Кузьмина Ксения Александровна. Синтез и изучение ионообменных свойств карбоксильных катионообменников на основе силикагеля : диссертация... кандидата химических наук : 02.00.02 Москва, 2007 145 с. РГБ ОД, 61:07-2/431

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

61:07-2/431

Химический факультет

На правах рукописи

КУЗЬМИНА КСЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ

КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНООБМЕННИКОВ НА ОСНОВЕ

СИЛИКАГЕЛЯ

02.00.02 - Аналитическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н., профессор Нестеренко П.Н.

Москва, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 4

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНООБМЕННИКОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) 10

1.1. Классификация катионообменных сорбентов для ионной хроматографии... 10

1.1.1. По типу функциональных групп 10

1.1.2. По типу матрицы 12

1.2. Синтез и свойства карбоксильных катионообменников 20

1.2.1. Способы получения 20

1.2.2. Свойства карбоксильных катионообменников 24

1.3. Применение карбоксильных катионообменников в ионной хроматографии 27

1.4. Свойства малеинового ангидрида 32

1.5. Малеинизированное льняное масло и возможности его применения для

создания карбоксильных катионообменников 35

1.5.1. Состав и свойства льняного масла 35

1.5.2. Реакция малеинизации льняного масла 36

1.5.3. Свойства малеинизированных масел 37

1.5.4. Полимеризация МЛМ в приповерхностном слое силикагеля 39

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 41

2.1. Хроматографические системы и приборы 41

2.2. Растворы и реагенты 41

2.3. Колонки и сорбенты 42

2.4. Методика эксперимента 44

2.4.1. Методика синтеза сорбента С-ВМК 44

2.4.2. Методика блокирования силанольных групп на поверхности

винилсиликагеля 45

2.4.3. Методика синтеза сорбентов на основе винилсиликагеля с сополимером

СТ-МА 45

2.4.4. Методика синтеза сорбента С-ПБДМК 46

2.4.5. Методика сорбции меди и железа 47

2.4.6. Методика построения изотерм сорбции 47

2.4.7. Методика определения динамической ионообменной емкости колонки 48

2.4.8. Методика определения теплот адсорбции ионов на сорбентах в ИХ 48

ГЛАВА 3 СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ С КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫМ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ СЛОЕМ 49

3.1. Сорбенты на основе силикагеля с ковалентно закрепленными молекулами малеинового ангидрида 49

3.1.1. Определение ионообменной емкости промышленно выпускаемых

колонок 49

3.1.2. Получение силикагеля с ковалентно закрепленными молекулами

малеинового ангидрида 52

3.1.3. Блокирование силанольных групп на поверхности сорбента

винилсиликагеля (эндкеппинг) 56

3.1.4. Ионообменные свойства силикагеля с ковалентно закрепленными

молекулами малеинового ангидрида 57

3.2. Сорбенты с закрепленными на винилсиликагеле сополимерами малеинового ангидрида и стирола г. 60

3.2.1. Синтез сорбентов путем сополимеризации малеинового ангидрида и

стирола на винилсиликагеле 60

3.2.2. Ионообменные свойства сорбента СМАСТ-2 63

ГЛАВА 4. СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО ЛЬНЯНОГО МАСЛА 67

4.1. Динамическое модифицирование 67

4.1.1. Получение сорбентов динамическим модифицированием

алкилсиликагелей 68

4.1.2. Изучение ионообменных свойств динамически модифицированных

алкилсиликагелей 72

4.2. Сорбенты на основе силикагеля, инкапсулированного в

карбоксилсодержащий полимерный слой 77

4.2.1. Получение и изучение ионообменных свойств сорбента на основе

силикагеля, инкапсулированного в слой сополимера бутадиена и малеиновой кислоты 77

4.2.2. Полимеризация МЛМ на поверхности кремнеземов 81

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ КАТИОНОВ ЩМ И ЩЗМ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ 129

5.1 Определение катионов натрия, калия, магния и кальция в минеральной воде

«Новотерская» 129

5.1.1 Методика построений градуировочных графиков 129

5.1.2. Методика определения катионов натрия, калия, магния и кальция в

минеральной воде 131

ВЫВОДЫ 134

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 136

**Выводы**

1. Синтезированы карбоксильные катионообменники на основе силикагеля с ковалентно закрепленным малеиновым ангидридом, сополимером малеинового ангидрида и стирола, а также силикагеля, инкапсулированного в слой поли(бутадиен-малеиновой кислоты).
2. Путем адсорбционного нанесения малеинизированного льняного масла на поверхность силикагеля с последующей полимеризацией и гидролизом групп малеинового ангидрида получены новые карбоксильные катионообменники. Условия их получения оптимизированы варьированием содержания модификатора, состава растворителя, концентрации минеральной кислоты.
3. Предложен способ получения новых карбоксильных катионообменников при динамическим модифицированием алкилсиликагелей раствором гидролизованного МЛМ.
4. Установлена зависимость емкости сорбентов на основе МЛМ от содержания модификатора - увеличение емкости, а затем ее уменьшение при увеличении концентрации малеинизированного льняного масла. Высказано предположение об экранировании карбоксильных групп при большом содержании модификатора.
5. Показано, что сорбенты на основе силикагеля, инкапсулированного в полимерный слой малеинизированного льняного масла, проявляют высокую селективность по отношению к катионам щелочных металлов и не уступают промышленным образцам.
6. По температурной зависимости удерживания катионов аммония, щелочных, щелочноземельных металлов и магния определены теплоты адсорбции этих катионов на некоторых полученных и промышленно выпускаемых колонках. Обнаружено негативное влияние повышения температуры колонки на селективность и эффективность разделения катиона на карбоксильных катионообменниках.

 Показана возможность применения сорбента на основе силикагеля с закрепленным слоем малеинизированного льняного масла для одновременного определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах минеральной воды.