.2 (1) и 1 мМ щавелевая кислота/4 мМ пиррофосфорная кислота, pH 2.8 (2) (скорость потока 1 мл/мин, спектрофотометрическое детектирование при $\lambda=500$ нм)

Т а б л и ц а 2

**Хроматографические свойства поверхностно-модифицированных ионообменников на основе обращенно-фазовых сорбентов
(колонка 3X100 мм)**

Сорбент, Элюент*	Хроматографи- ческий параметр	Металл						
		Cu	Ni	Zn	Co	Fe(II)	Cd	Mn
Силасорб С ₂ , 10 мМ щавелевая кислота	t'_R , мин	0.73	1.55	2.52	3.21	6.54	10.68	12.54
		1.00	2.10	3.40	4.4	8.90	14.60	17.10
	N , чтт/м	350	2000	3700	5000	14000	18700	18000
Силасорб С ₈ , 5 мМ щавелевая кислота	t'_R , мин	0.78	3.04	5.05	6.43	12.36	17.90	19.99
		1.00	3.90	6.40	8.20	15.80	22.90	25.60
	N , чтт/м	250	1000	3300	4400	6500	11000	11500
Силасорб С ₄ , 10 мМ щавелевая кислота	t'_R , мин	0.90	1.09	2.00	3.21	6.96	9.56	11.48
		1.00	1.10	2.10	3.40	7.40	10.10	12.20
	N , чтт/м	280	1400	1400	1600	3000	7100	9000

* рН 3.2

** $\alpha = t'_{Me}/t'_{Cu}$

мически модифицированных сорбентов следует отнести простоту приготовления, а также возможность изменения их свойств. Однако при этом очень важную роль играет воспроизводимость хроматографических свойств и ресурс работы колонки. Возможно, именно по этим причинам отсутствуют коммерческие колонки подобного типа. В табл. 4 приведены результаты, характеризующие воспроизводимость времени удерживания в течение дня (значение S_r не превышало 0.05). При эксплуатации и хранении времена удерживания снижались в течение первой недели после приготовления колонки (рис. 2), что, вероятно, связано с окончательным установлением равновесия на поверхности сорбента. В последующие 1–2 мес работы колонки заметных изменений во временах удерживания и эффективности не наблюдалось. Более длительное использование колонки приводило к ухудшению разделения. Максимальное время работы составляло 5 мес, что соответствовало не менее 1000 вводов пробы. По своим характеристикам полученный сорбент сопоставим с известными в литературе аналогами на основе С18-фазы [2, 3]

Селективность разделения на предложенном ионообменнике определяется составом подвижной фазы (табл. 5). При элюировании 10 мМ раствором хлорида стронция селективность разделения переходных металлов оказывается недостаточной, поскольку различия в константах ионного обмена двухвалентных металлов на сульфокатионообменниках обычно находятся в пределах одного порядка [6]. Более сильное влияние, как

и следует из теоретических положений, на удерживание и разделение оказывает природа и концентрация комплексообразующего реагента, присутствующего в подвижной фазе. Константы устойчивости комплексов переходных металлов с органическими реагентами изменяются в значительно более широких пределах, чем соответствующие константы ионного обмена. Кроме того, фактор селективности зависит от кислотности элюента. К сожалению, ограниченный объем статьи не позволяет подробно рассмотреть проблемы, связанные с селективностью разделения, и авторы предполагают уделить внимание этому вопросу в последующих публикациях. Тем не менее, из приведенных в табл. 5 данных и результатов, полученных ранее [7], можно заключить, что на предложенном сорбенте выполняются основные теоретические положения ионного обмена. Удерживание металлов коррелирует с константами устойчивости их комплексов: присутствие комплексообразующего реагента в подвижной фазе сильнее влияет на удерживание металлов, образующих более прочные анионные комплексы; применение различных комплексообразующих реагентов в подвижной фазе изменяет селективность разделения вплоть до изменения порядка выхода. На рис.3 приведены хроматограммы, полученные при элюировании двумя различными растворами. Раствор щавелевой кислоты обеспечивает более высокую селективность разделения в области рН 3 по сравнению с растворами лимонной или винной кислот [7]. Тем не менее разделить свинец, цинк и кобальт с помощью этого элюента не удается.

Т а б л и ц а 3

Воспроизводимость колонок по временам удерживания металлов и эффективности (число колонок 3, $P = 0.95$)

Металл	t_R , мин	$s_r(t_R)$	Эффективность, чгг/м
Cu	2.53±0.86	0.136	420±40
Ni	4.24±0.22	0.021	2560±100
Pb	5.02±0.59	0.047	3650±210
Zn	5.66±0.60	0.042	3720±200
Co	6.21±0.69	0.044	5800±230
Mn	9.01±0.46	0.021	17000±400

Т а б л и ц а 4

Воспроизводимость хроматографических параметров в течение дня для поверхностно-модифицированного катионообменника ($P=0.95$)

Металл	n	t_R , мин	$s_r(t_R)$	H , мВ	$s_r(H)$
Cu	11	0.93±0.01	0.012	121.2±1.3	0.009
Ni	15	1.85±0.01	0.015	40.0±0.6	0.014
Zn	18	2.88±0.01	0.045	39.0±1.4	0.030
Co	12	3.63±0.01	0.024	122.0±4.5	0.029
Cd	8	10.45±0.01	0.011	30.8±0.4	0.011
Mn	13	13.02±0.01	0.008	27.4±1.2	0.034

* n – число вводов пробы.

Т а б л и ц а 5

Селективность разделения металлов t'_{Me}/t'_{Cu} для различных подвижных фаз

Элюент	Mn	Fe (II)	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
SrCl ₂ (10 мМ, рН 3.0)	1.7	1.6	1.6	1.6	1.0	1.5	1.2	2.0
Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота (рН 2.0)	5.6	4.9	4.0	2.1	1.0	3.0	3.6	1.5
Пирофосфорная кислота (рН 2.5)	–	5.3	4.9	6.6	1.0	4.7	3.5	2.5
Щавелевая кислота (рН 3.2)	26	11	7.2	3.4	1.0	5.6	23	6.0

Селективность разделения при элюировании растворами пирофосфорной или пиридин-2,6-дикарбоновой кислот заметно изменяется по сравнению с раствором щавелевой кислоты и тем более хлорида стронция.

Для смешанного элюента – раствора пирофосфорной и щавелевой кислот получена хроматограмма, которая характеризуется полным разрешением пиков свинца, цинка и кобальта, т.е. тех ионов, которые не удалось разделить при элюировании раствором щавелевой кислоты.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haddad P.R., Jackson P.E. // J. Chromatogr. Libr. **46**. Amsterdam, N.Y., 1990.
2. Janos P., Broul M. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1992. **344**. P. 545.
3. Cassidy R.M., Elchuk S. // Anal. Chem. 1982. **54**. P. 1558.
4. Smith R.L., Pietrzyk D.J. // Anal. Chem. 1984. **56**. P. 1572.
5. Klingenberg A., Seuber A. // J. Chromatogr. 1993. **640**. P. 167.
6. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. М., 1985.
7. Обрезков О.Н., Крохин О.В., Пирогов А.В., Семенова С.Н., Шпигун О.А. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 1880.

Поступила в редакцию 13.06.96