



УДК 541.64:547.82

Изучение свойств монолитных колонок на основе 4-винилпиридина и 1,4-бис-(бромметил)-бензола в условиях капиллярной электрохроматографии

Маерле К.В., Павлова Л.А., Даванков В.А.

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.

Аннотация

В статье представлены результаты изучения свойств новых монолитных полимерных колонок на основе 4-винилпиридина и 1,4-бис-(бромметил)-бензола в режиме капиллярной электрохроматографии. Показана высокая эффективность колонок (до 180000 т.т./м) и обнаружено определяющее влияние состава электролита на эффективность разделения компонентов.

Ключевые слова: 4-винилпиридин; монолитные фазы; капиллярная электрохроматография

The results of examining properties of novel monolithic polymeric columns, prepared by the reaction of 4-vinylpyridine with 1,4-bis-(brommethyl)-benzene, in capillary electrochromatography are presented. High efficiency of the columns (up to 180000 plates/m) is shown, as well as the decisive influence of the electrolyte composition on the separation efficiency of the system.

Key words: 4-vinylpyridine; monoliths; capillary electrochromatography

Введение

Использование монолитных стационарных фаз в различных хроматографических системах привлекает внимание все большего числа исследователей и производителей аналитического оборудования [1]. Одна из перспективных областей применения монолитов – капиллярная электрохроматография (КЭХ) [2]. За последние несколько лет разработаны различные методики создания монолитных неорганических и полимерных органических фаз в капиллярных колонках, проведено множество хроматографических исследований по разделению компонентов целого ряда практически значимых объектов [3]. Тем не менее, в настоящее время актуальной задачей остается получение новых полимерных материалов для капиллярной электрохроматографии.

Теоретическая часть

Ранее мы сообщали о получении нового монолитного материала как продукта взаимодействия 4-винилпиридина и 1,4-бис-(бромметил)-бензола [4]. В отличие от всех капиллярных монолитов, описанных ранее в литературе, этот продукт имеет высокую плотность положительных зарядов в виде четвертичных пиридиниевых групп в каждом мономерном звене и является первым сверхсшитым гидрофильным высокоосновным анионообменником (рис. 1).

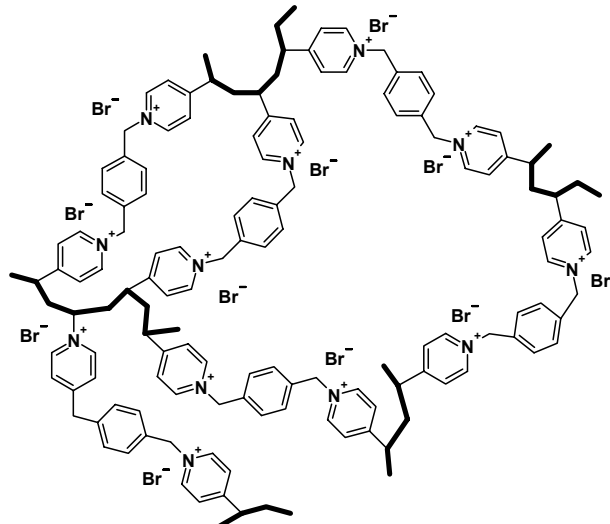


Рис. 1. Фрагмент структуры полимерной сетки

Взаимодействие двух реагентов - винилпиридина и 1,4-бис-(бромметил)-бензола проводится непосредственно в кварцевом капилляре при 60°C без добавления каких бы то ни было инициаторов. Реакции алкилирования и полимеризации происходят в присутствии инертных порошков, что приводит к получению монолитов с развитой пористой структурой. Чтобы предупредить перемещение монолита вдоль колонки, его ковалентно связывают со стенками капилляра бифункциональным галогеналкилсиланом.

Продолжительность работы колонок в оптимальных условиях достигает двух месяцев.

Целью настоящей работы является изучение свойств монолитных колонок с полимерным высокоосновным анионитом в режиме КЭХ.

Работа проводилась на отечественном не модифицированном приборе для капиллярного электрофореза «Капель 105» компании «Люмекс». Этот прибор позволяет работать в диапазоне напряжений 1-25 кВ и проводить УФ-детектирование анализируемых компонентов в диапазоне длин волн 190 - 310 нм.

Эксперимент

Реагенты и используемые материалы.

Полый кварцевый капилляр с полиимидным покрытием, внутренний диаметр 75 мкм, внешний диаметр 375 мкм приобретен в Polymicro Technologies (Phoenix, AZ, USA).

Приборы.

Эксперименты КЭХ проводились на системе для капиллярного электрофореза «Капель-105» (Россия), оснащенный УФ детектором и системой жидкостного охлаждения колонки. Дегазацию всех растворов проводили в ультразвуковой бане.

Обсуждение результатов

Первым этапом исследований при работе с новым материалом является изучение принципиальной возможности применения данного монолита в КЭХ. В ходе эксперимента определяются сила электроосмотического потока (ЭОП), стабильность системы по электрическому току, эффективность электрохроматографического разделения компонентов на примере смеси стандартных веществ [5].

Следующий этап – определение пористой структуры монолита. К сожалению, многие методы, позволяющие проводить такие исследования для жестких пористых тел, не пригодны для нашего полимера. Обычно исследуются образцы сухого материала. Используемый нами материал относится к сверхсшитым полимерам. Он получен в набухшем состоянии при его высушивании линейные размеры образца уменьшаются почти в два раза. Очевидно, что при этом принципиально изменяется и его пористая структура.

Мы провели определение суммарного объема доступных пор монолита в режиме КЭХ, измеряя скорость перемещения нейтрального неудерживаемого компонента - ацетона от входа в колонку до детектора, т.е. через монолит (рис. 2). А затем, сменив полярность приложенного напряжения, т.е. изменив направление электроосмотического потока, измеряли скорость перемещения этого же компонента от другого конца колонки к детектору, т.е. через незаполненную полимером часть колонки. В обоих случаях, объемная скорость потока электролита одинакова. Используя это обстоятельство, рассчитываем долю порового пространства в монолите (X). Для трех колонок X составил 85 ± 5 % от объема, занимаемого полимером в капилляре.

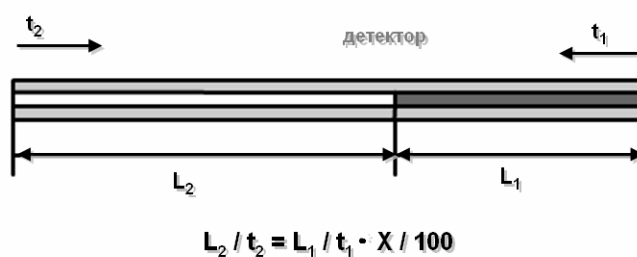


Рис. 2. Схема определения суммарного объема доступных (для ацетона) пор в монолите в режиме КЭХ (L_1 – расстояние от входа до детектора монолитной части колонки, L_2 – расстояние от входа до детектора свободной части колонки, t_1 , t_2 – время прохождения ацетоном дистанции L_1 и L_2 соответственно, X – объемная доля доступных пор монолита в процентах)

Также изучалась зависимость силы тока и скорости электроосмотического потока от концентрации электролита при постоянном напряжении на концах капилляра. Цель данного эксперимента – определить оптимальный состав электролита, при котором формируется достаточно сильный ЭОП, а сила

электрического тока не превышает значений, при которых происходит сильное разогревание колонки и, как следствие, уширение пиков анализируемых веществ на электрохроматограмме. На графике представлены полученные зависимости (рис. 3).

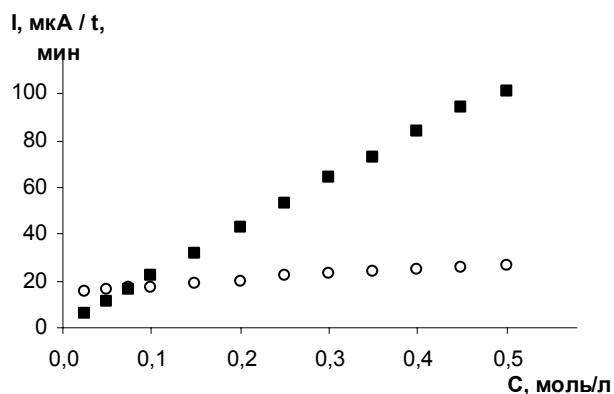


Рис. 3. Зависимость силы тока (■, I, мкА) и времени выхода ацетона (○, t, мин) от концентрации электролита в КЭХ.

Колонка: общая длина колонки - 36 см, длина монолитной фазы - 25 см, эффективная длина колонки (от входа до детектора) - 27 см. Электролит: смесь $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa} = 1:1$ (моль). Напряжение: -7 кВ. Температура: 20 °С

Зависимость силы тока от концентрации электролита прямо пропорциональная, и прямая проходит через начало координат, что вполне закономерно.

С другой стороны, наблюдается небольшое увеличение времени выхода ацетона с ростом концентрации фонового буфера. Увеличение времени выхода ацетона свидетельствует об уменьшении скорости электроосмотического потока. Этот эффект отнюдь не очевиден и для его объяснения надо рассмотреть влияние нескольких факторов. Прежде всего, надо иметь в виду, что поток жидкости в капилляре создается только подвижными противоионами в фазе полимера, т.е. ацетат анионами, нейтрализующими неподвижные положительные заряды полимера, в то время как, электрический ток переносится как этими противоионами, так и свободным электролитом – ацетатом натрия. Поэтому закономерности изменения силы тока и скорости электроосмотического потока принципиально различны. Кроме того, катионы натрия и ацетат-анионы могут переносить (в противоположных направлениях) различное количество воды в зависимости от их электрофоретической мобильности и степени гидратации. С изменением ионной силы раствора, во-первых, по-разному изменяется электрическое сопротивление в свободной и заполненной части капилляра, во-вторых, изменяется степень гидратации всех ионов, в-третьих, изменяется структура двойного электрического слоя и доля противоионов, участвующих в создании электроосмотического потока в монолите. Помимо этого, возможно, проявляется эффект высаливания органического компонента - ацетона из раствора, тогда о несорбируемости ацетона говорить уже не правомерно.

Рассмотрим некоторые из этих факторов более детально.

В электрическом поле градиент электрического напряжения на любом участке полой колонки одинаков. Этой ситуации соответствует линия 1 (рис. 4).

В нашем случае в колонке два фрагмента. Участок с монолитом характеризуется очень высокой концентрацией заряженных ионов и имеет меньшее электрическое сопротивление, чем свободный от монолита участок, заполненный

разбавленным электролитом. Поэтому падение электрического потенциала в свободной части колонки происходит быстрее, и изменение градиента напряжения по длине колонки принимает вид ломанной линии 2. На участок с полимером приходится лишь часть приложенного электрического напряжения и именно эта часть приводит в движение противоионы полимера и с ними - всю водную фазу. При увеличении концентрации электролита разница в электрическом сопротивлении первого и второго участков уменьшается. При выравнивании электросопротивления двух участков капилляра зависимость сглаживается, приближаясь к прямой линии. В некоторых случаях может реализоваться ситуация с выпуклой зависимостью (линия 3) падения потенциала по длине капилляра, когда общая концентрация подвижных ионов в фазе полимера за счет Доннановского ионного исключения оказывается ниже их концентрации во внешнем растворе. Однако, скорость перемещения подвижных противоионов (и, следовательно, скорость электроосмотического потока) должна быть пропорциональна градиенту электрического напряжения в монолитной части колонки. Соответственно, увеличение концентрации электролита должно было бы приводить к росту скорости электроосмотического потока, а мы наблюдаем на практике противоположную тенденцию. Причина этого явления кроется в строении двойного электрического слоя в фазе полимера.

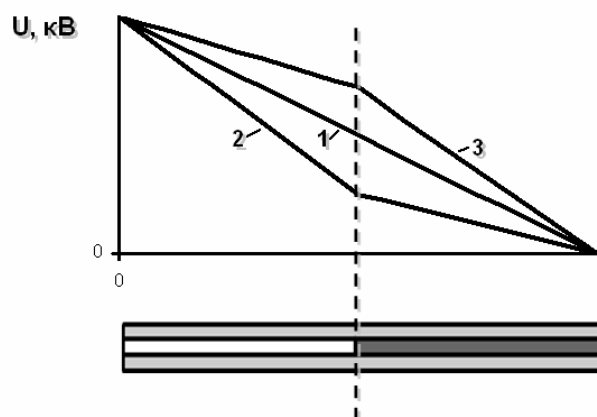


Рис. 4. Изменение градиента электрического напряжения в капиллярной колонке (1 – для колонки без полимера, 2 и 3 – для колонки с монолитом при увеличении концентрации электролита)

Полимерная матрица несет положительные заряды. Противоионы – ацетат анионы располагаются в водной фазе вблизи полимерных цепей. Функция распределения противоионов от расстояния до поверхности полимера в случае низкой ионной силы электролита имеет пологий характер (рис. 5 а). В случае высокой ионной силы противоионы «прижимаются» к поверхности и их концентрация в растворе падает более круто при удалении от каркаса полимера (рис. 5 б).

В этой модели электрического слоя (ДЭС) принимается, что та часть противоионов, которая расположена близко к неподвижной фазе, прочно удерживается полимером. Только другая, диффузная часть противоионов подвижна, и именно она увлекает за собой жидкую фазу, т.е. создает электроосмотический поток. Суммарное количество противоионов всегда постоянно, но их доля в диффузной части двойного электрического слоя больше при низкой ионной силе раствора. Поэтому увеличение концентрации электролита должно приводить к уменьшению скорости электроосмотического потока. По-видимому, в нашем случае именно этот фактор (из многих факторов) является определяющим, и

электроосмотический поток возрастает при малых концентрациях фонового электролита. Эта ситуация крайне выгодна, так как одновременно с быстрым падением силы тока значительно уменьшается тепловыделение в колонке.

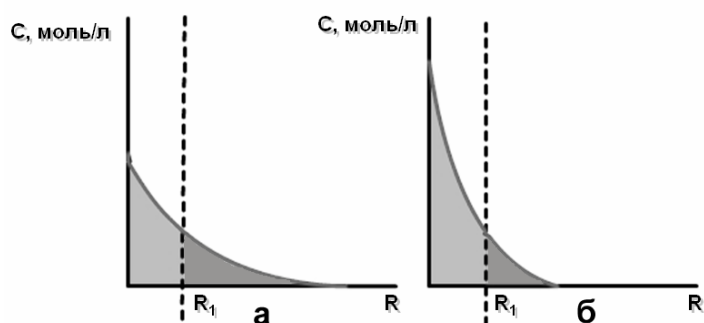


Рис. 5. Зависимость концентрации противоионов от расстояния до каркаса полимера (ионная сила электролита на левом графике меньше, чем на правом).
При $R > R_1$ формируется диффузная часть ДЭС

Крайне существенно оценить влияние природы электролита на хроматографические характеристики разделения стандартной смеси веществ. В качестве стандартной использовали смесь водных растворов ацетона, тиомочевины, нитробензола и фенола. Эксперимент проводили на колонке с укороченной монолитной фазой длиной всего пять сантиметров.

Проведение анализа с использованием в качестве электролита 1М уксусной кислоты не позволило разделить все компоненты исследуемой смеси. Тиомочевина и нитробензол выходят одним пиком между пиками ацетона и фенола (рис. 6 а).

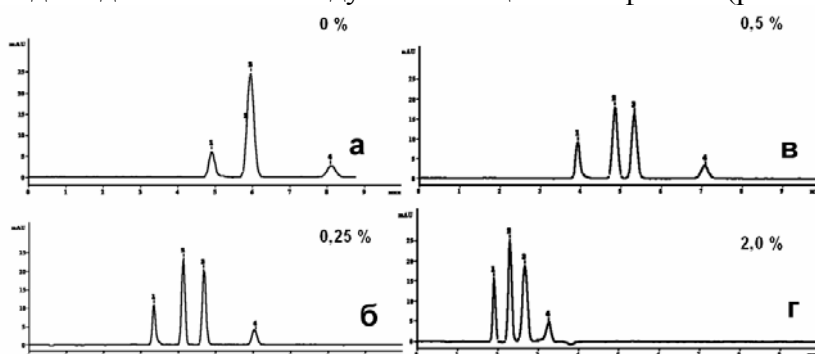


Рис. 6. Влияние добавки азотной кислоты к электролиту на основе уксусной кислоты. 1 – ацетон, 2 – тиомочевина, 3 – нитробензол, 4 – фенол.

Колонка: $L_{\text{общ}}$ - 30 см, $L_{\text{мон}}$ - 5 см, $L_{\text{эфф}}$ - 9 см. Электролит: 1 М смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HNO}_3$ (объем. %). Напряжение: 3 кВ. Длина волны: 254 нм.

Результат разделения заметно улучшился при введении в электролит небольшой добавки азотной кислоты. Это хорошо видно на представленных хроматограммах (рис.6). При 0,5 процентной добавке (по объему) 1М азотной кислоты к 1М уксусной кислоте количество теоретических тарелок для той же колонки по пику нитробензола резко возросло до величины 180000 на метр. Для сравнения отметим, что это раза в три лучше, чем у колонок в ВЭЖХ. Пики нитробензола и тиомочевины разделяются полностью, при этом время анализа значительно уменьшается.

Влияние состава электролита на характеристики колонки рассмотрели более детально. Оказалось, что при замене электролита с чистой уксусной кислоты на

кислоту с добавкой нитрат аниона для достижения равновесия требуется промывка колонки приблизительно 10 кратным объемом электролита. Исходя из характера изменения силы тока во времени и вида хроматограммы, можно сделать заключение, что ацетат ионы в фазе полимера заменяются на более прочно удерживаемые нитрат ионы.

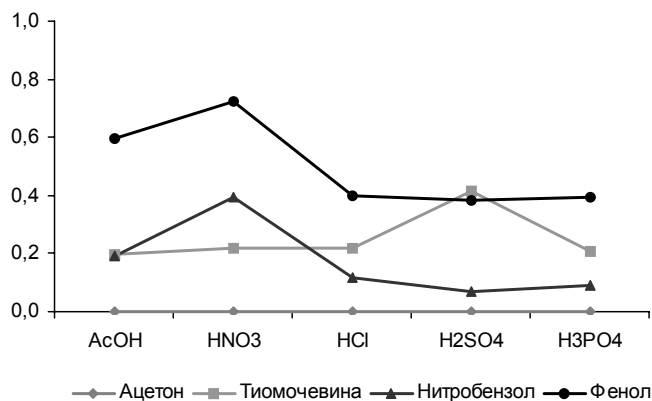


Рис. 7. Коэффициент емкости стационарной фазы для различных анализируемых веществ.

Колонка: $L_{\text{общ}}$ - 30 см, $L_{\text{мон}}$ - 5 см, $L_{\text{эфф}}$ - 9 см. Электролит: 1 М смесь CH_3COOH с добавкой 1Н кислоты (2% по объему).
Напряжение: 5 кВ. Длина волны: 254 нм

Помимо нитрат-анионов было интересно исследовать влияние добавок других анионов, а именно, хлорида, сульфата, фосфата в виде соответствующих кислот.

Результаты оказались весьма неожиданными: природа дополнительного вводимого аниона сильно влияет на удерживание анализируемых веществ полимером (ацетон по-прежнему принимаем за неудерживаемый анализируемый компонент). При введении в качестве добавки хлоридного аниона вместо нитратного пики нитробензола и тиомочевины также разделяются, но теперь первым из колонки выходит нитробензол. В присутствии сульфат-аниона перекрываются пики фенола и тиомочевины, а нитробензол выходит очень быстро (рис. 7).

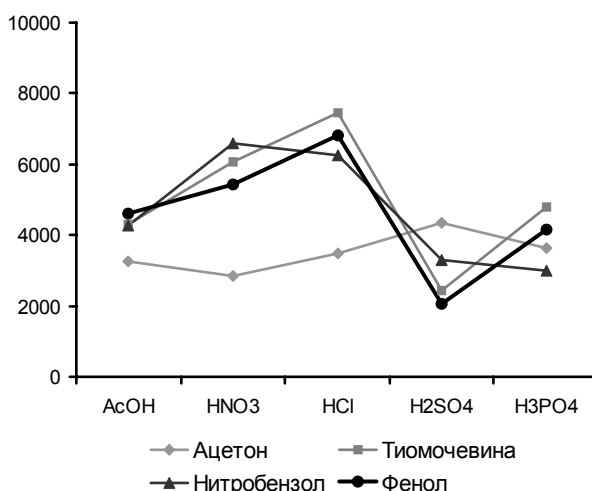


Рис. 8. Число теоретических тарелок колонки (см. рис 7) при добавлении 2% (объемных) минеральных кислот к 1М уксусной кислоте.

Изучение различных композиций электролитных систем на основе органической кислоты (уксусной) с добавками минеральных кислот показало, что

введение небольших количеств нитратных и хлоридных ионов резко увеличивает эффективность разделения исследуемых нейтральных органических веществ. Число теоретических тарелок колонки для выбранных компонентов изучаемой смеси изменяется в зависимости от состава электролита, что показано на рис. 8.

Природа этих интересных и крайне необычных явлений требует досконального изучения.

На данном этапе выявлена возможность получения высокоэффективных монолитных полимерных фаз для КЭХ, а управление процессами разделения путем простой замены аниона в электролите еще более расширяет круг возможностей электрохроматографического процесса.

Заключение

Колонки с монолитной сверхсшитой поливинилпиридиниевой фазой позволяют в режиме КЭХ проводить высокоэффективное разделение смеси нейтральных и слабокислых органических соединений при длине монолита 10 см и меньше.

Показана определяющая роль состава электролита на эффективность разделения исследованных компонентов.

Список литературы

1. Svec F. My favorite materials: Porous polymer monoliths// J. of Separation Science. 2009. V.32. No.1. P. 3-10.
2. Gusev I., Huang X., Horváth C. Capillary columns with in situ formed porous monolithic packing for micro high-performance liquid chromatography and capillary electrochromatography// J. Chromatogr. A. 1999. V.855. Iss.1. P.273-290.
3. Svec F., Huber C. Monolithic materials: promises, challenges, achievements// Analytical Chemistry. 2006. V.78. No.7. P. 2100-2107.
4. Павлова Л.А. и др. Новый тип сорбционной монолитной фазы на основе N-алкилированного 4-винилпиридина для капиллярной электрохроматографии// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.5. С. 707-716.
5. Spegel P., Schweitz L., Andersson L., Nilsson S. Novel vinylpyridine based cationic MIP monoliths for separation in CEC// Chromatographia. 2009. V.69. No.3/4. P. 277-284.

Маерле Кирилл Владимирович - аспирант 2-го г.о. при лаб. стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва

Павлова Людмила Александровна – к.х.н., ст. научный сотрудник лаб. стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Москва

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., профессор, зав. лаб. стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН Москва, тел: (499) 135-92-54

Maerle Kirill V. - post-graduate (student), Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes INEOS RAS, Moscow, e-mail: kmaerle@mail.ru

Pavlova Ludmila A. – Ph.D., senior researcher, Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes INEOS RAS, Moscow

Davankov Vadim A. – Dr., professor, head of Laboratory of Stereochemistry of Sorption Processes INEOS RAS, Moscow, e-mail: davank@ineos.ac.ru