

На правах рукописи

Канатьева Анастасия Юрьевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в ордена Трудового красного знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Курганов Александр Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Карпачева Галина Петровна

ордена Трудового красного знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

доктор технических наук, профессор

Гелис Владимир Меерович

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация:

Институт Геохимии и Аналитической Химии им.
В.И. Вернадского РАН

Защита состоится «_____» _____ 2007 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Автореферат разослан «_____» _____ 2007 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,



кандидат химических наук

Платонова Н.П.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы Анализ природных и промышленных объектов на содержание ионных соединений является важной практической задачей, ежедневно решаемой аналитическими лабораториями в различных отраслях промышленности, экологии, медицины. Физико-химические методы определения простых неорганических анионов в настоящее время представлены ионной хроматографией (ИХ), капиллярным зонным электрофорезом (КЗЭ) и потенциометрией с ионселективными электродами (ПИЭ). КЗЭ позволяет проводить быстрые и высокоэффективные разделения. Однако общим недостатком методик связанных с применением КЗЭ является невысокая чувствительность и плохая воспроизводимость, что связано с зависимостью величины электроосмотического потока от большого числа трудно контролируемых параметров. Как результат этого, варьируются не только времена удерживания сорбатов, но и эффективность, и селективность разделения.

Хорошей воспроизводимостью и чувствительностью обладают методы анализа ионных соединений основанные на использовании ИХ. Однако время анализа у этих методов, как правило, заметно выше, чем у методов основанных на КЗЭ. Время проведения анализа возрастает особенно сильно, если исследуемая проба содержит многозарядные неорганические анионы, такие как сульфат или фосфат. Уступает ионная хроматография методам капиллярного электрофореза и по эффективности разделения. В связи с этим повышение эффективности и экспрессности методов ИХ является актуальной задачей современной хроматографии и аналитической химии.

Повышение эффективности хроматографических разделений в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) тесно связано с улучшением физико-химических характеристик сорбентов, используемых в качестве стационарных фаз. Прежде всего, это относится к размеру частиц сорбента и однородности его фракционного состава. Как известно, минимальная высота, эквивалентная теоретической тарелке, (ВЭТТ) в ВЭЖХ составляет примерно два диаметра зерна сорбента. Поэтому уменьшение размера частиц сорбента, заполняющего колонку, является традиционным методом повышения эффективности колонок в ВЭЖХ. Однако использование все более мелкодисперсных сорбентов одновременно с ростом эффективности приводит к значительному возрастанию давления, которое необходимо использовать, чтобы обеспечить оптимальную скорость подвижной фазы в колонке.

Альтернативный путь улучшения производительности хроматографического анализа предполагает использование монолитных колонок. Монолитные колонки, в отличие от заполненных колонок, не требуют процесса упаковки колонок

сорбентом, поскольку монолит синтезируется непосредственно в самой колонке *in situ*. Уникальной является также морфология стационарной фазы внутри колонки: размер каналов в структуре монолита, по которым перемещается подвижная фаза (так называемые транспортные поры), не зависит от размера первичных частиц полимера (так называемые доменные частицы), формирующих его структуру. Таким образом, монолиты впервые дают возможность приготовить хроматографические колонки, заполненные мелкими частицами (доменами), которые в то же время не требуют для своей работы применения высоких и сверхвысоких давлений. Исследование физико-химических свойств монолитных капиллярных колонок в зависимости от условий их получения позволит выявить закономерности формирования структуры этих уникальных сорбентов, необходимой для достижения быстрых и высокоэффективных разделений.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является исследование физико-химических свойств анионообменных монолитных капиллярных колонок на основе органических полимерных матриц, разработка простого и удобного метода их получения и оптимизация их структуры для достижения оптимальных хроматографических свойств, а также разработка методов анализа анионов на основе нового типа сорбентов. Конкретные задачи исследования включали следующие этапы:

- Разработка метода синтеза монолитных капиллярных колонок на основе гидрофобных (полидивинилбензол (ПДВБ), поли(дивинилбензол /хлорметилстирол) (П(ДВБ/ХМС))) и гидрофильных (полиэтиленгликольдиметакрилат (ПЭДМА), поли(этиленгликольдиметакрилат /глицидилметакрилат) (П(ЭДМА/ГМА))) органических матриц.
- Исследование физико-химических характеристик неионных монолитных сорбентов, таких как пористость, проницаемость, параметры уравнения Ван-Деемтера (характеризующие скоростью диффузии веществ в подвижной и неподвижной фазах и т.д.), и их зависимости от структуры полученных монолитов.
- Изучение зависимости физико-химических свойств ионных монолитных сорбентов (кинетика взаимодействия сорбата с монолитом, селективность сорбента) от структуры функциональных групп монолита.
- Определение оптимальных условий применения полученных монолитных сорбентов и капиллярных колонок на их основе в анализе неорганических анионов (состава элюента, скорость потока элюента и т.д.).

Научная новизна. В работе впервые систематически исследованы физико-химические параметры ионных и неионных монолитных матриц и капиллярных колонок на их основе. Предложен метод получения высокоэффективных монолитных ионообменных капиллярных колонок, с оптимальной структурой

монолита для проведения эффективных и селективных анализов в ИХ. Получены 10 новых типов монолитных капиллярных колонок и охарактеризованы их физико-химические свойства (в том числе и хроматографические свойства в обращенно-фазной (ОФ) и ионной хроматографии):

- показано, что пористость, проницаемость монолитов и импеданс колонок в первую очередь определяются условиями синтеза, такими как температура и время полимеризации, относительные количества (со)мономеров в полимеризационной смеси;
- обнаружено, что селективность и ионная емкость сорбента зависят от типа используемого аминирующего реагента. Варьирование состава аминирующей смеси позволяет получать колонки с заданными характеристиками;
- обнаружено замедление кинетики массообмена при переходе от монолитных колонок стандартного аналитического размера к капиллярным монолитным колонкам и при переходе от обращенно-фазных монолитных капиллярных колонок (полимерная матрица) к ионообменным колонкам (аминированная полимерная матрица);
- обнаружено влияние типа аминирующего агента на свойства органического полимерного сорбента и эффективность хроматографических колонок;
- определены зависимости удерживания наиболее распространенных анионов (фторид, хлорид, бромид, нитрит, нитрат) от условий элюирования;
- исследована селективность синтезированных сорбентов при разделении неорганических анионов.

Практическая значимость. Изучено влияние параметров синтеза монолитов на их пористость, проницаемость и структуру монолитной матрицы, а также на импеданс монолитных колонок полученных на их основе. Проведена оптимизация условий синтеза монолитных капиллярных колонок на основе органических полимеров и отработаны условия получения монолитных капиллярных колонок с оптимальными физико-химическими свойствами для применения в ионной хроматографии. Найдены оптимальные условия разделения модельных смесей неорганических анионов и предложены методики анализа анионов в реальных объектах различной природы (питьевая вода, минеральная вода и т.д.). Показано, что применение новых типов колонок позволяет сократить время анализа при проведении рутинных анализов при сохранении надежности и достоверности получаемых результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации изложены в публикациях и представлены в виде докладов на следующих конференциях и симпозиумах: X Международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности,

адсорбции и хроматографии», Москва-Клязьма, 24-28.04.2006; 29 Международный Симпозиум по Капиллярной хроматографии (29 International Symposium on Capillary Chromatography), Riva-Del-Garda, Italy, 29.05-02.06.2006; Международный Конгресс по Аналитическим Наукам (International Congress on Analytical Sciences - 2006), Москва, 25-30.06.2006; 2-й Международный форум "Актуальные проблемы современной науки", Самара, 20-23.11.2006; Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях», Москва-Клязьма, 23-27.04.2007; 31 Международный симпозиум по высокоэффективной жидкостной хроматографии и связанным методикам (31st International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques), International Congress Centre, Ghent, Belgium, 17-21.06.2007

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 5 статей и тезисы 7 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав с описанием проведенных экспериментов и полученных результатов, выводов и списка использованной литературы. Материал диссертации изложен на 155 страницах, содержит 49 рисунков и 10 таблиц. Список использованной литературы содержит 142 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе **первой главы** диссертации изложен обзор литературных данных, касающихся синтеза и применения монолитных колонок. Дан краткий исторический обзор развития монолитных стационарных фаз. Рассмотрены некоторые наиболее важные области применения монолитов, такие как ОФ и ионообменная хроматография биополимеров, ОФ хроматография полиароматических углеводородов (ПАУ), электрохроматография (ЭХ). Второй раздел первой главы посвящен рассмотрению методов синтеза анионообменных сорбентов, включая синтез анионообменных монолитных колонок на основе органических полимеров в капиллярном формате. Рассмотрены факторы, влияющие на удерживание сорбатов и селективность их разделения в ИХ. Систематизированы данные о доступных анионообменных хроматографических колонках и отмечены основные тенденции в их развитии.

Вторая глава диссертации посвящена описанию синтеза объектов исследования и условий проведения экспериментов.

Все хроматографические эксперименты проводили на изократическом жидкостном хроматографе фирмы "Shimadzu" (Япония), скомпонованном из насоса высокого давления марки LC-10AD и УФ-детектора с переменной длиной волны SPD-10A в сочетании с капиллярной ячейкой. Пробу вводили с помощью

крана-дозатора фирмы "Reodyne" (США), модель 7125, снабженного петлей на 2 мкл, перед колонкой был установлен делитель потока (соотношение 1:30). Сбор данных с детектора производился с помощью программного обеспечения «ChromStar» фирмы SCPA GmbH.

Все колонки были приготовлены из кварцевого капилляра с внутренним диаметром 100 мкм и внешним диаметром 350 мкм. Внутреннюю поверхность капилляра перед синтезом монолита предварительно регидроксилировали с помощью 1% плавиковой кислоты, а затем силанизировали обработкой раствором 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата для обеспечения химического связывания монолита с поверхностью капилляра. Кроме того, после такой обработки слой монолита вблизи стенок капилляра оказывается более плотным, чем в основной массе, что снижает вероятность нежелательного взаимодействия сорбатов со стенками кварцевого капилляра.

Синтез монолитных сорбентов проводили реакцией радикальной полимеризации. В качестве мономеров использовали *п*-дивинилбензол (ДВБ), *п*-хлорметилстирол (ХМС), диметакрилатэтиленгликоль (ЭДМА) и глицидилметакрилат (ГМА), в качестве поробразователя - смесь додеканола-1 и толуола в соотношении 6,75:1 (об.). Для термоинициирования радикальной реакции использовали 2,2'-азодиизобутиронитрил (АИБН) в количестве 1% (масс.) от количества мономера. После полимеризации колонки промывали метанолом для удаления непрореагировавших продуктов и поробразователя.

Для превращения неионных монолитных колонок в колонки для ИХ, поверхность монолита модифицировали с помощью различных аминирующих реагентов: прямым аминированием триметиламином (ТМА), аминированием диметиламином (ДМА) или полиэтиленимином (ПЭИ) или их смесями с последующей кватернизацией йодистым метилом.

Всего было синтезировано более 50 различных монолитных колонок, сгруппированных в таблице 1, согласно методу получения и области применения.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования физико-химических свойств синтезированных неионных монолитных колонок. Для каждой из синтезированных колонок были определены: пористость, проницаемость, импеданс, коэффициент *S* уравнения Ван-Деемтера (характеристика кинетики массопередачи в подвижной и неподвижной фазах) и эффективность в хроматографических приложениях.

Для определения эффективной (открытой) *пористости* синтезированных монолитных капиллярных колонок в работе были использованы гравиметрический и хроматографический методы.

Гравиметрический метод заключается в определении массы монолитной колонки, заполненной гелием, и массы монолитной колонки, заполненной тяжелым растворителем (четырёххлористый углерод).

Таблица 1

Типы синтезированных сорбентов

Матрица	Аминирующий агент	Приложение
ПДВБ	Без аминирования	ОФ ВЭЖХ
ПЭДМА	Без аминирования	ОФ ВЭЖХ
П(ДВБ/ХМС)*	Без аминирования	ОФ ВЭЖХ
П(ЭДМА/ГМА)	Без аминирования	ОФ ВЭЖХ
П(ДВБ/ХМС)	ТМА	ИХ
П(ДВБ/ХМС)	ПЭИ, йодистый метил	ИХ
П(ЭДМА/ГМА)	ДМА, йодистый метил	ИХ
П(ЭДМА/ГМА)	ПЭИ, йодистый метил	ИХ
П(ЭДМА/ГМА)	ПЭИ + ДМА, йодистый метил**	ИХ

* Относительные количества мономеров в случае синтеза сополимеров П(ДВБ/ХМС) и П(ЭДМА/ГМА) варьировались.

** Относительные количества ПЭИ и ДМА в аминирующей смеси варьировались.

Считая, что растворитель заполняет все доступное пустое пространство внутри колонки, пористость колонки можно определить с помощью следующего выражения:

$$\varepsilon = \frac{4(m_2 - m_1)}{\rho \pi d^2 L} \times 100 \% \quad (1)$$

Здесь ε – пористость; m_1 – масса монолитной колонки после продувки гелием, г; m_2 – масса монолитной колонки, заполненной четыреххлористым углеродом, г; $\rho = 1,594 \text{ г/см}^3$ – плотность четыреххлористого углерода; d – диаметр капилляра, см; L – длина капилляра, см; $\pi = 3,14$.

Традиционный хроматографический метод определения пустого пространства внутри колонки заключается в измерении времени выхода «неудерживаемого» сорбата t_0 . Пористость колонки рассчитывается из t_0 по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{4(t_0 v - V_{ext})}{\pi d^2 L} \times 100 \% \quad (2)$$

Здесь t_0 – время выхода неудерживаемого вещества, с; v – объемная скорость потока подвижной фазы через колонку, $\text{см}^3/\text{с}$; V_{ext} – объем внеколоночных коммуникаций, который определялся с помощью холостого опыта с использованием полой трубки известного объема, установленной вместо хроматографической колонки, см^3 .

На рис. 1 показаны зависимости пористости полученных колонок от объемной доли мономера в исходной полимеризационной смеси. Из рисунка видно, что значения пористости, определенные хроматографическим и

гравиметрическими методами, удовлетворительно согласуются между собой. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что экспериментально найденная величина пористости колонок, полученных на основе ЭДМА, оказывается заметно меньше теоретического значения, тогда как для монолитов на основе ДВБ она оказывается выше теоретического значения.

Для пористых полимеров объем пор обычно задается объемом порообразователя, используемого в процессе синтеза. Некоторое увеличение пористости может быть обусловлено контракцией полимера, обычно наблюдаемой для виниловых мономеров. Именно такая ситуация наблюдается для монолитных колонок на основе ДВБ, пористость которых оказалась выше, чем теоретически рассчитанные значения.

В дополнение к причинам, отмеченным ранее, увеличение пористости может быть обусловлено еще и неполной полимеризацией мономера и/или наличием частиц полимера, не связанных с монолитной матрицей. Не вступивший в реакцию мономер и незакрепленные частицы полимера вымываются из нее в ходе последующей промывки, что увеличивает объем свободного пространства внутри колонки.

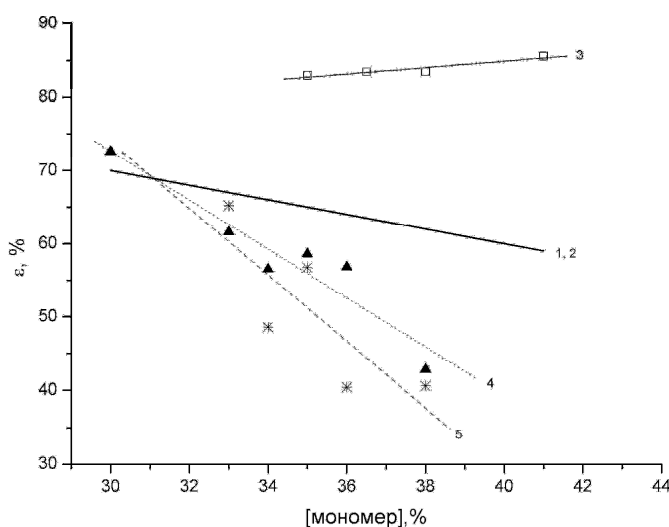


Рис. 1. Зависимость пористости синтезированных монолитных колонок от объемной доли мономера в исходной полимеризационной смеси: 1, 2 — теоретическая пористость ПДБВ и ПЭДМА колонок; 3 — пористость ПДВБ колонок, гравиметрический метод, 4 — пористость ПЭДМА колонок, хроматографический метод, 5 — пористость ПЭДМА колонок, гравиметрический метод. Синтез всех колонок проводился в течение 60 минут при температуре 75 °С.

тенденция выражена более резко.

Для монолитных колонок на основе ЭДМА неожиданно было обнаружено не увеличение, а уменьшение пористости по сравнению с теоретически ожидаемыми значениями. Вероятнее всего это связано с образованием в структуре монолита замкнутых пор, недоступных растворителю, подвижной фазе и «неудерживаемому» сорбату.

Пористость монолитных колонок как на основе ДВБ, так и на основе ЭДМА, снижается с ростом температуры, причем для колонок на основе ЭДМА эта

Увеличение времени проведения синтеза также приводит к плавному снижению пористости для обоих типов колонок и с ростом продолжительности синтеза экспериментальные величины все более приближаются к теоретическим значениям. Таким образом, результаты проведенных экспериментов отчетливо показывают, что пористая структура монолита однозначно определяется условиями его синтеза: количеством взятого порообразователя, температурой и временем полимеризации.

Проницаемость для синтезированных колонок определяли методами газовой и жидкостной хроматографии и рассчитывали по уравнению Пуазейля-Дарси для несжимаемой подвижной фазы

$$B_o = \frac{L \eta}{\Delta p} u \quad (3)$$

Или в модификация Халаша для сжимаемой подвижной фазы:

$$B_o = \frac{L \eta}{\Delta p j'} \bar{u} \quad (3a)$$

Здесь $\Delta p = p_i - p_o$ – перепад давления вдоль колонки, Па; p_i – давление газа-носителя на входе колонки, Па; p_o – давление газа-носителя на выходе колонки, Па; $j' = \frac{3(P^2 - 1)(P + 1)}{4(P^3 - 1)}$ – фактор сжимаемости Халаша; $P = p_i / p_o$; L – длина колонки, м; η – вязкость подвижной фазы, Па·с; $u(\bar{u})$ – линейная (средняя) скорость подвижной фазы, м/с; B_o – проницаемость колонки, м².

Величины проницаемости колонок, найденные в ЖХ и в ГХ измерениях, удовлетворительно совпали друг с другом. Использование в измерениях наряду с несжимаемой подвижной фазой также и сжимаемой подвижной фазы было обусловлено тем, что ее применение позволяет получить информацию об однородности структуры монолита по длине колонки. Для этого скорость движения подвижной фазы на выходе из колонки u_o определялась в прямом и обратном направлениях (т.е. вход и выход у колонки просто менялись местами). Для однородных колонок величина u_o не должна зависеть от направления потока подвижной фазы, что и наблюдалось у большинства колонок. Колонки, не отвечавшие этому тесту, выбраковывались.

На рис. 2 показан график изменения проницаемости в зависимости от пористости синтезированных колонок. Для колонок на основе ПЭДМА зависимость можно приближенно описать экспоненциальной кривой: при низких величинах пористости колонок проницаемость практически не зависит от пористости, но начинает быстро расти при увеличении пористости до 70% и выше.

В случае ПДВБ колонок корреляция между проницаемостью колонки и ее пористостью отсутствовала, и высокая проницаемость наблюдалась как у колонок с высокой пористостью, так и у колонок с низкой пористостью. Объяснение этого кажущегося несоответствия достаточно очевидно: во-первых,

проницаемость колонки не является какой-то средней величиной, характеризующей усредненное строение колонки.

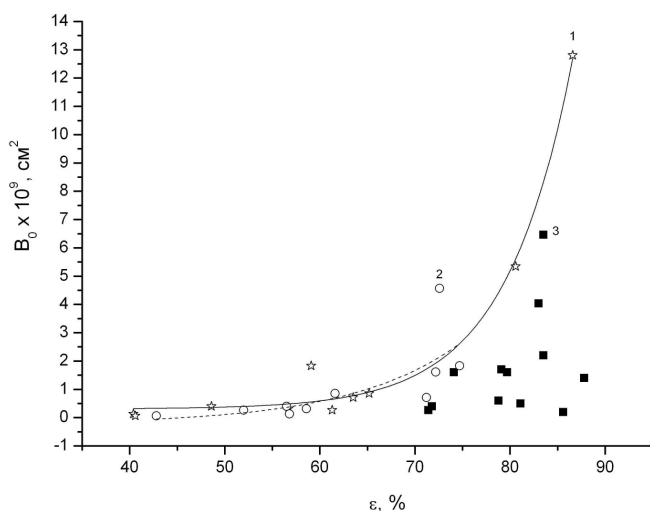


Рис. 2. Зависимости проницаемости монолитных капиллярных колонок от их пористости: ★ – пористость ПЭДМА колонок, гравиметрический метод, ○ – пористость ПЭДМА колонок, хроматографический метод, ■ – пористость ПДВБ колонок, гравиметрический метод

Проницаемость колонки определяется ее проницаемостью в наиболее плотном месте по длине колонки, даже если это место имеет очень небольшую толщину. Во-вторых, пористость колонки ничего не говорит о размере транспортных пор, а именно этот размер определяет проницаемость колонки. Отсюда следует, что в общем случае нет оснований ожидать какой-либо корреляции между этими двумя параметрами и то, что она наблюдалась в случае колонок на основе

ЭДМА, надо рассматривать скорее как исключение, чем закономерность.

Для визуальной оценки структуры монолитного сорбента с помощью сканирующей электронной микроскопии было получено несколько микрофотографий срезов синтезированных нами колонок. На снимках видно, что размер доменных частиц сравним с диаметром транспортных каналов в структуре монолита. Эти данные подтверждают отмеченную выше уникальную особенность структуры монолитных колонок, когда размер транспортных каналов может приближаться или даже превосходить размер первичных частиц формирующих структуру монолита.

Динамические свойства стационарных фаз в хроматографии обычно характеризуют с помощью уравнения Ван-Деемтера, показывающего зависимость величины эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) H от линейной скорости подвижной фазы u :

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (4)$$

Здесь A , B и C константы характеризующие так называемую продольную (A) диффузию сорбата в колонке, его диффузию с подвижной фазе (B) и кинетику массообмена между подвижной и стационарной фазами (C).

В отличие от газовой хроматографии, где обычно можно наблюдать полную кривую Ван-Деемтера, в жидкостной хроматографии, как правило, удается наблюдать только правую восходящую ветвь кривой Ван-Деемтера.

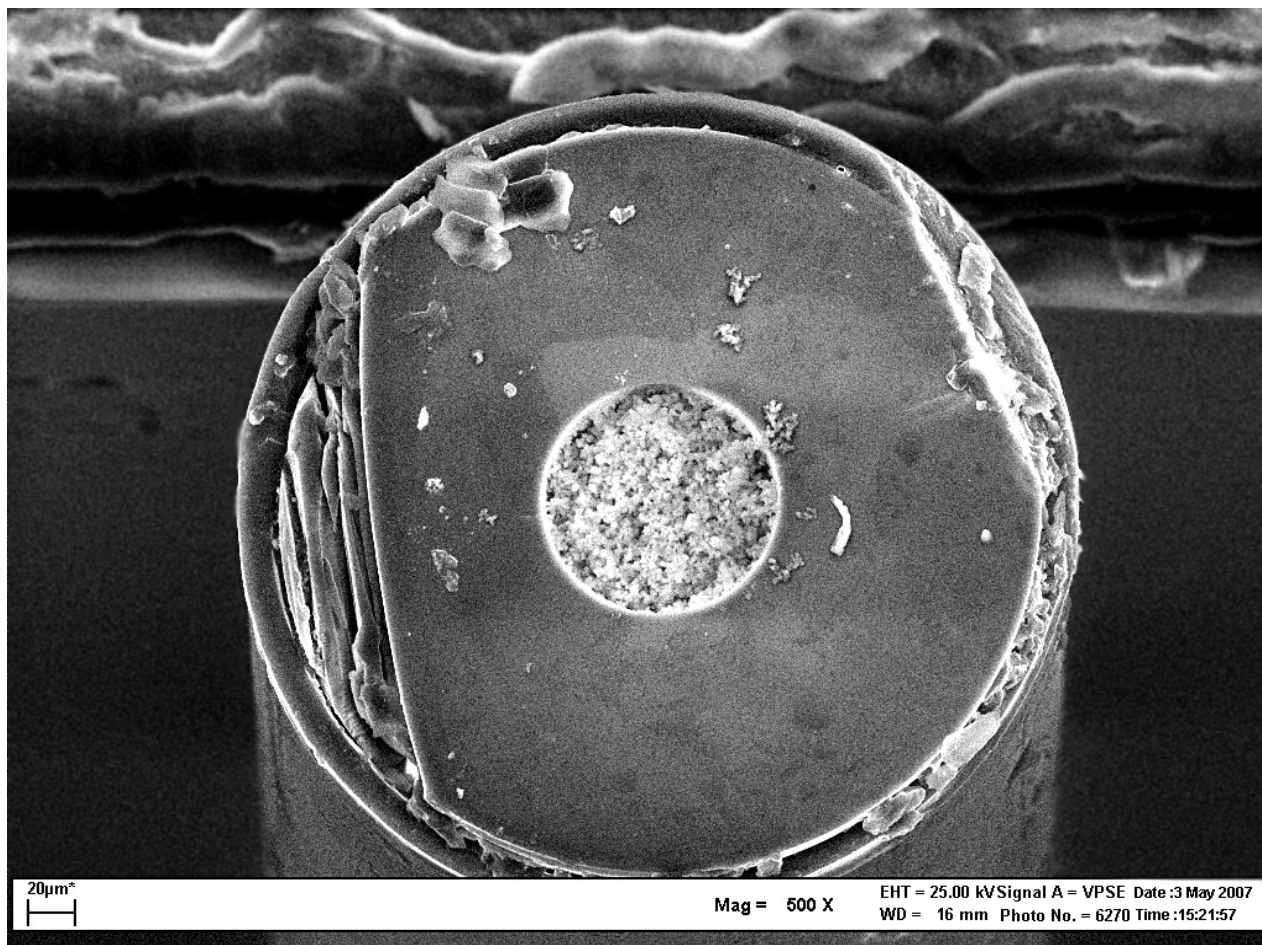


Рис. 3. Микрофотография монолитной капиллярной колонки, синтезированной при 70°C в течение 30 минут. Содержание мономера (ЭДМА) в исходной полимеризационной смеси 35%.

Это вызвано тем, что диффузионные процессы в жидкости протекают намного медленнее, чем в газе, и для наблюдения полной кривой Ван-Деемтера необходимы измерения при очень низких скоростях подвижной фазы, которые трудно реализовать на стандартном оборудовании.

На рис. 4 и 5 показаны изменения формы кривой Ван-Деемтера в зависимости от доли мономера в полимеризационной смеси для колонок на основе ДВБ и ЭДМА, соответственно. Как видно из рисунков, ВЭТТ колонок непрерывно снижается при уменьшении скорости потока и составляет 10-20 мкм при минимальных использованных скоростях. Наблюдаемая эффективность монолитных колонок сравнима с эффективностью аналитических коммерческих и экспериментальных колонок, используемых для ИХ. В то же время, как видно из рис. 4 и 5, наблюдаемая минимальная ВЭТТ оказывается не очень чувствительной к изменениям условий синтеза. В случае ПДВБ (рис. 4) изменение условий получения монолита оказывает больший эффект на наклон правой ветви

кривой Ван-Деемтера, который отражает кинетику взаимодействия сорбата со стационарной фазой.

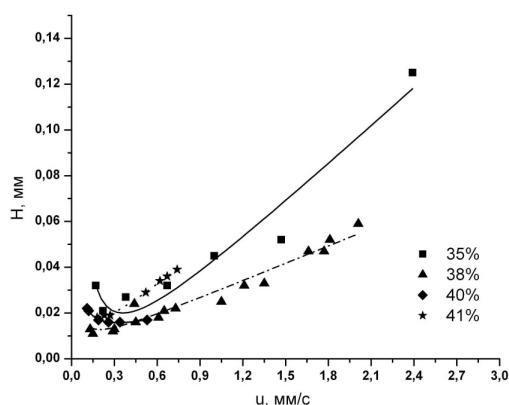


Рис. 4. Зависимость формы кривых Ван-Деемтера от доли мономера в исходной полимеризационной смеси для колонок на основе ДВБ. Температура синтеза 75 °С, продолжительность синтеза 60 минут.

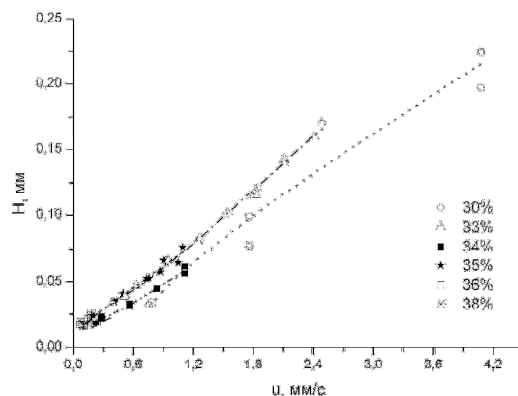


Рис. 5. Зависимость формы кривых Ван-Деемтера от доли мономера в исходной полимеризационной смеси для колонок на основе ЭДМА. Температура синтеза 75 °С, продолжительность синтеза 60 минут.

Наиболее пологая кривая, отвечающая наиболее быстрой кинетике, наблюдалась у колонок, полученных в довольно узких пределах режимов полимеризации, и отклонение от этого режима приводило к замедлению кинетики массообмена. В то же время для колонок на основе ЭДМА кинетика взаимодействия анализируемых веществ с неподвижной фазой (скорость диффузии аналитов в неподвижную фазу) практически не зависит от условий синтеза. Величина минимальной ВЭТТ для полимерных монолитных капиллярных колонок оказалась сопоставимой с аналогичной величиной для описанных в литературе силикагельных монолитных колонок стандартного формата, но последние демонстрируют более пологие кривые Ван Деемтера, что говорит о более высокой скорости диффузии сорбатов в структуре силикагелевого монолитного сорбента.

Очень пологий профиль правой части кривой Ван-Деемтера (т.е. низкие значения коэффициента C уравнения Ван-Деемтера) обычно связывают с малым размером доменных частиц, формирующих структуру монолита. В теории хроматографии параметр C рассматривается состоящим из двух вкладов, один из которых относят к сопротивлению массопередаче между подвижной фазой и поверхностью стационарной фазы (C_M), а второй к массопереносу внутри стационарной фазы (C_S):

$$C = C_M + C_S = \frac{\omega \cdot d_p^2}{D_M} + \frac{q \cdot k \cdot d_f^2}{(k+1)^2 D_S} \quad (5)$$

где: ω и q константы, d_p - размер частиц сорбента, D_M и D_S коэффициенты диффузии сорбата в подвижной и стационарных фазах, соответственно, k - фактор удерживания и d_f - толщина слоя (пленки) неподвижной фазы.

Как видно из выражения (5), первое слагаемое уменьшается при уменьшении размера зерна сорбента, что в случае монолитных колонок должно было бы соответствовать уменьшению размера доменов, формирующих структуру монолита. Однако такая интерпретация справедлива только для плотно упакованных слоев сорбента. В общем же случае, величина первого слагаемого связана с размером каналов, через которые протекает подвижная фаза. С этой точки зрения, в случае монолитных колонок выражение (5) следует, вероятно, рассматривать как указание на то, что параметр C для монолитных колонок зависит как от размера каналов, по которым протекает подвижная фаза, так и от структуры доменов.

На рис. 6 приведены зависимости *импеданса* (полного сопротивления разделению) E от линейной скорости подвижной фазы для колонок на основе ЭДМА, рассчитанные по выражению:

$$E = \frac{t_0 \cdot \Delta P}{N^2 \cdot \eta} \quad (6)$$

Здесь t_0 - время удерживания несорбирующегося вещества, ΔP - перепад давления в колонке, N - число теоретических тарелок на колонку, η - вязкость. Величина импеданса характеризует способность колонки проводить быстрые и эффективные разделения. Чем он ниже, тем лучше колонка соответствует этому критерию. Для колонки, синтезированной с использованием полимеризационной смеси, содержащей 30% мономера, эта величина в минимуме не превышает 700, что в 4 раза меньше минимального значения импеданса, приводимого в литературе для колонок, заполненных сорбентом зернением 5 μm . Снижение пористости монолита в колонке приводит к росту угла наклона кривых зависимости импеданса от линейной скорости потока подвижной фазы, а также к увеличению минимального значения импеданса. Для колонки, синтезированной с использованием полимеризационной смеси, содержащей 38% мономера, величина импеданса в минимуме составляет около 20000, а кривая зависимости от линейной скорости проходит близко к вертикали.

Эти результаты указывают на то, что, хотя пористость колонок в рассматриваемом случае не оказывает заметного влияния на ВЭТТ, она может значительно изменять импеданс колонок, учитывающий изменение сопротивления перемещению подвижной фазы и массопереносу между фазами. Монолитные капиллярные колонки, имеющие оптимальный импеданс, демонстрируют высокоэффективные хроматографические разделения, как следует из рис. 7, где показано разделение модельной смеси сорбатов

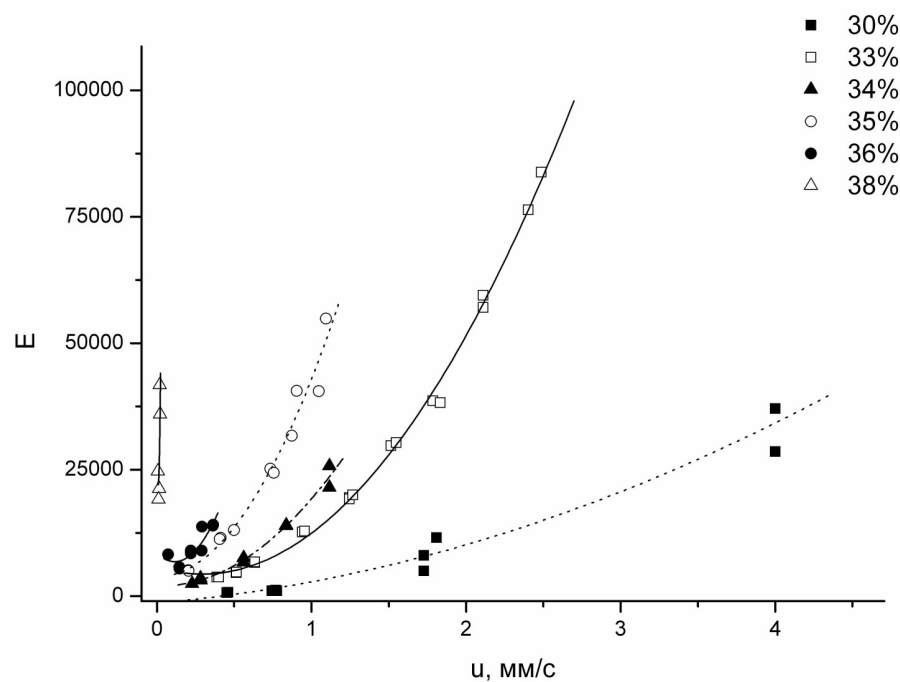


Рис. 6. Зависимость импеданса колонок на основе ЭДМА от линейной скорости подвижной фазы для колонок с различным содержанием мономера в полимеризационной смеси. Температура синтеза 75 °С, продолжительность синтеза 60 минут.

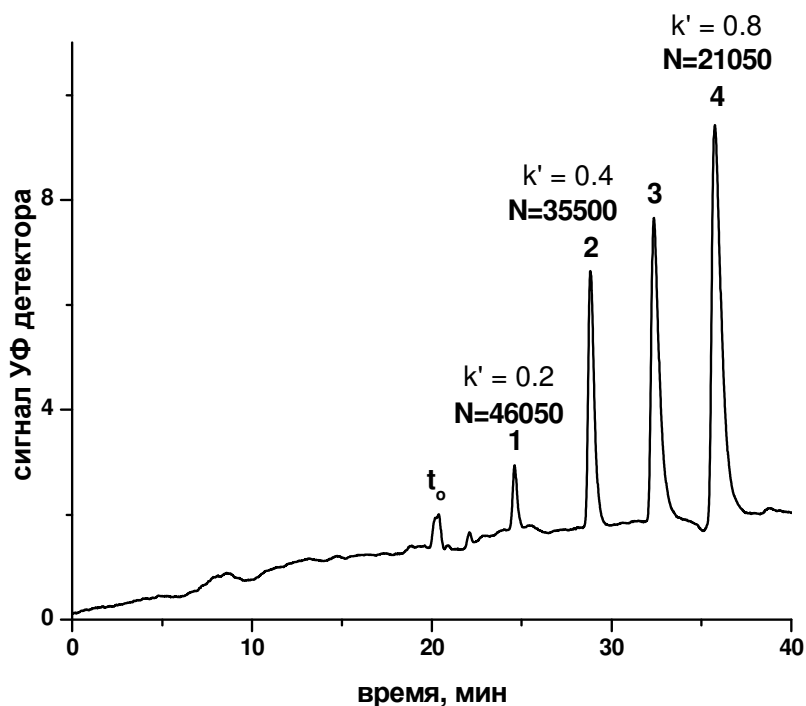


Рис. 7 Разделение модельной смеси соединений на монолитной капиллярной колонке с оптимальной структурой монолитного слоя. Колонка 100 мкм x 26,5 см, монолит на основе ДВБ, ацетонитрил / вода=6 / 4: скорость потока 1 мм/с; сорбаты: тиомочевина, 1 нитробензол, 2 бензол, 3 толуол, 4 этилбензол

в режиме ОФ ВЭЖХ на монолитной капиллярной колонке с оптимальной структурой монолитного слоя.

В четвертой главе рассматриваются различные параметры анионообменных колонок, полученных аминированием неионных монолитных матриц. Оценку физико-химических характеристик свойств полученных анионообменных монолитных колонок проводили хроматографическим методом на основе их способности разделять модельную смесь неорганических анионов и на основе кривых Ван-Деемтера, полученных для этих колонок. Как для колонок на основе ДВБ матрицы, так и для колонок на основе ЭДМА после введения ионогенных групп наблюдалось значительное замедление кинетики взаимодействия сорбатов со стационарной фазой, снижение проницаемости, ухудшение хроматографических свойств. Этот эффект был особенно сильно выражен у колонок на основе ДВБ, поэтому дальнейшую оптимизацию структуры монолитных колонок проводили для колонок на основе гидрофильной метакрилатной матрицы.

Рис. 8 показывает влияние температуры полимеризации монолита на величину параметра C уравнения Ван-Деемтера для ионных колонок. Последовательное повышение температуры синтеза полимерной матрицы приводит к ухудшению хроматографических характеристик колонок в режиме ионной хроматографии и быстрому росту коэффициента C , а, следовательно, к замедлению кинетики массопередачи для колонок, синтезированных при более высоких температурах колонок. С понижением температуры значение коэффициента C экспоненциально приближается к некоему постоянному значению и фактически выходит на плато при температуре полимеризации, равной 60°C.

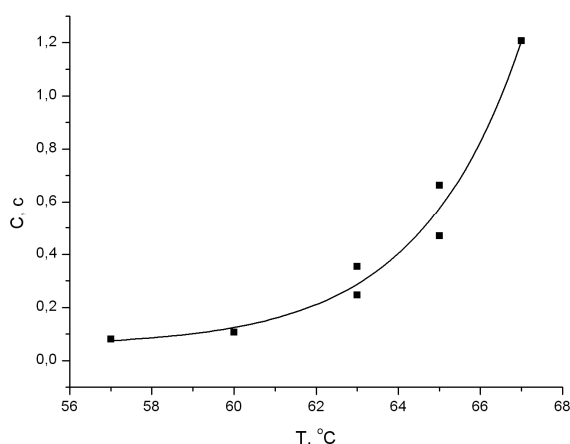


Рис. 8. Зависимость коэффициента C уравнения Ван-Деемтера от температуры полимеризации. Матрица П(ЭДМА/20%ГМА). Синтез проводился в течение 2 часов, аминирование смесью ДМА/ПЭИ (1/1).

Дальнейшее понижение температуры не дает улучшения формы кривой Ван-Деемтера, однако, приводит к формированию механически непрочных матриц, которые разрушаются при давлениях уже около 20 атм. В качестве оптимальной температуры синтеза полимерной матрицы для ионообменных колонок была выбрана температура 60°C – температура, ниже которой не происходит дальнейшего ускорения кинетики взаимодействия сорба-

тов с монолитом, однако механическая прочность получаемых колонок еще достаточна, чтобы их можно было использовать в режиме жидкостной хроматографии. Интересно отметить, что оптимальная структура неионной матрицы, как это отмечалось в главе 3, достигается при температуре полимеризации 73°C. Таким образом, матрица имеющая оптимальную структуру с точки зрения разделений в ОФ режиме, оказывается не оптимальной для получения ионообменных колонок. Большое влияние на свойства ионных колонок оказывает присутствие в полимеризационной смеси функциональных сомономеров ХМС и ГМА, небольшие количества которых добавляются в полимеризационную смесь, чтобы обеспечить возможность последующего введения ионных функциональных групп.

На рис. 9 показаны кривые Ван-Деемтера для колонок полученных при различном содержании ГМА в полимеризационной смеси. Следует отметить, что содержание ГМА влияет не только на строение монолита, но и определяет количество аммонийных групп в его структуре.

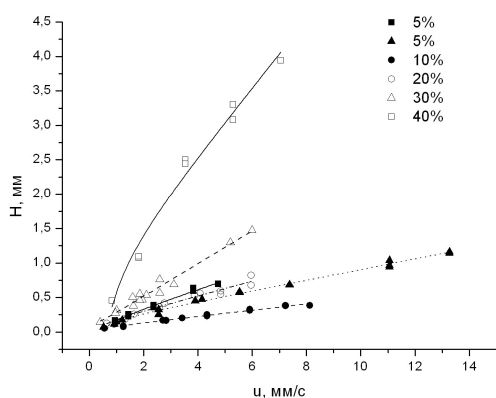


Рис. 9. Зависимость формы кривой Ван-Деемтера от относительного количества ГМА в полимеризационной смеси (ЭДМА/ГМА). Синтез проводился при температуре 60 °С в течение 2 часов, аминирование смесью ДМА/ПЭИ (1/1).

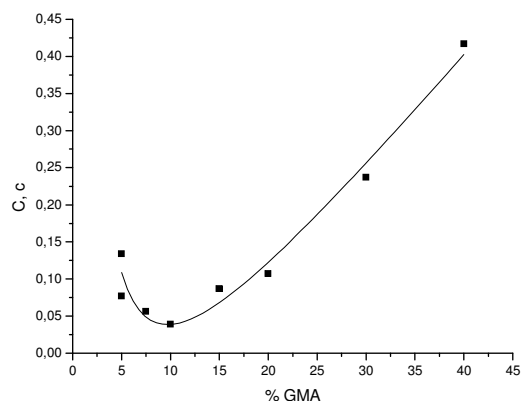


Рис. 10. Зависимость коэффициента C уравнения Ван-Деемтера от доли ГМА в полимеризационной смеси. Матрица П(ЭДМА/ГМА). Синтез проводился при температуре 60°C в течение 2 часов, аминирование смесью ДМА/ПЭИ (1/1).

Как видно из рисунка, изменение доли функционального мономера не оказывает заметного влияния на минимальное значение ВЭТТ, однако, сильно изменяет наклон правой ветви кривой, т.е. оказывает сильное влияние на величину коэффициента C уравнения Ван-Деемтера. Этот эффект наглядно представлен на рис. 10, из которого видно, что изменение коэффициента C имеет экстремальный характер и проходит через минимум при содержании 10% ГМА в полимеризационной смеси, когда скорость диффузии веществ в структуре монолита максимальна.

Оптимизация свойств монолитных колонок для ИХ, помимо оптимизации условий синтеза, включала также поиск оптимальной структуры ионогенных групп, ответственных за селективность разделения ионов. В качестве аминирующих агентов в работе были изучены ТМА (для аминирования матриц П(ДВБ/ХМС)), ДМА и ПЭИ. Процессы, протекающие при аминировании монолитных матриц различными аминирующими агентами, показаны на рис. 11. Было обнаружено, что сорбенты, полученные при аминировании одной и той же монолитной матрицы различными аминирующими агентами, проявляют различную селективность и эффективность.

В таблице 2 приведены значения коэффициентов селективности для трех таких сорбентов. Как видно из таблицы, все сорбенты способны разделить традиционно критические для ИХ пары анионов Cl^-/NO_2^- и Br^-/NO_3^- . Однако сорбент, полученный аминированием ПЭИ, оказался неспособным разделить пару NO_2^-/Br^- . Кроме того, этот сорбент проявлял наименьшую селективность разделения среди трех типов анионообменников (рис.12). В то же время, эффективность этой монолитной колонки оказалась наилучшей среди изученных сорбентов. Колонки, полученные аминированием с помощью ДМА, обладали слишком большой емкостью, что приводило к неоправданному увеличению времени анализа, искажению формы пиков (хвостованию) и низкой эффективности (рис 13).

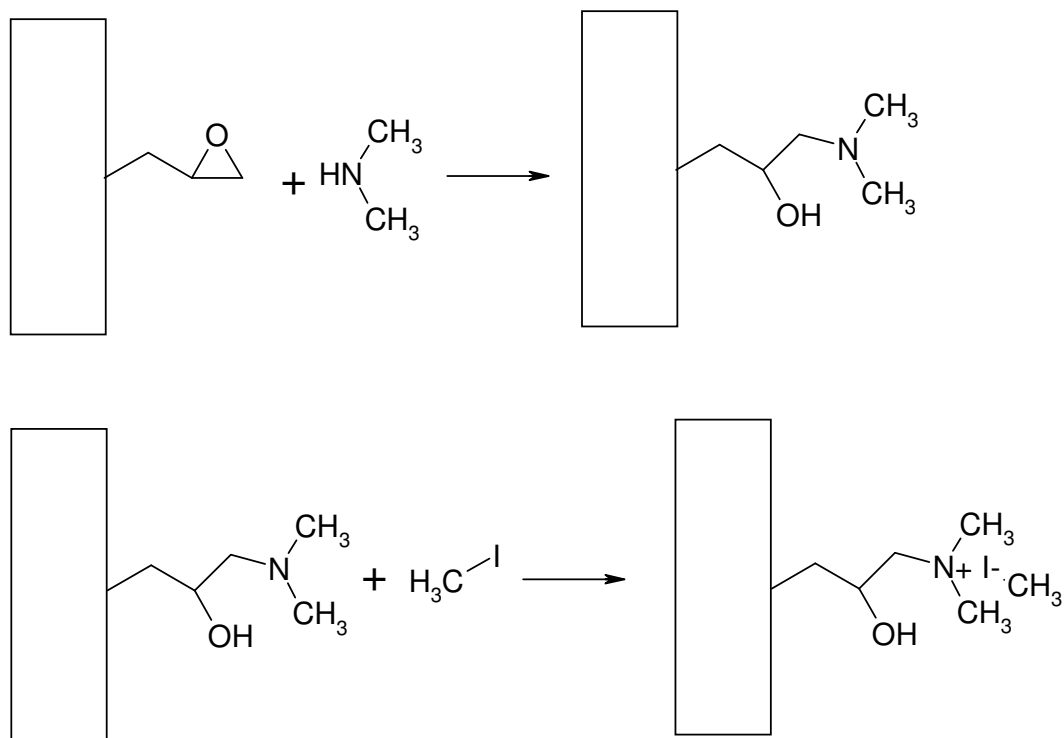
Таблица 2

Значения коэффициентов селективности для сорбентов [П(ЭДМА/ГМА)+ПЭИ], [П(ЭДМА/ГМА)+ДМА] и [П(ЭДМА/ГМА) +(ДМА/ПЭИ)], pH = 6,0

Анионы	Коэффициент селективности $\alpha = k_{An(i+1)} / k_{An(i)}$		
	[П(ЭДМА/ГМА)+ПЭИ]	[П(ЭДМА/ГМА)+ДМА]	[П(ЭДМА/ГМА) +(ДМА/ПЭИ)]
$F^- - Cl^-$	1,3	3,5	5,0
$Cl^- - NO_2^-$	1,7	1,5	1,7
$NO_2^- - Br^-$	1,0	1,6	1,5
$Br^- - NO_3^-$	1,1	1,5	1,7

Оптимальными свойствами обладал сорбент, полученный аминированием смесью ДМА и ПЭИ. Как видно из таблицы 2, он лишь немного уступает по селективности сорбенту на основе ДМА, но значительно превосходит его по эффективности (рис. 14а). Для этого сорбента наблюдается равномерное распределение пиков анионов на хроматограмме, время анализа по сравнению с сорбентом [П(ЭДМА/ГМА)+ДМА] сократилось, а также улучшилась форма пиков.

а)



б)

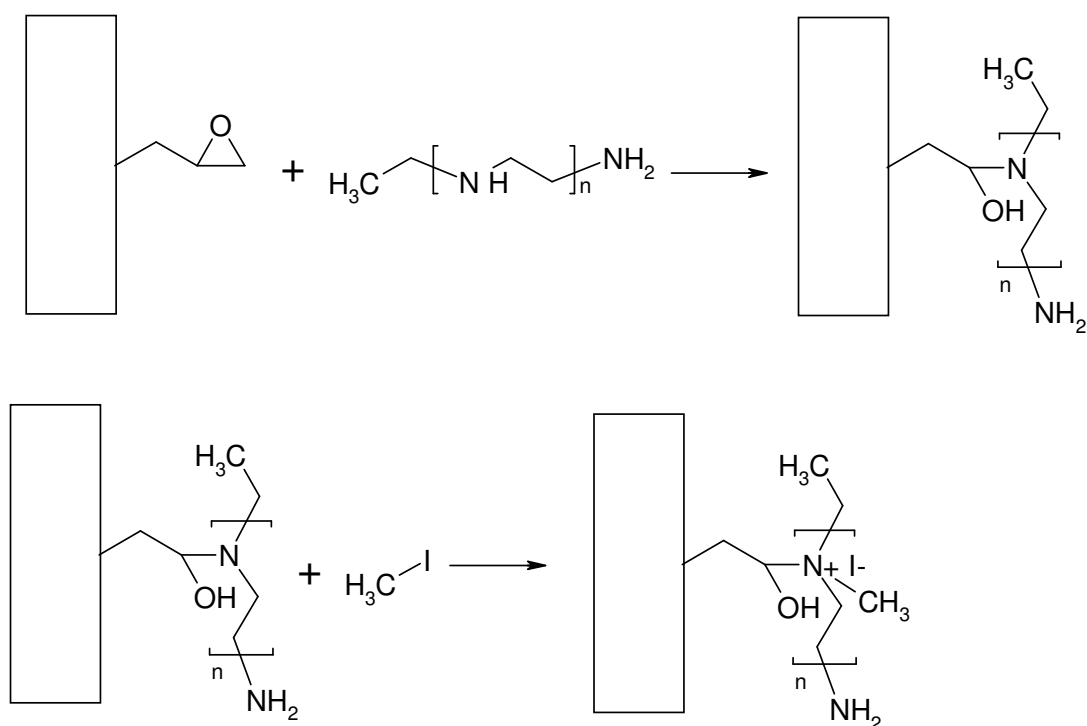


Рис. 11. Условные схемы реакций, использованных для модификации поверхности монолита: а) аминирование П(ЭДМА/ГМА) с помощью ДМА и кватернизация обработкой раствором йодистого метила; б) аминирование П(ЭДМА/ГМА) с помощью ПЭИ и кватернизация обработкой раствором йодистого метила

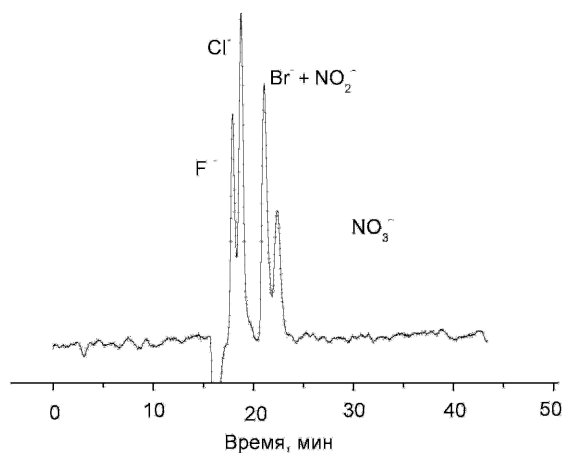


Рис. 12. Анализ модельной смеси анионов на колонке типа [П(ЭДМА/ГМА)+ПЭИ], pH = 4,25, элюент – 0,005 М фталат калия

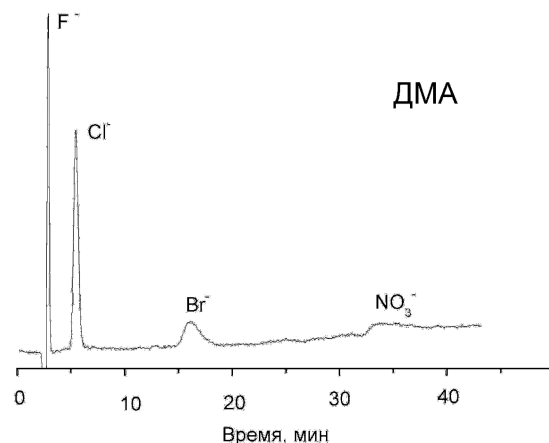


Рис. 13. Анализ модельной смеси анионов на колонке типа [П(ЭДМА/ГМА)+ДМА], pH = 4,25, элюент – 0,005 М фталат калия

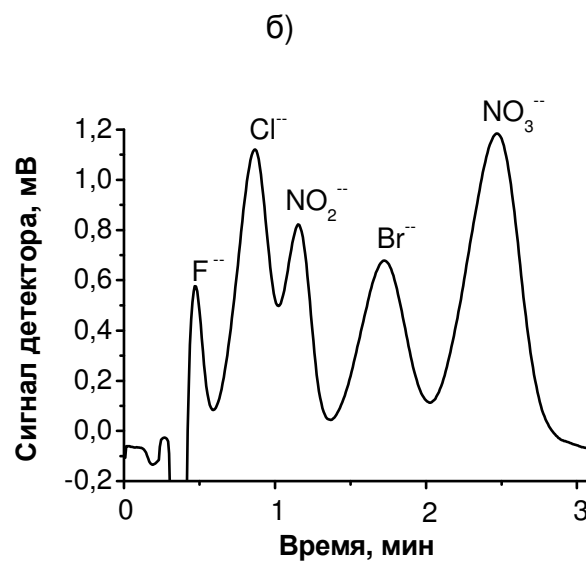
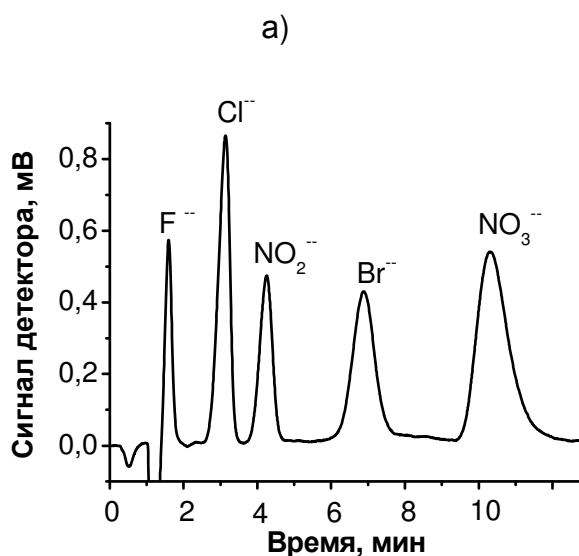


Рис. 14. Анализ модельной смеси анионов на колонке типа [П(ЭДМА/ГМА)+(ДМА/ПЭИ)]. Полимеризационная смесь 40%[90% ЭДМА + 10% ГМА] + 60% (87% додеканола-1 + 13% толуола); температура синтеза 60 °С, время синтеза 120 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1:1), йодистый метил. Элюент – 0,005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH = 4,25; а) давление 31 бар; б) давление 73 бар

В то же время, удовлетворительную эффективность для этого сорбента удается наблюдать только при относительно низких скоростях подвижной фазы, в то время как при высоких скоростях потока наблюдается значительное размывание хроматографических пиков (рис. 14б).

Это свидетельствует о том, что, как и для большинства гранулированных ионообменных сорбентов, в структуре монолита наблюдается низкая подвижность ионов и медленная кинетика массопередачи между подвижной и неподвижной фазами.

Пятая глава посвящена оптимизации условий разделения анионов и отработке метода анализа анионов на полученных ионообменных колонках.

Порядок выхода анионов заметно меняется с изменением pH элюента. В частности, с понижением pH нитрит-анион, как анион слабой кислоты ($pK_a = 1,8 \times 10^{-4}$), переходит в недиссоциированную форму и его удерживание уменьшается. Минимальное удерживание большинства анионов наблюдаются при нейтральном pH.

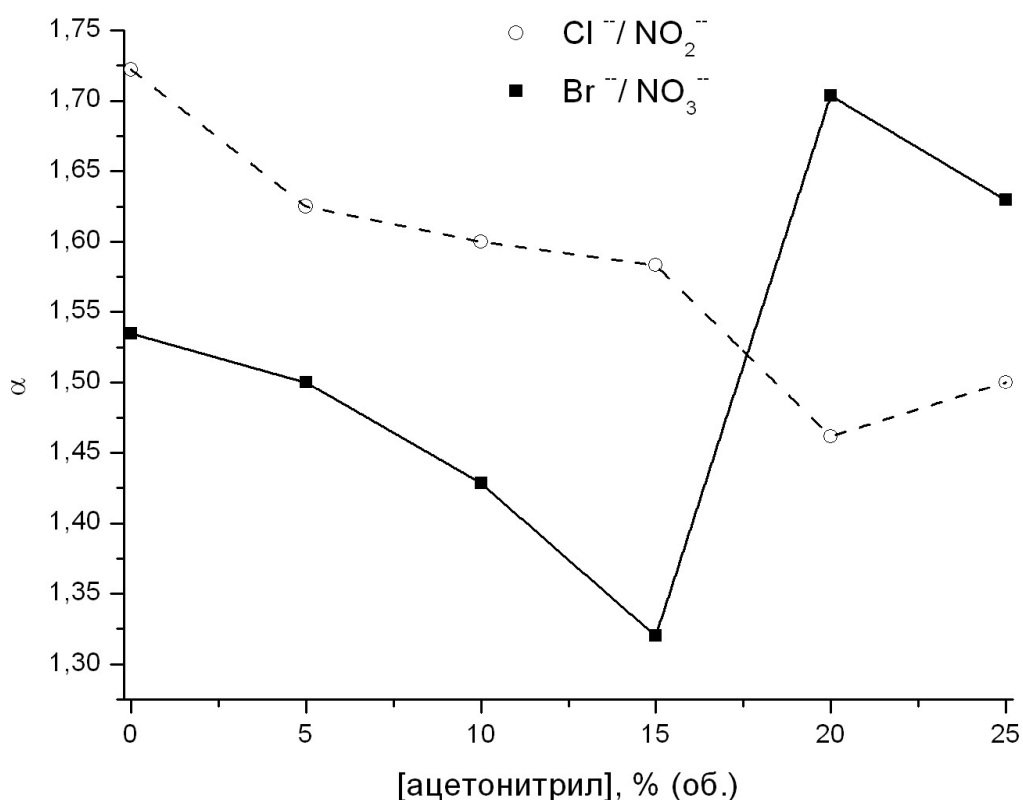


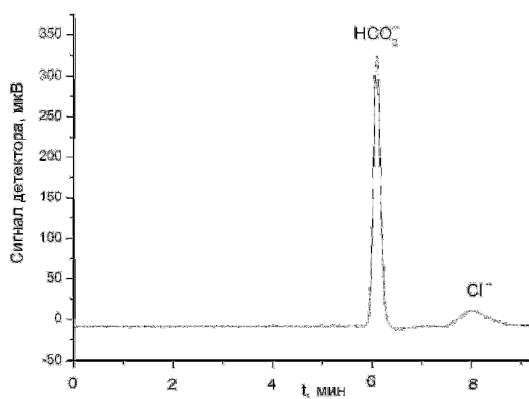
Рис. 15. Зависимость селективности разделения двух критических пар анионов от концентрации ацетонитрила в элюенте. Колонка – полимеризационная смесь 40%[90% ЭДМА + 10% ГМА] + 60% (87% додеканол-1 + 13% толуола); температура синтеза 60 °С, время синтеза 120 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1:1), йодистый метил. Элюент – 0,005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH = 4,25 + X% (об.) ацетонитрила

Одновременно с уменьшением удерживания, с ростом pH снижается селективность разделения, в то время как эффективность колонки при этом практически не меняется. В результате этих эффектов оптимальное разделение удастся получить в слабокислой области pH (рис. 14а), но использование подвижной фазы с pH, близкой к нейтральной, может быть необходимым, чтобы зафиксировать анионы, неустойчивые при кислых pH, например, гидрокарбонат-анион HCO_3^- . Добавление небольших количеств органических растворителей, таких как ацетонитрил, этанол, ацетон, также влияет и на эффективность, и на селективность разделения вследствие наложения нескольких механизмов разделения, что в наибольшей степени сказывается на удерживании наиболее сильно поляризуемых анионов. На рисунке 15 показана зависимость селективности разделения двух критических пар анионов ($\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ и $\text{Br}^-/\text{NO}_3^-$) от концентрации органической добавки (ацетонитрил). Как видно из рисунка, обе кривые имеют экстремальный характер с минимумом в районе 15-20% ацетонитрила в элюенте. Причем если селективность разделения пары $\text{Br}^-/\text{NO}_3^-$ резко возрастает, когда концентрация ацетонитрила в подвижной фазе превышает 15%, то селективность разделения пары $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ имеет тенденцию к снижению с ростом количества органического растворителя в элюенте.

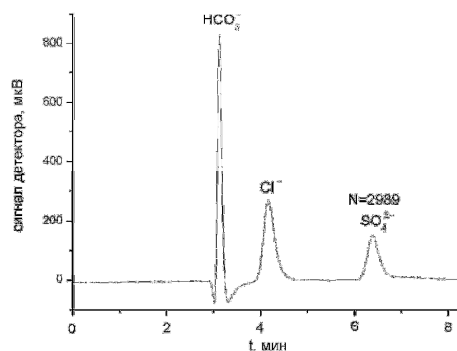
Оптимальный режим применения монолитных капиллярных колонок в ИХ позволяет проведение эффективных и селективных анализов реальных объектов (минеральная вода, соки и т.д.) на содержание анионов за приемлемое время анализа (рис. 16).

В случае разделения более сложных смесей, когда требуется повышенная эффективность, разделения должны проводиться при низких скоростях подвижной фазы. Это увеличивает время анализа, но разделения высокоэффективны и селективны (рис. 17).

А



Б



В

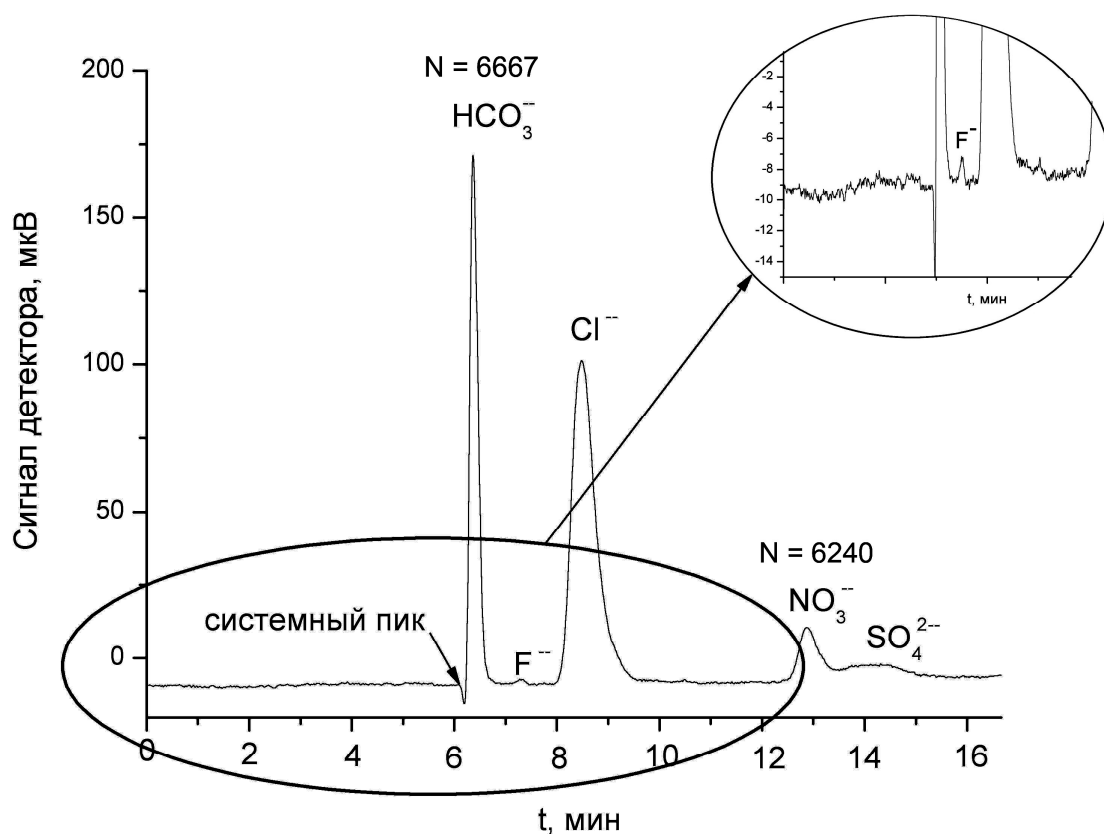


Рис. 16. Анализ минеральных вод на содержание анионов. Колонка: 40%[90% ЭДМА + 10% ГМА] + 60% (87% додеканол-1 + 13% толуола); температура синтеза 60 °С, время синтеза 120 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1:1), йодистый метил. Элюент – 0,005 М фталат калия в дистиллированной воде + гидроксид калия в дистиллированной воде, pH = 6.86, давление 10 бар (А) и 6 бар (Б, В), длина колонки 390 мм, N – число теоретических тарелок на колонку. А – «Архыз» (негаз.), Б – «Святой источник» (негаз.), В – «Шишкин лес» (негаз.)

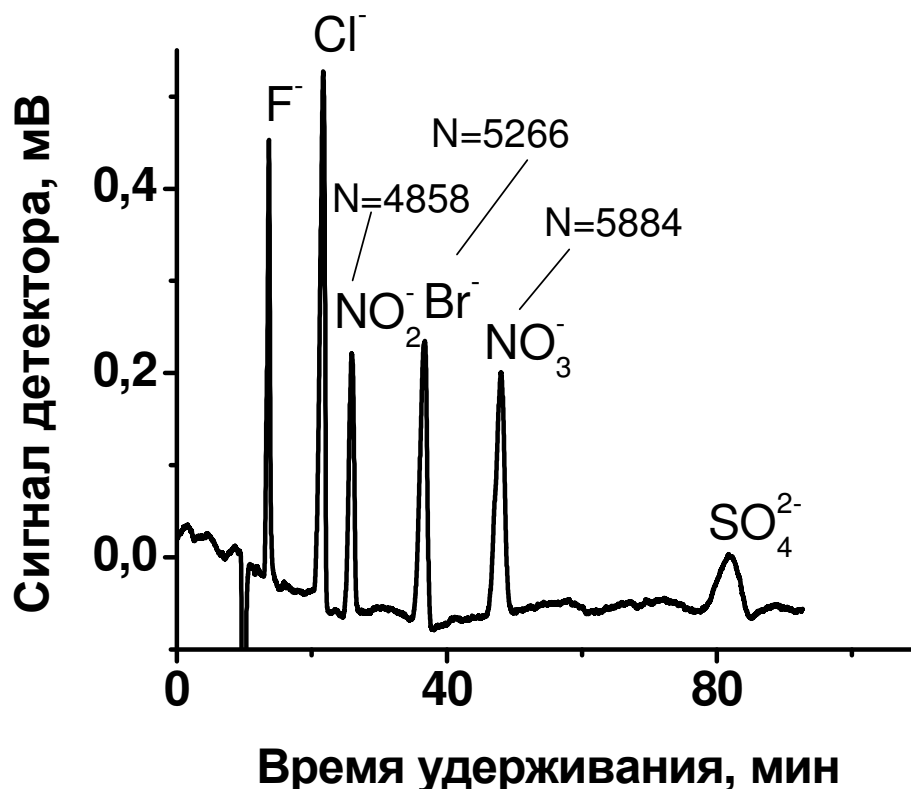


Рис. 17. Разделение шести анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) Колонка – полимеризационная смесь 40%[90% ЭДМА + 10% ГМА] + 60% (87% додеканола-1 + 13% толуола); температура синтеза 60 °С, время синтеза 120 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1:1), йодистый метил. Элюент – 0,005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH = 4,25, давление 7 бар, длина колонки 390 мм, N – число теоретических тарелок на колонку

ВЫВОДЫ

1. Исследованы физико-химические, структурные и хроматографические характеристики полученных монолитов и капиллярных колонок на их основе. Показана взаимосвязь физико-химических характеристик монолитов с условиями синтеза и определены оптимальные условия его проведения, обеспечивающие получение монолитов и колонок с заданными свойствами.
2. Разработаны методы получения монолитных капиллярных колонок на основе органических полимеров (полидивинилбензол, поли(дивинилбензол/хлорметилстирол), полиэтиленгликольдиметакрилат, поли(этиленгликольдиметакрилат/глицидилметакрилат)) и получено более 50 различных капиллярных колонок с монолитными стационарными фазами.
3. Предложены методы модификации неионных монолитных матриц и получение на их основе ионообменных монолитных капиллярных колонок для ионной хроматографии. Изучено влияние условий синтеза монолитной

матрицы и природы аминирующего агента на эффективность и селективность синтезированных колонок.

4. Обнаружено сильное изменение физико-химических свойств монолитных колонок после введения ионогенных групп в структуру монолита.
5. Определены оптимальные условия применения полученных капиллярных колонок и показано, что наиболее критичным параметром разделения является скорость движения подвижной фазы. Отмечено, что для получения высокоэффективных разделений анализы должны проводиться при низких линейных скоростях подвижной фазы.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Викторова Е.Н., Канатьева А.Ю., Королев А.А., Курганов А.А. Монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола в капиллярной жидкостной хроматографии // ЖФХ, 2007, т. 81, № 3, с. 507-511
2. Канатьева А.Ю., Королев А.А., Викторова Е.Н., Курганов А.А. Монолитные капиллярные колонки на основе этиленгликольдиметакрилата в капиллярной жидкостной хроматографии // ЖФХ, 2007, т. 81, № 3, с. 568-573
3. Kanatyeva A. Yu. Chromatographic elution profile of an analyte involved in reversible chemical reaction of the type $A+B \leftrightarrow AB$ // J. Chromatogr. A, 2007, V. 1150, p. 112–116

Работы, опубликованные в журналах и сборниках

4. Антошкина А.Ю. Хроматографические процессы, сопровождающиеся химическими реакциями.// Актуальные проблемы современной науки: Труды 1-го межд. форума мол. ученых. Ч.10: Хроматография и хроматографические приборы. Самара: СГТУ, 2005, с. 27-30.
5. Канатьева А.Ю. Влияние условий синтеза и состава полимеризационной смеси на параметры монолитных капиллярных колонок на основе ЭДМА // Актуальные проблемы современной науки: Тр. 2-го межд. форума мол. ученых. Ч.10: Хроматография и хроматографические приборы. Самара: СГТУ, 2006, с. 20-23
6. Kanatyeva A. Yu. Modeling of analyte elution profile while eluting in complicated with reversible reaction $A+B \leftrightarrow AB$ chromatographic systems /

- 29 Международный Симпозиум по Капиллярной хроматографии (29 International Symposium on Capillary Chromatography), May, 29 – June, 2, Riva-Del-Garda. Book of Abstracts
7. Королев А. А., Викторова Е.Н., Канатьева А.Ю., Курганов А.А. Оптимизация структуры монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола / X Международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», 24-28 апреля 2006, Москва-Клязьма
 8. Viktorova E.N., Korolev A.A., Kanatyeva A. Yu., Kurganov A.A. Optimization of monolith structure in the divinylbenzene-based capillary columns for separation by HPLC / International Congress on Analytical Sciences – 2006, Moscow, Russia, 25-30.06.2006, Book of Abstracts, abstract 1-P123, P. 206
 9. Kanatyeva A. Novel monolithic capillary columns for ion chromatography / 31st International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Ghent, Belgium, 17-21.06.2007, Book of Abstracts, P. 198
 10. Kanatyeva A., Korolev A., Viktorova E., Kurganov A. Investigation on monolithic capillary columns for ion-chromatography of inorganic anions / 31st International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Ghent, Belgium, 17-21.06.2007, Book of Abstracts, P. 171
 11. Королев А.А., Викторова Е.Н., Курганов А.А., Канатьева А.Ю. Монолитные капиллярные колонки на основе органических полимеров для ионной хроматографии / Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях», Москва-Клязьма, 23-27.04.2007
 12. Канатьева А.Ю., Королев А.А., Викторова Е.Н., Курганов А.А. Синтез и исследование монолитных капиллярных колонок в жидкостной хроматографии / Тезисы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 23-28.09.2007, в 5 тт. М.: Граница, 2007, 152iv