

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Щукина Ольга Игоревна

**НОВЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ С КОВАЛЕНТНО ПРИВИТЫМ
РАЗВЕТВЛЕННЫМ ГИДРОФИЛЬНЫМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ
СЛОЕМ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к. х. н., н. с. Затираха Александра Валерьевна

Москва - 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Обзор литературы	10
1.1. Матрицы сорбентов для ионной хроматографии	10
1.2. Структуры анионообменников в современной ИХ	13
1.2.1. Сорбенты с электростатически агрегированным ионообменным слоем ..	14
1.2.1.1. Латексные анионообменники	14
1.2.1.2. Полиэлектролитные анионообменники	18
1.2.2. Пористые сорбенты с привитым полимерным слоем	20
1.2.3. Инкапсулированные полимером сорбенты	22
1.2.4. Анионообменники с ковалентно-привитыми ФГ	24
1.2.4.1. Хлорметилирование	25
1.2.4.2. Нитрование	26
1.2.4.3. Аминометилирование и ациламинометилирование	27
1.2.4.4. Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу	28
1.2.5. Сорбенты с послойно наращенным функциональным полимерным слоем ..	32
1.3. Удерживание неорганических анионов на полистирольных анионообменниках	40
1.3.1. Влияние матрицы	40
1.3.2. Влияние структуры функционального слоя	41
ГЛАВА 2. Аппаратура, реактивы, материалы, техника эксперимента	47
2.1. Аппаратура	47
2.2. Реактивы и материалы	48
2.3. Синтез анионообменников	49
2.3.1. Введение аминогрупп	51
2.3.2. Алкилирование аминогрупп	52
2.3.3. Дополнительная стадия аминирования	53
2.4. Техника эксперимента	54
2.4.1. Определение емкости анионообменников	54
2.4.2. Заполнение хроматографических колонок	54
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть	57

3.1. Сорбенты с гидрофобными фрагментами в структуре	57
3.1.1. Сорбенты с гидрофобной ФГ	57
3.1.2. Сорбенты с гидрофобными спейсерами	60
3.2. Олигомерные анионообменники	64
3.2.1. Синтез и структура олигомерных сорбентов	64
3.2.2. Изучение хроматографических свойств олигомерных сорбентов	68
3.3. Сорбенты, полученные путем одновременного введения ФГ и гидрофильного спейсера	75
3.3.1. Синтез и структура анионообменников	75
3.3.2. Хроматографические свойства анионообменников	76
3.4. Анионообменники, полученные при использовании диглицидиловых эфиров	83
3.4.1. Сорбенты с линейной структурой функционального слоя	83
3.4.2. Анионообменники с разветвленным функциональным слоем	86
3.4.2.1. Синтез и структура анионообменников с разветвленным функциональным слоем	87
3.4.2.2. Хроматографические свойства анионообменников с разветвленным функциональным слоем	91
3.4.2.3. Разветвленные сорбенты с повышенной гидрофильностью	106
ГЛАВА 4. Изучение механизма удерживания анионов	109
ГЛАВА 5. Изучение стабильности хроматографических колонок	113
ГЛАВА 6. Анализ реальных объектов	116
6.1. Анализ вод	116
6.3. Анализ водной вытяжки из почвы	117
6.4. Анализ искусственной морской воды	119
ВЫВОДЫ	121
Список литературы	123

Список сокращений

ИХ – ионная хроматография

ПС-ДВБ – полистирол-дивинилбензол

ЭВБ-ДВБ – этилвинилбензол-дивинилбензол

ФГ - функциональная группа

ГФС - гиперразветвленный функциональный слой

ЭХГ - эпихлогидрин

МИ – метилиодид

УА – уксусный ангидрид

МАГХ – гидрохлорид метиламина

ДМАГХ - гидрохлорид диметиламина

ХБХ – 4-хлоробутирил хлорид

ХВХ – 5-хлоровалероил хлорид

ДМА – диметиламин

ТМА – триметиламин

ДМЭА – диметилэтанолламин

МДЭА – метилдиэтанолламин

ТЭА – триэтанолламин

ГТМА – хлорид глицидилтриметиламмония

ХТМА – хлорид 3-хлор-2-гидроксипропионилтриметиламмония

1,4-БДДГЭ – 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир

РДГЭ – резорцинолдиглицидиловый эфир

ТМАГ – триметиламмониевая группа

ДМЭАГ – диметилэтанолламмониевая группа

МДЭАГ – метилдиэтанолламмониевая группа

ТЭАГ – триэтанолламмониевая группа

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В связи с активным развитием приборной базы современной ионной хроматографии, которая предполагает переход к безреагентным системам генерации элюента, особое внимание уделяется разработке высокоэффективных и селективных анионообменников, которые совместимы с гидроксидом калия, получаемым путем электрогенерации. Данная тенденция обуславливает необходимость получения новых неподвижных фаз с повышенной гидрофильностью. Наиболее перспективной матрицей для синтеза таких анионообменников являются сополимеры стирола и дивинилбензола с высокой степенью сшивки, поскольку они характеризуются высокой химической устойчивостью, позволяющей работать в широком интервале рН, и механической стабильностью, которая дает возможность снижать размер частиц анионообменника для обеспечения лучшей эффективности колонок. Однако при использовании подобной полимерной матрицы удерживание анионов может определяться не только ионообменными, но и неионообменными взаимодействиями, наличие которых приводит к значительному увеличению относительного удерживания поляризуемых анионов, таких как бромид и нитрат, размыванию их пиков и снижению эффективности. Известные способы повышения эффективности химически модифицированных сорбентов на основе ПС-ДВБ, такие как гидрофилизация функциональной группы с одновременным пространственным удалением ее от матрицы алкильными или ацильными спейсерами, не обеспечивают существенного снижения неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с ароматической основой сорбента вследствие недостаточного экранирования поверхности матрицы единичными ФГ, а значительная гидрофобность спейсеров делает получаемые анионообменники несовместимыми с гидроксидом калия в качестве элюента. В связи с этим актуальной задачей современной ИХ является разработка подходов к синтезу анионообменников, обеспечивающих закрепление на поверхности ПС-ДВБ более разветвленных ионообменных слоев, экранирующих матрицу для снижения вклада неионообменных взаимодействий в удерживание поляризуемых анионов и характеризующихся достаточной гидрофильностью для использования получаемых сорбентов в режиме ИХ с автоматической генерацией элюента – гидроксида калия.

Цель работы состояла в получении высокоэффективных и селективных полимерных анионообменников с разветвленным гидрофильным ионообменным функциональным слоем, обеспечивающим снижение влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- Разработка подходов к синтезу, обеспечивающих сочетание гидрофиллизации поверхности сорбента с пространственным удалением ФГ основанных на введении в структуру разветвленного ионообменного слоя спейсеров различной длины, структуры и гидрофильности.
- Подбор оптимальных условий получения анионообменников, позволяющих получать сорбенты с емкостью, подходящей для работы в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности при использовании гидроксидных элюентов.
- Выявление тенденций в изменении селективности и эффективности синтезированных анионообменников при варьировании структуры и гидрофильности функционального ионообменного слоя.
- Оценка ионохроматографического поведения неорганических анионов на полученных сорбентах в варианте ИХ с подавлением фоновой электропроводности.
- Определение областей практического применения полученных анионообменников.
- Оценка воспроизводимости ионохроматографических свойств синтезированных сорбентов.

Научная новизна. Предложены новые подходы к синтезу ковалентно привитых анионообменников на основе ПС-ДВБ для ИХ, предполагающие использование соединений класса оксиранов для получения разветвленного гидрофильного ионообменного слоя на поверхности матрицы. Разработанные подходы включают получение аминосополимера со вторичными или третичными аминогруппами путем ацилирования ПС-ДВБ уксусным ангидридом с последующим восстановительным аминированием первичными или вторичными аминами, соответственно, а также дальнейшее модифицирование аминосополимера следующими способами: 1) алкилирование эпихлоргидрином – одно и двукратное повторение следующих стадий: аминирование диметиламином по концевому атому

хлора – кватернизация концевой аминогруппы ЭХГ; 2) алкилирование хлоридом 3-хлор-2-гидроксопропиониламмония или хлоридом глицидилтриметиламмония; 3) алкилирование 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром или резорцинолдиглицидиловым эфиром – аминирование третичным амином.

Предложено использование соединений класса оксиранов для синтеза анионообменников на основе ПС-ДВБ с ковалентно закрепленным разветвленным гидрофильным ионообменным слоем.

Предложен способ одновременного введения в структуру аминированного сополимера гидрофильного спейсера и триметиламмониевой ФГ, с использованием в качестве алкилирующих реагентов ГТМА или ХТМА для получения анионообменников для ИХ.

Установлено, что среди сорбентов, полученных при использовании различных диглицидиловых эфиров в качестве спейсеров, лучшие хроматографические свойства демонстрируют анионообменники, не содержащие бензольных колец в структуре спейсеров.

Продемонстрировано, что лучшей эффективностью и селективностью характеризуются анионообменники, содержащие разветвленную структуру функционального слоя, сформированную посредством алкилирования исходного аминсополимера 1,4-БДДГЭ, и имеющие диметилэтаноламмониевые ФГ.

Показано, что предложенные подходы к модифицированию в различной степени позволяют добиться снижения влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов.

Практическая значимость. Синтезирован ряд новых анионообменников для ИХ, характеризующихся значениями эффективности до 56000 тт/м по поляризуемым ионам и позволяющих проводить определение до восьми неорганических анионов (фторида, формиата, хлорида, нитрита, бромиды, нитрата, сульфата и фосфата) за 6-12 минут. Подобраны условия синтеза, обеспечивающие получение сорбентов с емкостью, позволяющей работать в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности.

Предложены способы снижения неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей за счет экранирования поверхности

гидрофильным разветвленным ионообменным слоем, полученным при использовании соединений класса оксиранов.

Анионообменники с разветвленным функциональным слоем были использованы для анализа различных вод, а также водных вытяжек из почвы.

На защиту выносятся следующие положения:

- Новые подходы к созданию ковалентно привитых анионообменников для ИХ на основе ПС-ДВБ, обеспечивающие возможность ковалентного закрепления на поверхности матрицы разветвленного ионообменного функционального слоя различной структуры и гидрофильности.
- Способ пространственного удаления ФГ, их гидрофилизации и создания разветвленного ионообменного слоя с использованием ЭХГ, позволяющий получать анионообменники с эффективностью по поляризуемому нитрат-иону до 15000 тт/м.
- Способ получения анионообменников с разветвленным гидрофильным ионообменным слоем, позволяющий одновременно вводить в структуру слоя гидрофильный спейсер и триметиламмониевую ФГ за счет алкилирования аминсополимера ГТМА и ХТМА, что дает возможность получать анионообменники с эффективностью до 56000 тт/м по нитрат-иону.
- Вариант использования соединений класса диэпоксидов для ковалентного закрепления гидрофильного разветвленного ионообменного слоя. Полученные таким образом анионообменники характеризуются эффективностью до 51000 тт/м по нитрат-иону.
- Результаты изучения влияния разветвленности ионообменного слоя, а также структуры и гидрофильности ФГ и спейсера на селективность и эффективность анионообменников, полученных с использованием диглицидиловых эфиров.
- Данные по практическому использованию полученных сорбентов.

Апробация работы. Результаты работы докладывали на XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2011), XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2013), XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2014), Всероссийской конференции «Аналитика России» (Краснодар, 2013), 19-м Международном симпозиуме по методам разделения (Поречь, Хорватия, 2013), 40-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Хобарт, Австралия, 2014), 41-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Новый Орлеан, США, 2014), 30-м Международном симпозиуме по хроматографии (Зальцбург, Австрия, 2014), внутренних докладах и научных коллоквиумах лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 6 глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 135 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 38 таблиц, в списке цитируемой литературы 132 наименования.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

В настоящее время ионная хроматография (ИХ) является активно развивающимся методом, который используется для анализа широкого спектра соединений ионного характера [1-10]. Наиболее значимым технологическим усовершенствованием последних лет является переход к безреагентной хроматографии, где в качестве элюента используется электрохимически генерируемый гидроксид калия в сочетании с кондуктометрическим детектированием и подавлением фоновой электропроводности [11-17]. Преимуществами такой системы являются более низкие пределы обнаружения по сравнению карбонатными и бикарбонатными элюентами, широко используемыми в ИХ, и широкий диапазон линейности [14]. Другим важным направлением современной ИХ является миниатюризация хроматографического оборудования для проведения анализов с целью повышения чувствительности определения и снижения расходов элюента и образца [17-24]. В рамках развития данного метода значительное внимание также уделяется увеличению экспрессности анализа [17-22] и усовершенствованию процедуры упаковки хроматографических колонок [23, 24]. Однако основным направлением по-прежнему является разработка новых неподвижных фаз, характеризующихся высокой эффективностью и селективностью [25-33] и позволяющих работать в изократическом и градиентном режиме ИХ с использованием гидроксидного элюента.

1.1. Матрицы сорбентов для ионной хроматографии

Сорбенты для ИХ удобно классифицировать по природе используемой матрицы. Существует две большие группы анионообменников, чаще всего используемых в ИХ: сорбенты на основе силикагеля и сорбенты на основе органических полимеров.

Силикагелевые сорбенты, как правило, демонстрируют высокую эффективность и механическую стабильность. Однако недостатком этих фаз является узкий рабочий диапазон pH (2-7), который предполагает применение сорбентов на основе силикагеля только в одноколоночном варианте ИХ. Данный факт ограничивает применение этих сорбентов сравнительно небольшим числом объектов с высоким содержанием анионов, поскольку одноколоночный вариант

ИХ проигрывает в чувствительности два порядка варианту ИХ с подавлением фоновой электропроводности [14].

Широкое распространение в ИХ получили сополимеры стирола и дивинилбензола, сополимеры этилвинилбензола и дивинилбензола, а также полиметакрилатные и поливиниловые смолы. Преимуществами сорбентов на основе полиметакрилатов и поливинилов являются хорошая эффективность колонок, симметричная форма пика и возможность работы как в одноклоночном, так и в двухколоночном варианте ИХ [14, 34-36]. В настоящее время анионообменники такого типа производятся фирмами Metrohm, Merck и Shimadzu. Сорбенты на основе метакрилатов, как правило, имеют диаметр частиц 10 мкм и в зависимости от параметров используемой колонки позволяют работать в диапазоне давлений 7-20 МПа при скорости потока 0,7-2 мл/мин [14]. В качестве элюентов для них могут быть использованы карбонатный буфер, разбавленные растворы гидроксида калия, фталевая, янтарная и п-гидроксibenзойная кислота [34].

Пример разделения, полученного на основе винилового сополимера, приведен на рис.1. Данный сорбент в двухколоночном варианте ИХ позволяет менее чем за 24 минуты с приемлемой эффективностью селективно разделять семь неорганических анионов при использовании карбонатного буферного раствора в качестве элюента.

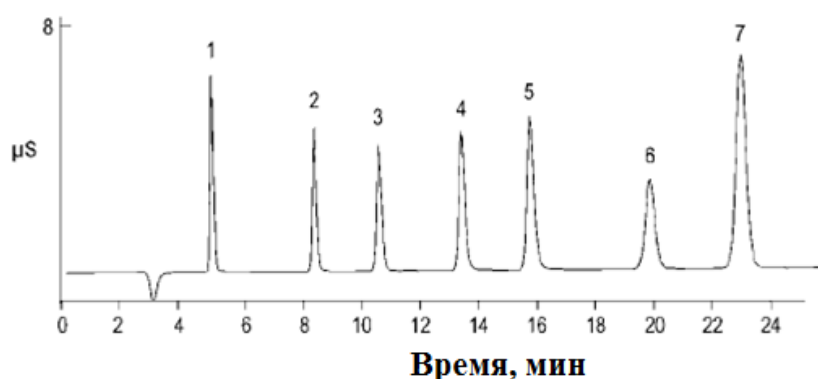


Рис. 1. Хроматограмма смеси неорганических анионов. Колонка Metrosep Anion Supp 5. Элюент: 3,2 мМ Na_2CO_3 + 1 мМ NaHCO_3 . (1) – F^- , (2) – Cl^- , (3) – NO_2^- , (4) – Br^- , (5) – NO_3^- , (6) – HPO_4^{2-} , (7) – SO_4^{2-} [14].

Однако, в отличие от сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола, для которых рабочий диапазон pH составляет от 0 до 14, сорбенты на основе полиметакрилатных и поливиниловых смол можно использовать лишь при pH 1-12, причем работать при высоких значениях pH в течение длительного

времени не рекомендуется, что ограничивает применение таких сорбентов при использовании гидроксидных элюентов в безреагентной ИХ [14].

Наибольшее распространение в современной ИХ получили сополимеры стирола [37-43] или этилвинилбензола [14, 26, 28] и дивинилбензола. Их широкое распространение обусловлено высокой химической устойчивостью в диапазоне pH 0-14. Матрицы на основе сополимера этилвинилбензола с дивинилбензолом для создания анионообменников для ИХ активно использует корпорация Thermo Fisher [14].

В основу синтеза таких матриц положена реакция полимеризации, в которой дивинилбензол играет роль сшивающего агента. На размеры и форму образующихся полимерных частиц, как правило, влияют следующие параметры: соотношение количеств воды и органической фазы, природа растворителя, скорость перемешивания реакционной смеси, форма реакционного сосуда, продолжительность синтеза, а также природа защитного коллоида [14, 33].

Параметрами матрицы, определяющими хроматографические свойства сорбентов, являются степень сшивки сополимера, диаметр частиц анионообменника, их монодисперсность и размер пор [44-46]. Например, в работе [44] показано, что при варьировании диаметра частиц от 5 до 20 мкм эффективность колонки уменьшается от 50000 до 3000 тт/м. Достижение наибольшей эффективности при использовании частиц малого размера связано с более быстрым достижением равновесия при работе с частицами меньшего диаметра, в результате чего повышается эффективность данного объема сорбента и улучшается селективность разделения.

Одной из широко используемых разновидностей полимерных матриц является сверхсшитый полистирол [47, 48], основной особенностью которого является очень высокая степень сшивки, обусловленная наличием дополнительных метиленовых мостиков между ароматическими кольцами, что придает полимеру механическую и химическую инертность, устойчивость к агрессивным средам и совместимость с неполярными и полярными органическими растворителями [49]. Сорбенты на основе сверхсшитого полистирола получили широкое применение в таких вариантах хроматографии, как обращенно-фазовая, распределительная и эксклюзионная, а также в областях биомедицины и твердофазной экстракции [50-

54]. Применение сорбентов на основе данного сополимера в ИХ также возможно, однако помимо значительной гидрофобности данной матрицы, при проведении процесса сшивки полистирольных матриц на поверхности остается небольшая часть непрореагировавших хлорметильных групп, которые могут гидролизироваться до гидроксиметильных групп в щелочной среде, а также реагировать с аминами или окисляться до карбонильных или карбоксильных групп, что значительно ухудшает хроматографические свойства полимера.

1.2. Структуры анионообменников в современной ИХ

Синтез анионообменников предполагает закрепление на поверхности матрицы функционального слоя, содержащего ионообменные центры с четвертичными атомами азота. В современной классификации сорбентов для ИХ [27, 28] выделяют девять основных типов структур анионообменников: модифицированные пористые силикагели, непористые сорбенты с электростатически-закрепленным полимерным функциональным слоем, ультрапористые матрицы с электростатически агломерированными пленками, пористые матрицы с привитыми полимерными пленками, химически модифицированные полимерные матрицы, инкапсулированные полимером матрицы, полимерные матрицы с адсорбированным на поверхности функциональным слоем, матрицы с поэтапно наращенным на поверхности полимерным функциональным слоем и гибридные материалы на основе силикагеля, модифицированного полимером.

Данная классификация весьма условна, поскольку некоторые виды сорбентов, как например неподвижные фазы, содержащие гиперразветвленный функциональный слой [25, 26], можно отнести одновременно к нескольким типам структур. Тем не менее, данная классификация позволяет получить наиболее полное представление о разнообразии типов структур современных анионообменников.

Наиболее широкое применение для создания современных анионообменников получили пять типов структур, приведенных на рис. 2.

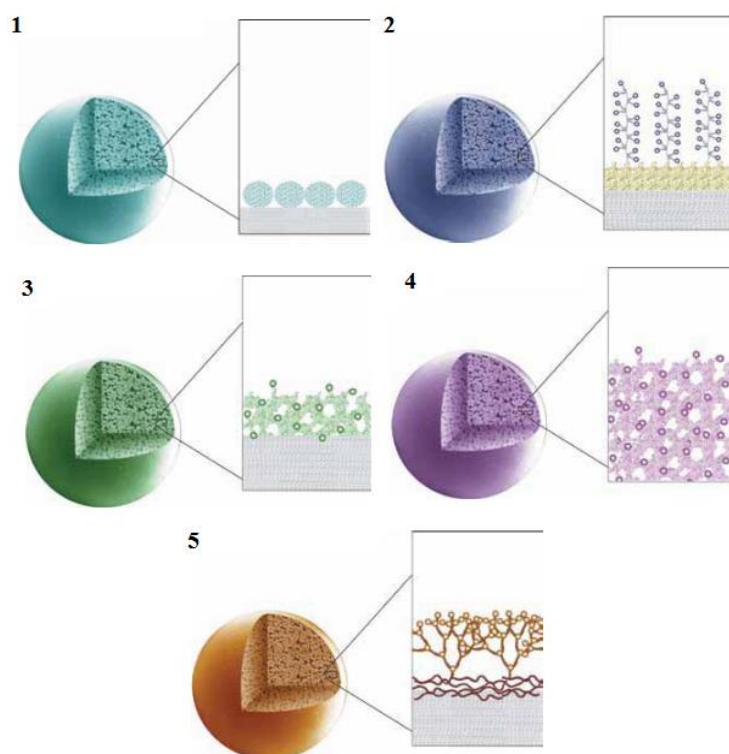


Рис. 2. Наиболее распространенные в современной ИХ структуры неподвижных фаз. 1 – электростатически агломерированные ультрапористые сополимеры, 2 – пористая основа с привитыми полимерными пленками, 3 – матрица, инкапсулированная полимером, 4 – химически модифицированные полимерные матрицы, 5 – основа с послойно-наращенным полимерным функциональным слоем [27].

1.2.1. Сорбенты с электростатически агломерированным ионообменным слоем

1.2.1.1. Латексные анионообменники

Сорбенты такого типа чаще всего представляют собой частицы сульфированного сополимера стирола (либо этилвинилбензола) и дивинилбензола диаметром 5-25 мкм с закрепленными на их поверхности за счет электростатических и ван-дер-Ваальсовых взаимодействий полностью аминированными латексами [55, 56] – частицами поливинилбензилхлорида или полиметакрилата диаметром порядка 0,1 мкм с закрепленными на поверхности четвертичными аммониевыми группами (рис. 3) [14].

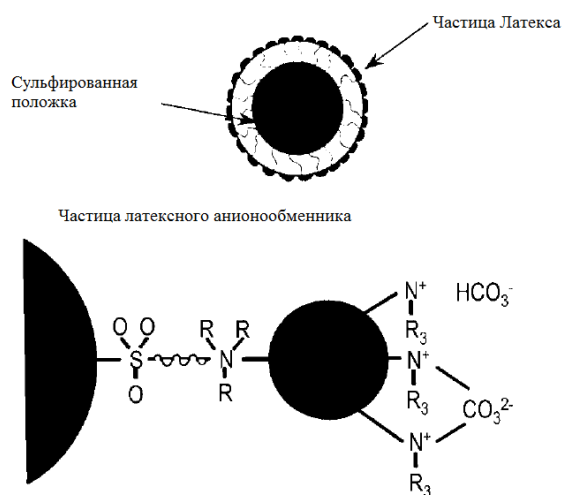


Рис. 3. Структуры зерна латексного анионообменника и латексной частицы [14].

Пелликулярная структура агломерированных анионообменников обуславливает их высокую хроматографическую эффективность. Основными параметрами, влияющими на хроматографические свойства латексных анионообменников, являются степень покрытия поверхности матрицы сульфогруппами, а также диаметр латексных частиц [14].

Латексные анионообменники получили широкое применение для определения неорганических анионов. В качестве матрицы для латексных анионообменников могут быть использованы как пористые, так и непористые сополимеры. Широкий спектр сорбентов такого типа производится в настоящее время фирмой Thermo Fisher (колонки IonPac AS1-17) на основе непористых сополимеров. Диаметр частиц таких сорбентов лежит в диапазоне 9-25 мкм, а размер латексов 65-350 нм. Сорбенты данной серии отличаются друг от друга структурой четвертичных аммониевых групп на поверхности латексных частиц [14]. Пример разделения смеси анионов на колонке IonPac AS-3 приведен на рис. 4.

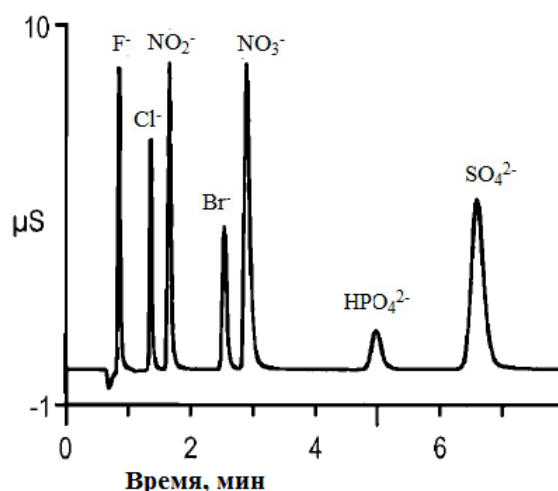


Рис. 4. Хроматограмма смеси анионов. Латексный анионообменник IonPac AS-3. Элюент: 1,7 мМ Na₂CO₃+1,8 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 2 мл/мин [14].

В случае использования матрицы с высокой степенью сшивки могут быть получены фазы, для которых возможно одновременное определение сильно- и слабо-поляризуемых анионов, например, IonPac AS-9-SC (рис. 5). Автор [14] отмечает, что такие сорбенты характеризуются значениями эффективности по неполяризуемому сульфат-иону не менее 50000 тт/м.

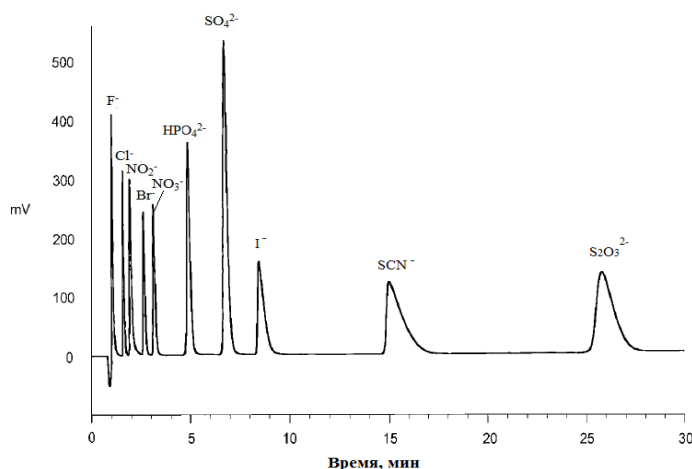


Рис. 5. Хроматограмма смеси анионов. Латексный анионообменник IonPac AS-9-SC. Элюент: 3 мМ Na₂CO₃. Скорость потока: 2 мл/мин [14].

Альтернативой латексным частицам для формирования электростатически закрепленного слоя агломерированных анионообменников на основе непористых матриц являются углеродные нанотрубки [57, 58] (рис. 6).

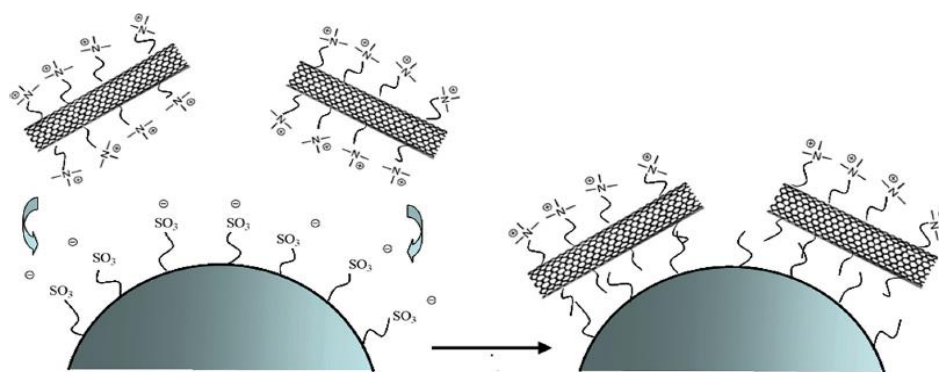


Рис. 6. Схема создания сорбентов с электростатически-закрепленными углеродными нанотрубками [57].

Превращение углеродных нанотрубок в анионообменные частицы авторы работы [57] осуществляли послойным наращиванием на их поверхности гиперразветвленной полимерной сетки, содержащей четвертичные атомы азота. Схема, по которой проводилась кватернизация углеродных нанотрубок, приведена на рис. 7. Данный способ создания гиперразветвленного ионообменного слоя широко применяется для создания различных типов анионообменников [25, 26].

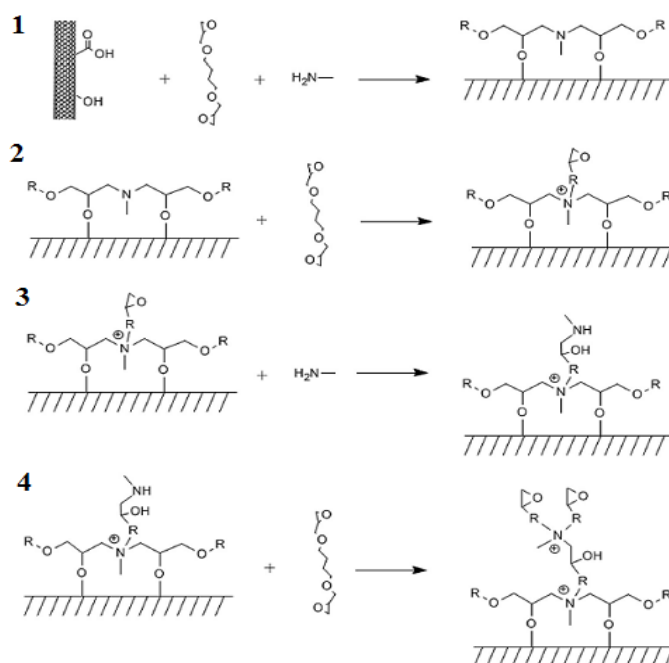


Рис. 7. Схема функционализации углеродных нанотрубок посредством наращивания гиперразветвленного функционального слоя [57].

Функционализированные нанотрубки электростатически закрепляли на поверхности сульфированного ПС-ДВБ, получая агломерированный анионообменник [58]. На рис. 8 приведена хроматограмма разделения тестовой смеси семи неорганических анионов на полученном сорбенте. При использовании

градиентного режима элюирования разделение семи стандартных неорганических анионов возможно менее чем за 14 минут.

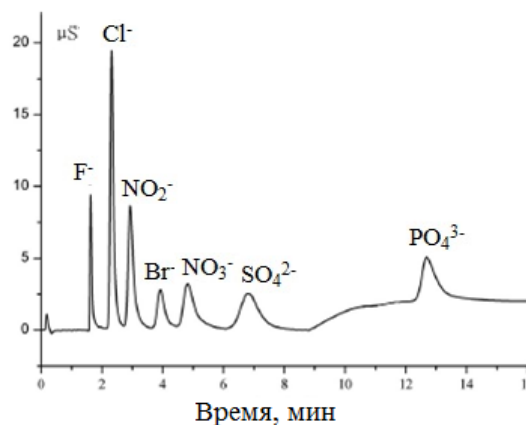


Рис. 8. Хроматограмма смеси неорганических анионов. Колонка 4×100 мм. Элюент: 0-8 мин – 10 мМ КОН, 8,0-8,1 мин – 25 мМ КОН. Скорость потока: 1 мл/мин [58].

Второй подход к синтезу латексных анионообменников подразумевает использование в качестве матрицы ультрапористых полимеров. Автор [27] отмечает, что в этом случае для создания ионообменника размер пор матрицы выбирается с таким расчетом, чтобы ионообменный коллоид, который закрепляется на поверхности электростатически, покрывал как внутреннюю, так и внешнюю поверхность матрицы. Для создания высокоемкостных анионообменников, обычно используют полимерную основу с диаметром пор 100-300 нм. Преимущество таких фаз перед непористыми заключается в том, что при оптимальном соотношении диаметра пор матрицы и частиц коллоида возможно получение сорбента с емкостью в 6-8 раз выше, чем в случае непористых аналогов [28]. Сульфированная поверхность при этом препятствует проникновению анионов вглубь частицы, обуславливая преимущественную диффузию к частицам латекса. При этом матрица обеспечивает механическую стабильность сорбента, поэтому основой латексных сорбентов, как правило, являются механически прочные полимеры.

1.2.1.2. Полиэлектролитные анионообменники

Другим типом агломерированных анионообменников с электростатически закрепленным ионообменным слоем являются полиэлектролитные сорбенты, которые получают на основе как силикагелевых, так и полимерных матриц [59-63]. Из-за ограниченного рабочего диапазона pH силикагелевых сорбентов их

использование возможно лишь в одноколоночном режиме ионной хроматографии [64, 65], однако полиэлектролитные сорбенты на основе ПС-ДВБ лишены таких недостатков и могут быть использованы в варианте ионной хроматографии с подавлением.

Известно, что строение полимера-модификатора существенно влияет на селективность полиэлектролитных сорбентов. Это было продемонстрировано в работе [66], где полиэлектролитные анионообменники получали путем сульфирования ПС-ДВБ и дальнейшей обработки различными полимерами: 3,6-ионеном, поли(N-этил-4-винилпиридиния бромидом), а также поли(диметилдиаллиламмония) хлоридом. Полученные сорбенты позволяли проводить разделение фторида, хлорида, нитрата, фосфата и сульфата при использовании карбонатного буферного раствора в качестве элюента с максимальной эффективностью до 35000 тт/м. Авторами отмечено, что при переходе от линейного полимера-модификатора к более разветвленному происходит улучшение селективности, а наилучшая селективность разделения пяти неорганических анионов достигнута при использовании в качестве полимера-модификатора поли(диметилдиаллиламмоний) хлорида.

Основными преимуществами нековалентно модифицированных сорбентов перед ионнообменниками с химически привитыми функциональными группами является простота синтеза, возможность варьирования свойств сорбентов путем простого изменения условий модифицирования, природы модификатора и матрицы, а также высокая эффективность. При этом одним из их наиболее существенных недостатков полиэлектролитных сорбентов является низкая стабильность, обусловленная изменением конформации модификатора и постепенным смыванием ионообменного слоя в ходе эксплуатации колонки и, как следствие, падение ионообменной емкости и ухудшение селективности и эффективности разделения [65]. Также существует вероятность взаимодействия функциональных групп на поверхности инертной матрицы с компонентами анализируемой пробы, что может приводить к хроматографическим аномалиям. Так, переходные металлы в анализируемом образце могут концентрироваться на остаточных катионообменных группах и вызывать комплексообразование или осаждение некоторых ионов аналита, например, фосфата и сульфата. Одним из

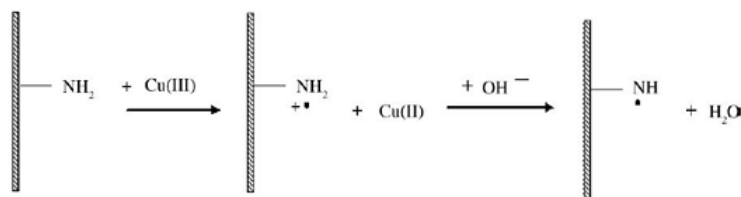
способов решения данной проблемы является использование нейтральных латексов, которые могут ковалентно закрепляться на поверхности основы, а уже потом покрываться функциональными группами [66].

1.2.2. Пористые сорбенты с привитым полимерным слоем

Прививка полимерного слоя к пористой матрице широко используется для создания высокеемкостных сорбентов, для которых не требуется высокая степень сшивки для контроля селективности. Материалы такого типа создаются посредством прививочной полимеризации (также называемой графтингом) – закрепления полимерных цепей на поверхности матрицы сорбента. Для этого либо используется полимер, содержащий в структуре полимеризуемые группы, по которым впоследствии будет проводиться пришивка полимерных цепей, либо поверхность предварительно модифицируют, вводя полимеризуемые группы и инициатор. Затем матрица, мономер (или мономеры) и инициатор реагируют, в результате чего на поверхности сорбента образуются полимерные фрагменты. Автор [27] отмечает, что при создании сорбентов методом прививочной полимеризации нельзя использовать мономеры, которые могут обеспечивать дополнительную сшивку полимерных цепей, так как это приводит к формированию гелеобразной структуры, что в свою очередь затрудняет контроль селективности полученной фазы.

Описание двухэтапного графтинга N,N-диметиламиноэтилметакрилата на поверхности полиакриламидного геля приведено авторами [67] (рис. 9). Первоначально проводится активация поверхностных аминогрупп при использовании диприодаткупрата натрия. Следующим этапом является сополимеризация мономера с активированными группами и формирование полимерного фрагмента.

1. активация поверхности полимера



2. графтинг

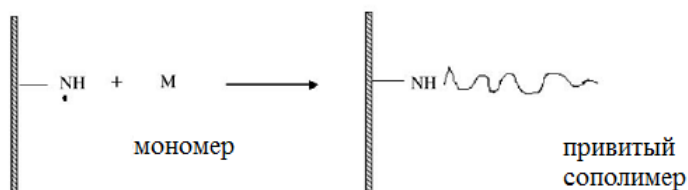


Рис. 9. Схема двухэтапного графтинга на поверхности полиакриламидного геля [67].

Альтернативным вариантом графтинга может являться сополимеризация мономеров, содержащих в структуре хлорметильную группу, например винилбензилхлорид (ВБХ) [68, 69]. При сополимеризации с дивинилбензолом или винилпиридином [70] получается сополимер, содержащий в своем каркасе хлорметильные группы, пригодные для модифицирования как мономерными третичными аминами [71], так и полимерными фрагментами [67]. Схема получения сополимера на основе ВБХ-ДВБ представлена на рис. 10.

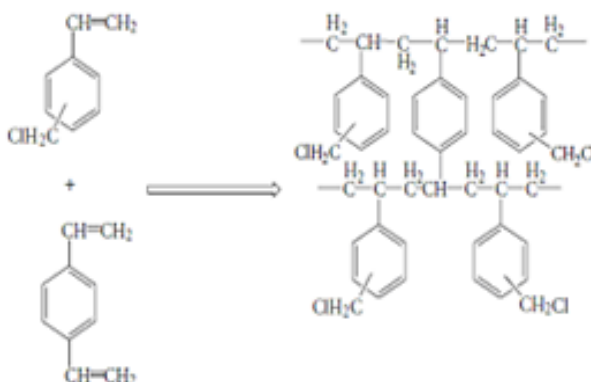


Рис. 10. Схема получения сополимера ВБХ-ДВБ [70].

Другим способом функционализации поверхности полимера может являться эпоксиактивация, т.е. введение в структуру матрицы эпоксидных колец. В обзоре [72] Дудин и др. отмечают, что для матриц, содержащих остаточные гидроксо-группы на поверхности, возможно эпоксилирование различными диэпоксидами (рис. 11).



Рис. 11. Схема эпоксиактивации сополимеров, содержащих остаточные гидроксогруппы [72].

Наличие концевых эпокси-групп на поверхности открывает широкие перспективы для дальнейшего модифицирования благодаря высокой реакционной способности эпоксидных циклов.

Еще одним способом эпоксидирования ПС-ДВБ матрицы является сополимеризация ПС-ДВБ с глицидилметакрилатом, которая не требует наличия остаточных гидроксо-групп в структуре полимера [40]. Дальнейшая прививочная полимеризация возможна с использованием аминов различной структуры (рис. 12).

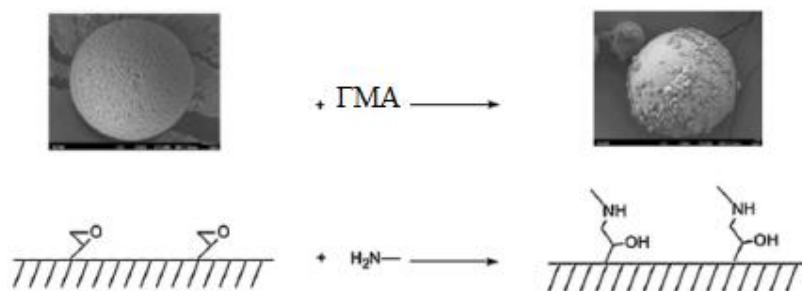


Рис. 12. Схема синтеза анионообменника. ГМА – глицидилметакрилат [40].

1.2.3. Инкапсулированные полимером сорбенты

Инкапсулирование частиц полимером было впервые предложено профессором Герардом Шембургом для сорбентов на основе оксида алюминия, а впоследствии стало активно использоваться для модифицирования силикагеля и получения как анионо- так и катионо-обменников [73, 74]. Для реализации данного подхода помимо матрицы необходим полимер, содержащий остаточные двойные связи в структуре, и радикальный инициатор, растворенный в подходящем растворителе. После проведения сополимеризации растворитель удаляют, оставляя полимерную пленку на поверхности матрицы. При высокой температуре полимерная пленка затвердевает, инкапсулируя зерно основы, при этом химическое закрепление полимерного слоя необязательно. Таким образом, преимуществом данного подхода является возможность функционализации матриц, которые не поддаются ковалентному химическому модифицированию.

Сорбенты, полученные таким образом, характеризуются высокой стабильностью в процессе эксплуатации.

К недостаткам такого подхода можно отнести возможность набухания или сжатия сорбента при изменении температурного режима в ходе его использования, а также возможность разрушения силикагелевой матрицы при использовании щелочных реагентов [27].

Авторами [73] были получены два инкапсулированных сорбента одинаковой структуры с различной емкостью (SAXI, SAXII) и исследованы их хроматографические свойства. Синтез инкапсулированных сорбентов проводили в два этапа: силикагелевую матрицу первоначально обрабатывали метилвинилдиэпоксисиланом и затем осуществляли сополимеризацию мономера – хлорометилстирола – адсорбированного на поверхности (рис. 13). Первичная обработка поверхности силикагеля по предположению авторов делает её более подходящей для адсорбции мономера, а наличие на поверхности фрагментов, содержащих ненасыщенные связи, обуславливает дополнительную полимеризацию, которая приводит к формированию более плотного полимерного покрытия.

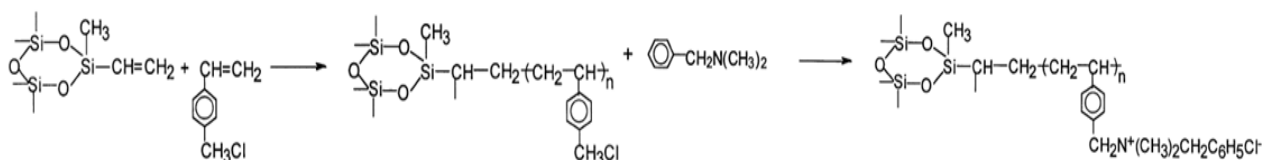


Рис.13. Схема синтеза полимерного покрытия инкапсулированного сорбента [74].

Пример разделения смесей неорганических анионов при использовании инкапсулированных сорбентов приведен на рис. 14.

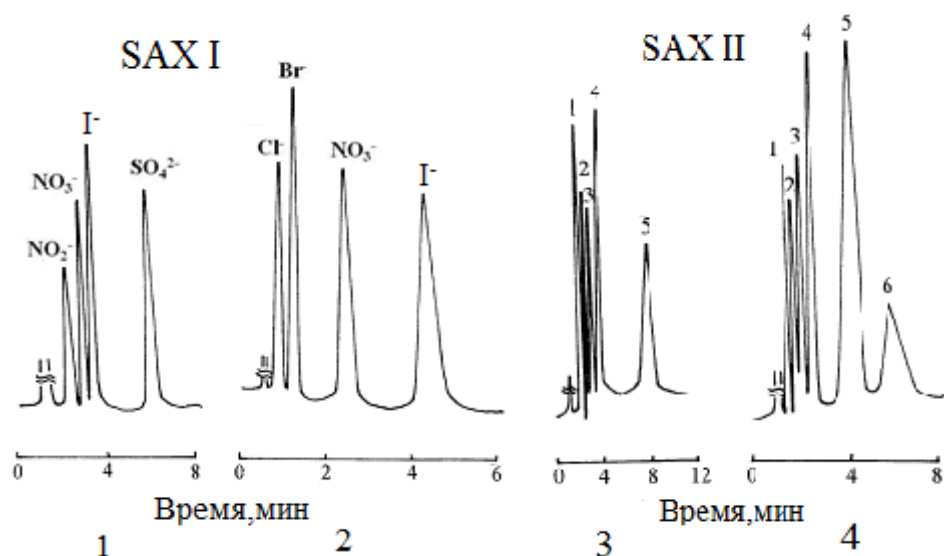


Рис. 14. Хроматограммы смесей неорганических анионов. Скорость потока: 2 мл/мин. Сорбент SAXI (ионообменная емкость 0,11 ммоль/г). (1) – Элюент: 0,75 мМ гидрофталат калия, (2) – Элюент: 0,3 мМ бензоата натрия. Сорбент SAXII (ионообменная емкость 0,22 ммоль/г). (3) – Элюент: 0,5 мМ гидрофталат калия + 0,5 мМ цитрат натрия. (4) – Элюент: 0,5 мМ гидрофталат калия + 1 мМ цитрат натрия. Анионы: 1 – Cl^- , 2 – NO_2^- , 3 – Br^- , 4 – NO_3^- , 5 – SO_4^{2-} , 6 – I^- [49].

Инкапсулированный анионообменник SAXII с большей емкостью позволял при использовании в качестве элюента смеси гидрофталата калия и цитрата натрия проводить разделение шести неорганических анионов менее чем за 8 мин, в то время, как сорбент SAXI, характеризующийся меньшей емкостью, позволяет разделять только четыре неорганических аниона, при этом в качестве подвижной фазы для были выбраны гидрофталат калия или бензоат натрия.

1.2.4. Анионообменники с ковалентно-привитыми ФГ

Преимущество ковалентного модифицирования перед нековалентным заключается в большей стабильности получаемых анионообменников, что обуславливает широкое применение такого подхода в настоящее время, в частности, такими компаниями как Hamilton, SYCAM и Thermo Fisher [14, 75-77]. Посредством выбора способа химического модифицирования полимера, а также условий проведения реакции легко варьировать хроматографические свойства сорбента. Однако способов прямого введения ионообменных групп в структуру матрицы не существует, поэтому функционализацию матрицы необходимо осуществлять в несколько этапов. Классифицировать методы химического модифицирования полимерных матриц удобнее всего по первой стадии функционализации матрицы.

1.2.4.1. Хлорметилирование

Хлорметилирование с последующим аминированием третичными аминами является классическим методом ковалентного химического модифицирования полимерных матриц. Схематическое изображение частицы сорбента, полученного посредством хлорметилирования и последующего аминирования триметиламином, приведено на рис. 15.

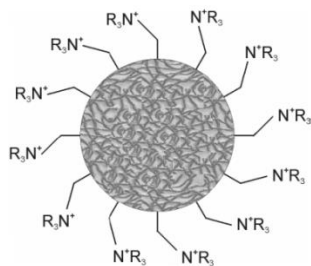
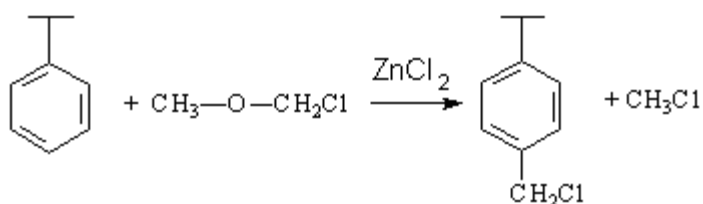


Рис. 15. Частица сорбента, полученная путем хлорметилирования матрицы.

Впервые метод хлорметилирования был описан в 1953 году [79]. Модифицирование проводили хлорметиловым эфиром в присутствии хлорида цинка или четыреххлористого олова в качестве катализаторов:



Несмотря на то, что такой метод синтеза иногда применяется и в настоящее время, из-за высокой токсичности хлорметилового эфира его использование ограничено [80]. В настоящее время известно достаточно много альтернативных методик хлорметилирования, которые предполагают использование менее токсичных реагентов, а именно диметоксиметана, хлористого тионила и хлорсульфоновой кислоты [81, 82], соляной кислоты и формальдегида [83], триоксана, хлорметилсилана, хлороформа и четыреххлористого олова в качестве катализатора [84] или соляной кислоты, параформальдегида и уксусной кислоты [85].

Простота хлорметилирования полимерных матриц позволяет легко вводить большое количество функциональных групп, однако этот метод имеет ряд недостатков, таких как большая вероятность протекания побочных реакций и низкая подвижность функциональной группы, что в некоторых случаях затрудняет

ее доступность реагентам и растворителям. Кроме того, хлорметилирование смол на основе ПС-ДВБ часто сопровождается дополнительной сшивкой полимерных цепей [86].

1.2.4.2. Нитрование

Введение аминогрупп в структуру полимерной матрицы можно осуществить за счет нитрования матрицы с последующим восстановлением нитрогрупп [87, 88]. В качестве восстановителя авторы использовали металлическое олово, а конечная кватернизация ФГ проводилась иодистым метаном. Способ восстановления металлическим оловом в соляной кислоте [89, 90] имеет один существенный недостаток, обусловленный тем, что продукт восстановления плохо отмывается от солей олова. В качестве альтернативных восстановителей предлагается использовать $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [91], фенилгидразин [92], а также системы $\text{NaBH}_4/\text{Cu}(\text{acac})_2$ [93] и CrCl_2/DMF [94].

В работе [95] путем восстановления нитрогрупп и дальнейшей кватернизации были получены анионообменники с ФГ, расположенными на поверхности сополимера, которые были использованы для определения неорганических анионов (рис. 16).

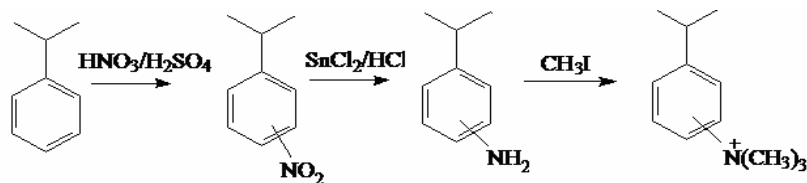


Рис. 16. Схема синтеза анионообменника с триметиламмониевыми ФГ, расположенными на поверхности матрицы [95].

Также в данной работе были получены сорбенты, для которых ФГ были удалены от матрицы алкильным спейсером (рис.17) посредством использования дополнительной стадии алкилирования 1,6-дибромгексаном и дальнейшего аминирования по концевому атому брома триметиламином. Следует отметить, что такой способ синтеза позволяет варьировать длину алкильного спейсера за счет использования различных дигалогеналканов.

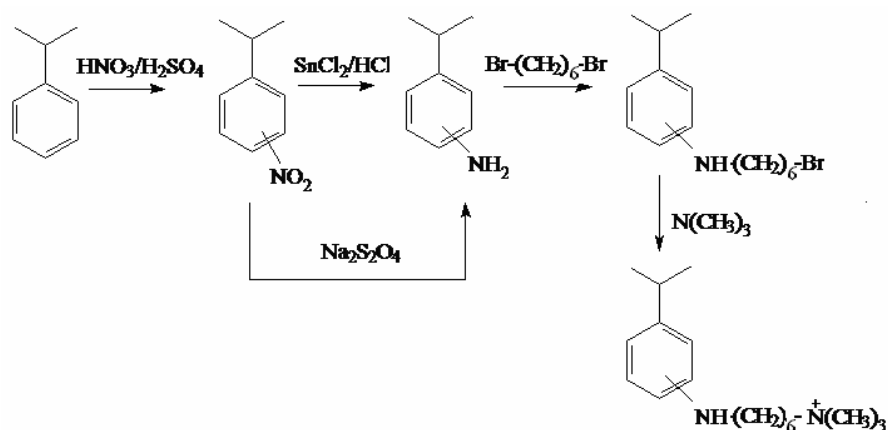


Рис. 17. Схема синтеза сорбентов с удаленными ФГ с применением различных способов восстановительного аминирования [95].

Сорбент, содержащий пространственно удаленные ФГ, характеризовался лучшей эффективностью и селективностью, позволяя проводить разделение пяти неорганических анионов с эффективностью по неполяризуемому фосфат-иону до 20000 тт/м. Авторы отмечают, что основным недостатком метода нитрования полимерной матрицы является наличие остаточных нитрогрупп на поверхности в результате их неполного восстановления, что может вызывать дополнительные ионообменные взаимодействия поляризуемых анионов с поверхностью.

1.2.4.3. Аминометилирование и ациламинотетилирование

Помимо метода хлорметилирования, аминометильные группы могут быть введены в полимерный каркас матрицы посредством её аминометилирования или ациламинотетилирования (рис. 18), что не требует использования канцерогенных веществ для синтеза. Первый подход предполагает использование смеси формамида и амина, а второй – ациламинотетилирующих реагентов, таких как N-метилформамид или N-метилацетамид. Обе реакции проходят в присутствии хлорида алюминия, а также требуют проведения последующего кислотного гидролиза [96]. Полученные аминометильные ФГ можно легко кватернизировать путем алкилирования.

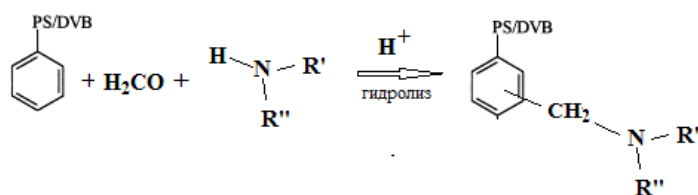


Рис. 18. Схема реакции аминометилирования.

1.2.4.4. Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу

Методы алкилирования и ацилирования позволяют вводить в структуру матрицы спейсеры различной длины для пространственного удаления ФГ от поверхности и, таким образом, влиять на хроматографические характеристики получаемых сорбентов. Сама возможность введения спейсера определяет большую конформационную подвижность функциональных групп и, как следствие, лучшие хроматографические свойства [95] по сравнению с подходами, не обеспечивающими пространственное удаление ФГ.

Гидрофобные удлиненные спейсеры возможно вводить посредством алкилирования полимерной матрицы *n*-бромалкенами или ацилирования ω -галогенацилхлоридами. Обе реакции проводят с использованием CH_2Cl_2 , CS_2 или $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ [97 - 99] в качестве растворителей и кислот Льюиса в качестве катализаторов. Алкилирование обычно проводят в присутствии трифторметансульфоновой кислоты, а для ацилирования используют безводные хлориды железа и алюминия, BF_3 , TiCl_4 , HF , H_2SO_4 , а также высшие оксиды титана, вольфрама или олова [98]. При использовании FeCl_3 в качестве катализатора, как отмечают авторы работы [100], возникает ряд проблем, связанных с наличием большого количества нерастворимых в реакционной смеси примесей, которые сложно удалить из полученного полимера. Основным недостатком использования в качестве катализатора хлорида алюминия является формирование дополнительных сшивок в структуре матрицы, а также разрушение части сорбента в процессе синтеза, поэтому в качестве оптимального катализатора для хлорацилирования рекомендуется использовать хлорид олова (II) [101].

При обоих подходах длина спейсера оказывает значительное влияние на хроматографические свойства сорбентов. В работе [102] изучали хроматографические характеристики бромалкилированных сорбентов, содержащих триметиламмониевые ФГ, удаленные от основы спейсерами различной длины (от 1 до 5 атомов углерода). Установлено, что пространственное удаление ФГ от ядра сорбента, приводит к существенному улучшению хроматографических свойств ионообменников, в частности, эффективности. При этом относительное удерживание поляризуемых анионов (нитрата, хлората, иодида) с увеличением длины спейсера снижается и наблюдается улучшение симметрии пика.

Как показано в работе [102], наилучшими свойствами характеризовались фазы, содержащие спейсеры из трех и более атомов углерода. Поэтому в большинстве работ, где модифицирование матрицы проводят методом бромалкилирования [97, 103, 104], в качестве алкилирующего агента используют 5-бромпентен-1 (рис. 19).

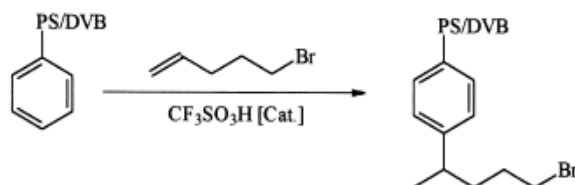


Рис. 19. Схема функционализации ПС-ДВБ 5-бромпентеном-1.

Метод алкилирования позволяет вводить в структуру функционального слоя анионообменника только гидрофобные алкильные спейсеры, тогда как ацилирование матрицы дает возможность введения более гидрофильных спейсеров, содержащих карбонильные группы. Аналогичные алкилированию закономерности при изменении длины спейсера наблюдали авторы в работе [105] при ацилировании ПС-ДВБ хлорацилхлоридами. Был синтезирован ряд сорбентов, длина спейсеров которых варьировалась от трех до пяти атомов углерода. В качестве аминирующего агента использовали триметиламин. Как и в случае бромалкилирования, авторы отмечают улучшение селективности и формы пиков поляризуемых анионов с ростом длины спейсера. Наибольшей эффективностью (38000 тт/м для фосфат-иона) обладал анионообменник, полученный с помощью модифицирования матрицы 5-хлоровалероилхлоридом. Данные результаты авторы связывают со снижением неионообменных взаимодействий благодаря пространственному удалению ФГ от поверхности матрицы, что препятствует образованию π - π комплексов между ароматическим кольцом матрицы и поляризуемыми ионами.

В работе [97] было проведено сравнение сорбентов с алкильными и ацильными спейсерами одинаковой длины. Сорбент I получен алкилированием 5-бромпентеном-1, а сорбент II - ацилированием 4-бромбутирилхлоридом. Аминирование сорбентов проводили с помощью 2,2-диметилаэаноламина. Структуры полученных анионообменников приведены на рис. 20. Как видно из рисунка, строение закрепляющего фрагмента оказывает существенное влияние на

селективность фазы. В частности, в приведенных условиях хроматографирования (рис. 20) для анионообменника I наблюдается низкая селективность пары сульфат/бромид, и разделение смеси семи неорганических анионов занимает около 35 минут, в то время как сорбент II, содержащий в спейсере карбонильный фрагмент, позволяет проводить разделение аналогичной смеси в тех же условиях хроматографирования менее чем за 20 минут.

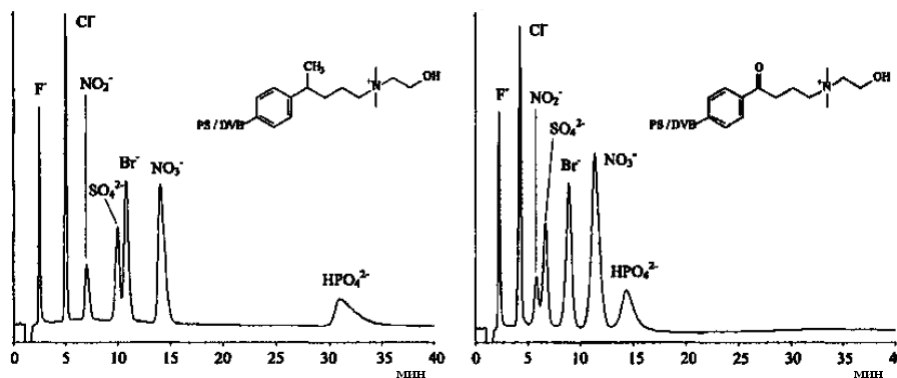


Рис. 20. Разделение неорганических анионов на сорбентах с подвижной функциональной группой. Элюент: 0,8 мМ HClO_4 + 40 мМ NaOH + 15 мМ Na_2CO_3 . Скорость потока: 1 мл/мин [97].

Таким образом, можно утверждать, что по сравнению с алкилированием бромалкенами, метод ацилирования хлорацилхлоридами обеспечивает лучшую экспрессность анализа. Однако метод хлорацелирования имеет ряд недостатков. В работах [101, 106] изучено взаимодействие шитого полистирола с различными ω -галогенацилхлоридами и отмечено, что процесс может сопровождаться побочными реакциями, такими как алкилирование, образование дополнительных сшивок или формирование циклических структур вместо линейных спейсеров.

Наиболее перспективным способом функционализации ПС-ДВБ матрицы, обуславливающим минимальное число побочных реакций, представляется подход, описанный в работах [107, 108], также основанный на ацилировании полимерной матрицы. В качестве ацилирующего агента авторы предлагают использовать уксусный ангидрид (УА) или ацетилхлорид [107]. Оба реагента являются эффективными, но уксусный ангидрид химически более стабилен, и не требует предварительной очистки. Превращение карбоксильных групп в аминогруппы при таком подходе осуществляется путем восстановительного аминирования по реакции Лейкарта с использованием первичных или вторичных аминов или смеси

формамида с муравьиной кислотой. Кватернизация полученных аминогрупп возможна посредством алкилирования метилиодидом (рис. 21).

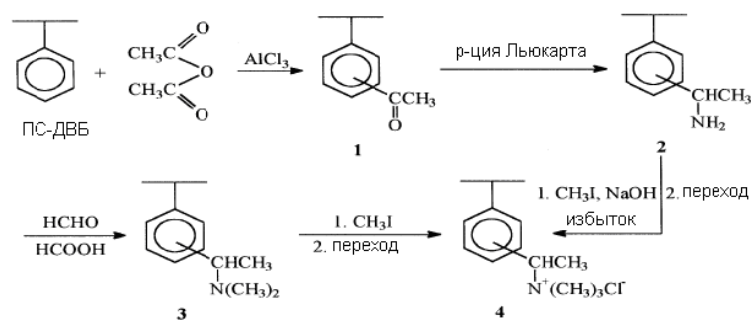


Рис. 21. Схема синтеза анионообменников на основе ПС-ДВБ [107].

Авторы статьи [109] после ацилирования использовали различные способы восстановительного аминирования. Первый подход подразумевал использование на стадии восстановительного аминирования диметиламина и цианоборгидрида натрия и обеспечивал введение в структуру матрицы третичных аминогрупп, а второй – муравьиной кислоты и формамида, в результате чего на поверхности сополимера получались первичные аминогруппы. При этом авторы отмечают, что воспроизводимость и выход синтеза при использовании первого подхода значительно лучше.

Полученные после кватернизации иодистым метилом анионообменники характеризовались низкими значениями эффективности по поляризуемым анионам (не более 3000 тт/м для нитрата) и позволяли проводить разделение не более пяти неорганических анионов. Однако, предложенный подход позволяет варьировать структуру получаемой ФГ, проводя кватернизацию с использованием других галоген- и дигалоген-алканов, а также более гидрофильных соединений, например моноэпоксидов, таких как эпихлоргидрин и глицидол [75-77], что дает возможность влиять на хроматографические свойства получаемых анионообменников (рис. 22).

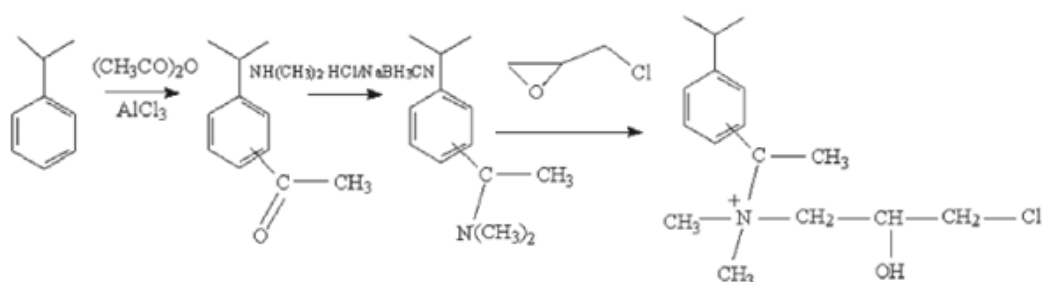


Рис. 22. Модифицирование ФГ анионообменников с помощью ЭХГ [76].

1.2.5. Сорбенты с послойно наращенным функциональным полимерным слоем

Данный тип структуры анионообменников широко распространен в настоящее время [110 - 119]. Например, корпорация Thermo Fisher производит ряд сорбентов (IonPac AS), содержащих полимерный гиперразветвленный функциональный слой (ГФС), получаемый поэтапным наращиванием на поверхность матрицы посредством чередования реакций аминирования аминами различной структуры и алкилирования диглицидиловыми эфирами. Таким образом, происходит формирование очень гидрофильной сшитой структуры, которая экранирует поверхность полимера и препятствует неионообменным взаимодействиям матрицы и анионов. Высокая гидрофильность данного типа фаз обусловлена наличием в структуре слоя большого числа гидроксогрупп, формирующихся при раскрытии оксирановых колец [14].

В качестве основы таких сорбентов могут выступать аминированный силикагель [110, 114, 115] и полимеры, содержащие на поверхности ФГ, способные реагировать с диглицидиловыми эфирами [25, 116, 117], при этом возможен вариант ковалентного закрепления ГФС на поверхности таких матриц. При использовании в качестве матриц сополимеров стирола или этилвинилбензола с дивинилбензолом [26, 111, 112], которые изначально не содержат на поверхности ФГ групп, пригодных для модифицирования диглицидиловыми эфирами или аминами, предпочтение отдают электростатическому закреплению ГФС с предварительным созданием отрицательного заряда на поверхности матрицы путем сульфирования.

Бужевски и коллеги в работах [25, 116, 117] использовали в качестве основы для формирования ГФС 1,4-ди(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенол. В случае использования данной матрицы наращивание ГФС происходит непосредственно по гидроксогруппам основы (рис. 7). В статье [25] были получены сорбенты, содержащие 3, 7, 11 и 15 слоев. С увеличением числа слоев от 3 до 15 содержание азота в фазе возросло от 0,65 до 1,44%, что свидетельствует об увеличении емкости фаз. Полученные сорбенты использовали для разделения смеси неорганических ионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^-). Максимальная эффективность для сорбента с 3-мя слоями составила 16000 тг/м и повышалась по мере

увеличения количества полимерных слоев, при этом также наблюдался рост селективности по однозарядным анионам (рис. 23). С практической точки зрения разумно синтезировать сорбент с пятью или шестью слоями, что позволяет обеспечить удовлетворительную селективность и приемлемое время анализа.

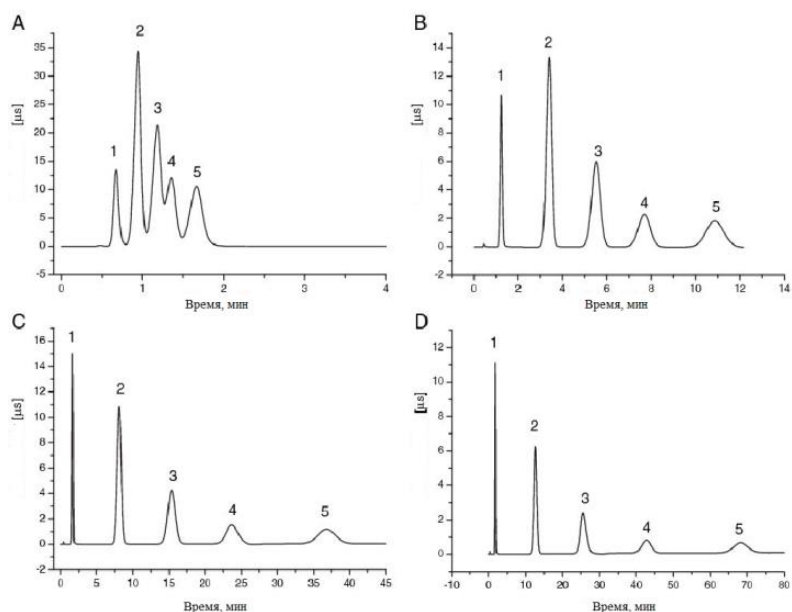


Рис. 23. Хроматограммы разделения смеси однозарядных анионов: А – 3 слоя, В – 5 слоев, С – 7 слоев, D – 11 слоев; Анионы: 1 – F^- , 2 – Cl^- , 3 – NO_2^- , 4 – Br^- , 5 – NO_3^- . Элюент: 5мМ КОН. Скорость потока: 1,2 мл/мин [5].

Данной группой авторов также был синтезирован ряд гиперразветвленных анионообменников на основе аминированного силикагеля [114, 115] (рис. 24).

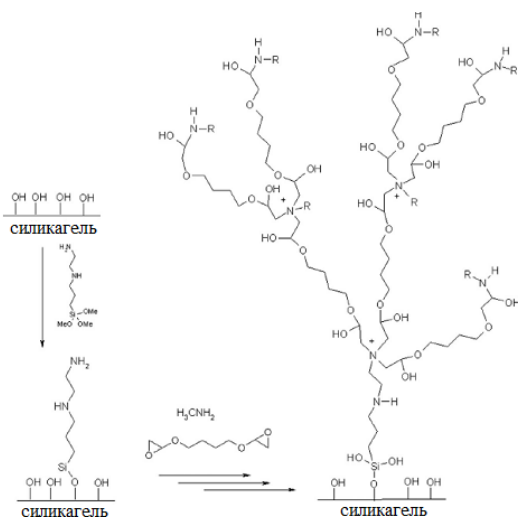


Рис. 24. Схема создания ГФС на поверхности силикагеля [115].

Пример разделения пяти однозарядных неорганических анионов на полученных анионообменниках с 1-4 слоями при использовании гидрокарбонатного элюента приведен на рис. 25. Рост числа слоев приводит к

росту селективности и эффективности (табл. 1), как и в случае анионообменников на основе 1,4-ди(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенола. При этом для сорбента с тремя слоями возможно разделение смеси 5 однозарядных анионов за 14 минут. По словам автора, это свидетельствует о том, что для полимерного сорбента выход на каждой стадии синтеза меньше, и для получения заданного значения ионообменной емкости необходимо проведение большего числа стадий, чем в случае использования в качестве матрицы силикагеля [114].

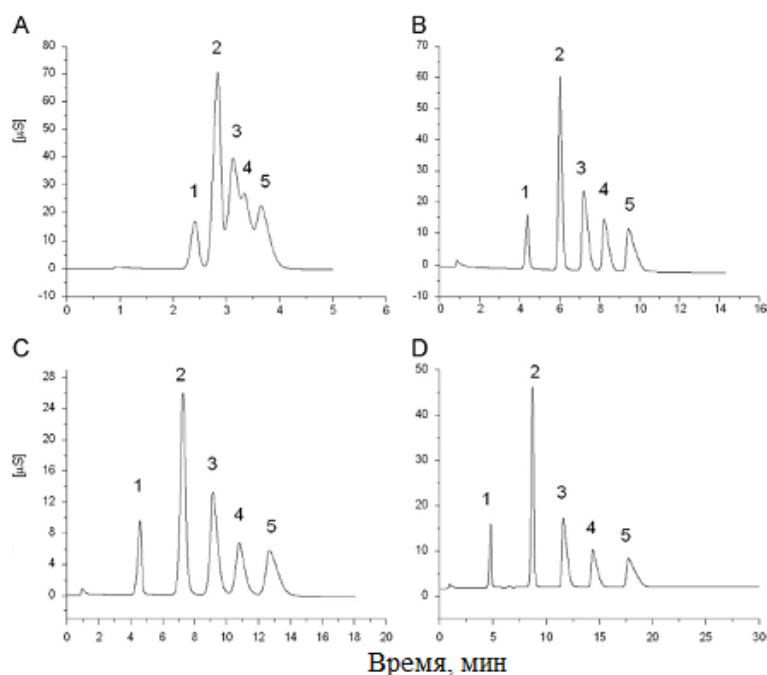


Рис. 25. Хроматограммы смеси неорганических анионов. А – 1 слой, В – 2 слоя, С – 3 слоя, D – 4 слоя. Элюент: 2 мМ NaHCO₃. Анионы: 1 – F⁻, 2 - Cl⁻, 3 – NO₂⁻, 4 – Br⁻, 5 – NO₃⁻ [115].

Таблица 1. Хроматографические параметры сорбентов, содержащих различное число слоев, при использовании различных элюентов [115]

Число слоев, элюент	F ⁻		Cl ⁻		NO ₂ ⁻		Br ⁻		NO ₃ ⁻		
	N, тг/м	A _s	N, тг/м	A _s	N, тг/м	A _s	N, тг/м	A _s	N, тг/м	A _s	
2	2 мМ NaHCO ₃	25000	0,9	38000	1,6	19000	1,8	24000	1,8	15000	2,4
	5мМ C ₆ H ₅ COONa	12000	1,6	22000	1,2	19000	0,9	22000	1,1	19000	1,4
3	2мМ NaHCO ₃	11000	0,8	16000	1,0	13000	1,4	13000	1,3	10000	1,7
	5мМ C ₆ H ₅ COONa	12000	1,1	13000	0,9	16000	0,9	18000	1,0	16000	1,0
4	2 мМ NaHCO ₃	21000	0,8	46000	1,0	21000	2,0	25000	2,0	15000	2,6
	5мМ C ₆ H ₅ COONa	21000	1,4	40000	1,1	43000	1,2	45000	1,1	47000	1,2

Сорбент с ГФС на основе силикагеля был получен в работе [117]. С помощью данного анионообменника после наращивания 3-х ионообменных слоев удалось провести разделение 9 неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , I^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-). Пики однозарядных ионов фторида, хлорида, нитрита, бромида, йодида и нитрата и двухзарядных фосфата и сульфата характеризовались хорошей симметрией, тогда как для самого сильно удерживаемого поляризуемого перхлората наблюдалось заметное размывание пика (рис. 26).

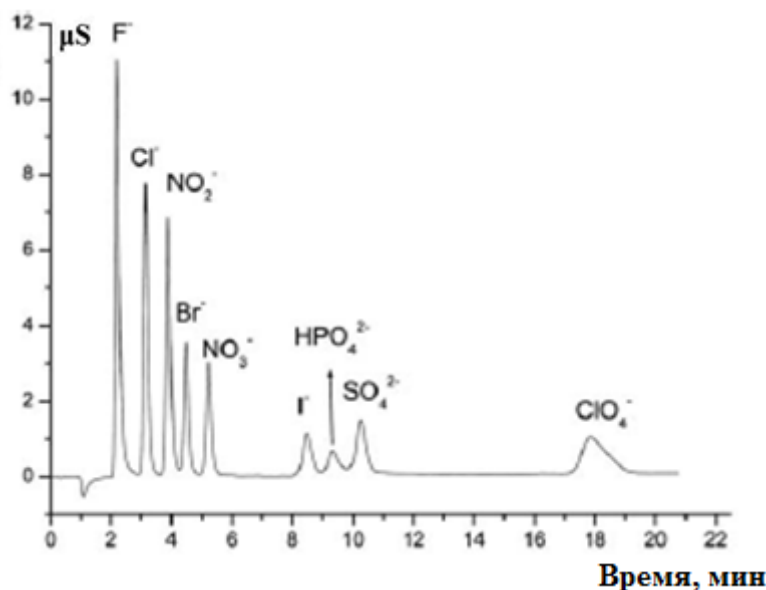


Рис. 26. Хроматограмма смеси анионов на сорбенте с ГФС на основе силикагеля. Элюент: 10 мМ $KHCO_3$. Скорость потока: 0,5 мл/мин. [117].

В работе [114] авторами проводилось сравнение гиперразветвленных сорбентов на основе силикагелевой и полимерной матриц с точки зрения возможности разделения 5-монофосфат нуклеотидов. Оба сорбента имели одинаковую структуру ионообменного слоя, образованного в результате поликонденсации 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и метиламина. Было показано, что гиперразветвленные анионообменники на основе силикагеля характеризуются более высокой эффективностью и являются наиболее подходящими для решения поставленной задачи.

Использование для получения разветвленного анионообменного слоя аминов с гидрофобными заместителями вместо метиламина дает возможность получать так называемые «смешанные» сорбенты, способные работать в нескольких хроматографических режимах и, таким образом, позволяющие проводить разделение веществ различной природы. Так, в работе [110] авторы

использовали 1,4-БДДГЭ и анилин для получения гиперразветвленного анионообменника на основе силикагеля. Полученный сорбент способен работать в двух вариантах: ионообменном за счет наличия четвертичных аммониевых групп и обращенно-фазовом за счет наличия фенильных заместителей. Доминирование одного механизма удерживания над другим определяется природой и составом элюента, а также природой определяемых веществ. Однако, как отмечают авторы [110], для сорбентов с ГФС на основе силикагеля невозможно использование щелочных элюентов, следовательно, такие колонки не могут быть использованы в системах с генерацией элюента и подавлением фоновой электропроводности.

Важным преимуществом полистирольных матриц по сравнению с остальными остается высокая химическая стабильность в широком диапазоне pH и, как следствие, возможность работы с гидроксидными элюентами, однако, из-за отсутствия ФГ на поверхности сополимера для таких матриц используют вариант электростатического закрепления ГФС [14, 26, 40].

В случае сополимеров этилвинилбензола и дивинилбензола матрицу сульфировали для создания отрицательно-заряженной поверхности, затем на полимерной основе электростатически закрепляли предварительно синтезированный полиэлектролит, представляющий собой сополимер метиламина и диглицидилового эфира. Авторы работы [26] утверждают, что при соотношении диглицидилового эфира и первичного амина 1:1 структура формирующегося полимера является преимущественно линейной, а также в этом случае вероятность гелеобразования наименьшая. Затем, посредством поэтапного проведения реакций аминирования первичным амином и алкилирования диглицидиловым эфиром, поверх базового слоя формируют нужное количество ионообменных слоев (рис. 27).

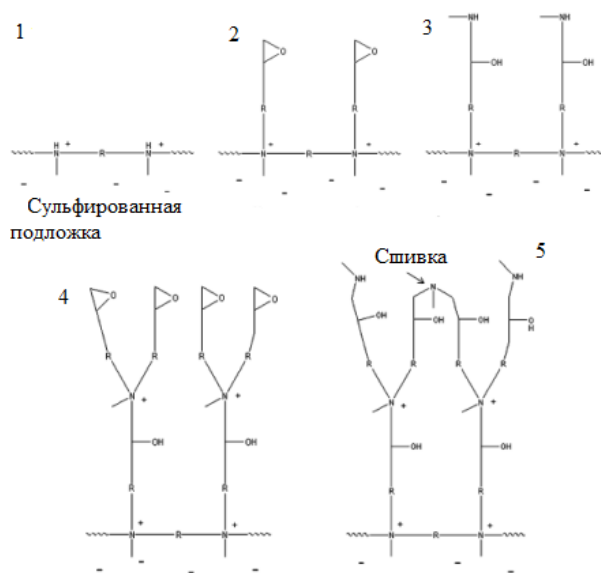


Рис. 27. Схема формирования гиперразветвленного ионообменного слоя на поверхности ЭВБ-ДВБ [26].

В работе [26] в качестве алкилирующего агента были использованы различные диглицидиловые эфиры (1,4-БДДГЭ, глицериндиглицидиловый эфир, этиленгликольдиглицидиловый эфир). Авторы утверждают, что наиболее удобным с точки зрения синтеза является 1,4-БДДГЭ, поскольку этот коммерчески доступный реагент характеризуется высокой чистотой по сравнению с двумя другими диглицидиловыми эфирами, чем обусловлено его широкое применение [5, 6, 86].

С увеличением числа слоев, как и в случае ковалентно модифицированных сорбентов с ГФС, наблюдался рост ионообменной емкости и, как следствие, коэффициентов удерживания анионов. Однако, из приведенных данных видно, что рост ионообменной емкости не пропорционален росту коэффициентов удерживания, что авторы связывают с наличием сшивок в структуре функционального слоя (рис. 28).

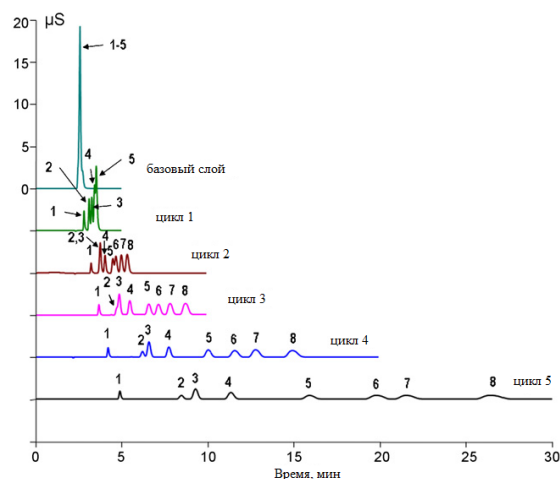


Рис. 28. Хроматограммы смесей однозарядных анионов на гиперразветвленном анионообменнике с 1,4-БДДГЭ. Размеры колонки: 4*250 мм. Элюент: 5 мМ КОН. Температура 30°C. Анионы: 1 – F⁻, 2 – ClO₂⁻, 3 – BrO₃⁻, 4 – Cl⁻, 5 – NO₂⁻, 6 – ClO₃⁻, 7 – Br⁻, 8 – NO₃⁻. Скорость потока: 1 мл/мин [26].

На рис. 29 приведены хроматограммы, полученные на сорбентах с глицериндиглицидиловым эфиром, синтезированных при различной температуре. Важно отметить, что температура синтеза значительно влияет на селективность полученной фазы, например, увеличение температуры синтеза с 70°C до 80°C обуславливает улучшение селективности пары анионов сульфит/сульфат, однако в обоих случаях невозможно разделение пары сульфат/нитрит.

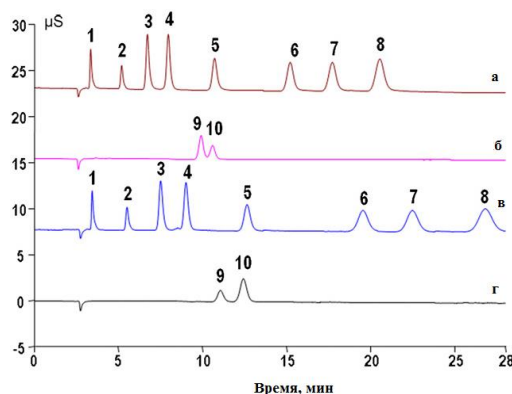


Рис. 29. Хроматограммы смесей анионов на гиперразветвленном анионообменнике с глицериндиглицидиловым эфиром. а, б – синтез при 70°C; в, г – синтез при 80°C. Колонка: 3x250 мм. Элюент 30 мМ КОН. Анионы: 1 – F⁻, 2 – ClO₂⁻, 3 – BrO₃⁻, 4 – Cl⁻, 5 – NO₂⁻, 6 – ClO₃⁻, 7 – Br⁻, 8 – NO₃⁻, 9 – SO₃²⁻, 10 – SO₄²⁻. Скорость потока: 0,5 мл/мин [26].

Разделение смеси однозарядных и многозарядных анионов авторам [26] удалось реализовать при помощи анионообменника, синтезированного при использовании 1,4-БДДГЭ, температура синтеза при этом составляла 65°C (рис. 30).

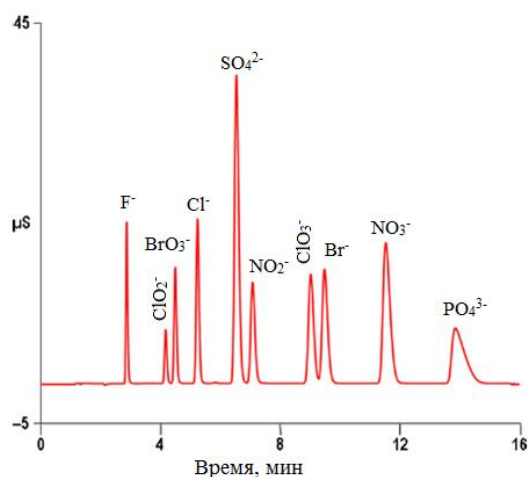


Рис. 30. Хроматограмма разделения смеси неорганических анионов. Сорбент с 1,4-БДДГЭ. Элюент: 35 мМ КОН. Скорость потока: 1 мл/мин [26].

Авторами [40] был предложен метод ковалентного закрепления ГФС на поверхности ПС-ДВБ, предварительно сополимеризованного с глицидилметакрилатом, что обеспечило введение в структуру матрицы эпоксидных колец, по которым в дальнейшем проводили наращивание ГФС (рис. 12). Авторами была сконструирована хроматографическая система для одновременного определения иодида и иодата, подразумевающая введение аналита последовательно сначала в колонку с сорбентом, содержащем 2 ионообменных слоя, для отделения пика иодид-иона от пика мертвого времени, а затем в колонку с сорбентом, содержащим 11 слоев, для разделения фторида и иодата, которые характеризуются близкими временами удерживания. Хроматограмма разделения полученной смеси приведена на рис. 31.

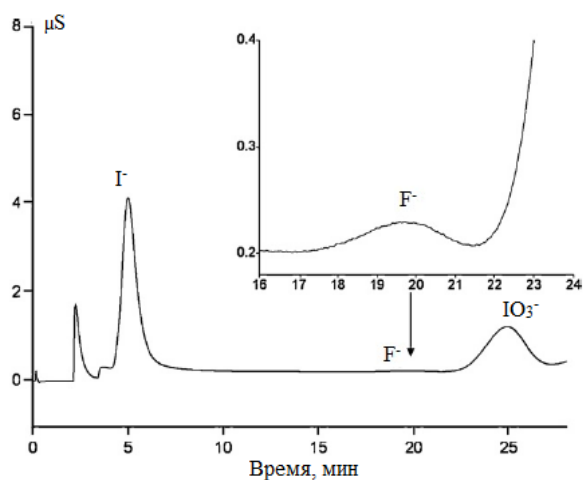


Рис. 31. Хроматограмма смеси неорганических анионов. Элюент: 3,5 мМ КОН. Скорость потока: 1 мл/мин [40].

Сорбенты с ГФС применимы для решения широкого спектра различных прикладных задач. Они могут быть использованы в варианте капиллярных колонок, что обеспечивает сверхбыстрое селективное и чувствительное разделение анионов [118, 119]. Благодаря экранированию поверхности сополимера ионообменным полимерным слоем, для гиперразветвленных сорбентов значительно снижены неионообменные взаимодействия матрицы и анионов, что обуславливает хорошие хроматографические характеристики полученных сорбентов. За счет варьирования условий синтеза (температуры, длительности синтеза, концентрации реагентов), а также природы амина и диглицидилового эфира возможен контроль селективности полученной фазы, что открывает широкие перспективы для синтеза сорбентов. При этом важно отметить, что полимерные фазы значительно более стабильны, чем силикагелевые, при работе в широком диапазоне pH, однако в литературе нет примеров ковалентного закрепления ГФС на поверхности без создания промежуточных метакрилатных слоев [40]. Разработка способов ковалентного закрепления ГФС на поверхности ПС-ДВБ или ЭВБ-ДВБ позволила бы исключить вероятность постепенного смывания ионообменного слоя в процессе эксплуатации, что может наблюдаться в случае электростатического закрепления, то есть обеспечила бы лучшую стабильность получаемых анионообменников.

1.3. Удерживание неорганических анионов на полистирольных анионообменниках

1.3.1. Влияние матрицы

Удерживание соединений на сорбентах на основе полистирола является результатом суммирования нескольких типов взаимодействий, где помимо основного электростатического удерживания присутствуют также гидрофобные и π - π взаимодействия между ароматическими структурами адсорбента и ненасыщенной электронной системой адсорбата [14, 120].

В отсутствие взаимодействия однозарядных поляризуемых ионов с матрицей для анионообменников наблюдается традиционный для ионной хроматографии порядок элюирования анионов, где двухзарядные анионы удерживаются сильнее, чем однозарядные:



Наличие дополнительных взаимодействий с матрицей выражается в высоком относительном удерживании поляризуемых анионов с низкой энергией гидратации и высокой гидрофобностью, таких как нитрат, бромид, нитрит, иодид, перхлорат, а также в размывании их пиков и низкой эффективности [14, 75 - 77].

Возможным путем решения проблемы может являться подбор подвижных фаз или введение к элюенту добавок, имеющих большее сродство к матрице, чем определяемые анионы и обеспечивающих снижение взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей за счет конкурентных взаимодействий с поверхностью. Примерами используемых добавок являются перхлорат калия, [104] и п-цианофенол [14]. В случае использования в качестве элюентов ароматических кислот или их солей также происходит блокирование центров адсорбции и, таким образом, снижаются неионообменные взаимодействия поляризуемых анионов с матрицей [121]. Однако данные элюенты не всегда обеспечивают необходимую селективность разделения, а также не могут быть использованы в современных системах с автоматической генерацией подвижной фазы. Поэтому более перспективным подходом является разработка сорбентов с функциональным слоем, обеспечивающим снижение влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов.

1.3.2. Влияние структуры функционального слоя

С точки зрения структуры функционального ионообменного слоя на удерживание анионов влияют два фактора – структура ФГ и ее положение относительно поверхности матрицы.

Как было отмечено в главе 1.2.4., пространственное удаление функциональных групп от ароматической основы сорбента препятствует образованию π - π комплексов между ароматическим кольцом матрицы и поляризуемыми ионами, что позволяет добиться существенного улучшения хроматографических свойств ионообменников, в частности, эффективности и селективности. При увеличении длины спейсера наблюдается улучшение формы пиков поляризуемых анионов и уменьшение их относительного удерживания [105].

Структура ФГ также влияет не только на эффективность, но и на селективность анионообменника. Баррон и Фриц в работе [85] проводили сравнение свойств сорбентов с различной длиной заместителей у атома азота в

структуре ФГ. Были синтезированы анионообменники, содержащие триметиламмониевые, диметилэтанолламмониевые, трибутиламмониевые и тригексилламмониевые ФГ. Авторы отмечают, что при увеличении длины заместителя при атоме азота наблюдается более быстрое элюирование двухзарядных анионов, для которых характерны только электростатические взаимодействия, что может быть объяснено экранированием ионообменного центра удлиненными заместителями. Также отмечено улучшение селективности однозарядных поляризуемых анионов (бромид, нитрат, хлорат) с ростом длины радикала.

Варьирование гидрофильности функционального слоя также позволяет влиять на селективность анионообменника. В работе [122] отмечено, что с ростом числа гидрофильных радикалов при четвертичном атоме азота уменьшается сродство анионов к неподвижной фазе. Изменение гидрофильности группы можно осуществлять за счет использования при модифицировании матрицы третичными аминами различной гидрофильности. Хорошие хроматографические характеристики продемонстрировали анионообменники, полученные в работе [103] посредством аминирования триэтаноламином или метилдиэтаноламином. При этом авторы отмечают более низкую реакционную способность триэтанолamina в реакции аминирования. Альтернативными аминирующими агентами, обеспечивающим гидрофильность ионообменного центра, могут являться соединения класса гидразинов [123].

Следует отметить, что гидрофилизация ФГ возможно не только за счет использования гидрофильных аминов, а также за счет алкилирования аминогрупп соединениями класса эпоксидов, например, ЭХГ или глицидола. В работе [76] продемонстрирована возможность гидрофилизации поверхности сорбента за счет введения в структуру ФГ одного гидрофильного фрагмента посредством алкилирования третичных аминогрупп ЭХГ, что приводит к увеличению эффективности колонки по поляризуемому нитрат-аниону с 2000 тт/м до 8000 тт/м.

В работе [75] синтезированы четыре анионообменника, содержащие различное число гидрофильных заместителей в структуре ФГ (рис. 32). Гидрофильные заместители вводили посредством алкилирования вторичных или третичных аминогрупп соединениями ЭХГ или глицидолом, либо посредством

алкилирования 1,3-дибромпропаном, для которого, по предположению авторов, происходит гидролиз конечного атома брома в процессе работы колонки со щелочными элюентами.

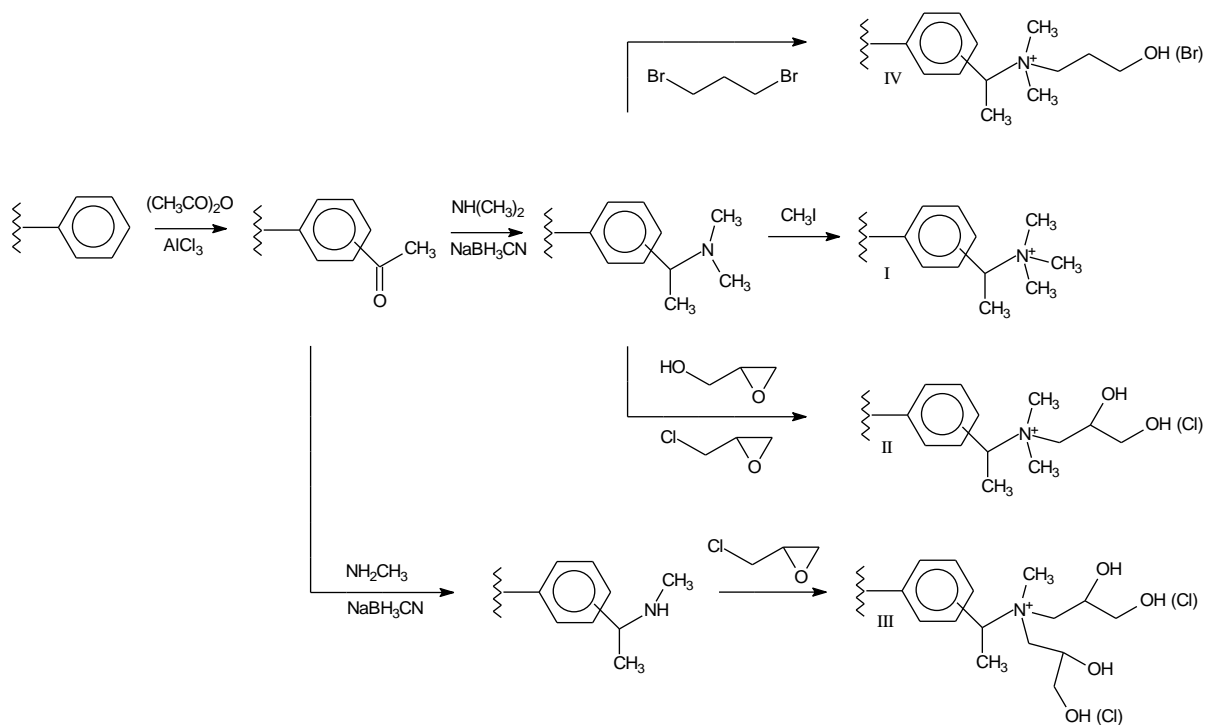


Рис. 32. Схема синтеза анионообменников, полученных в работе [75].

При использовании оптимального для каждого анионообменника элюента с ростом гидрофильности фазы наблюдался рост эффективности по поляризуемому нитрат-иону от 3600 тт/м для сорбента с триметиламмониевой функциональной группами до 18000 тт/м для наиболее гидрофильного сорбента с метил-ди-2,3-дигидроксопропиламмониевыми группами. Также авторы отмечают, что эпоксины характеризуются лучшей реакционной способностью, чем галогеналканы, традиционно используемые для кватернизации ФГ анионообменников.

Таким образом, эпоксисоединения являются весьма удобными алкилирующими агентами для гидрофилизации ФГ сорбентов для ИХ. Использование эпоксинов позволяет сделать синтез более экспрессным и воспроизводимым по сравнению с вариантом использования галоген- и дигалогеналканов. Кроме того, оксираны позволяют повысить гидрофильность ФГ, что приводит к снижению гидрофобных взаимодействий между поляризуемыми анионами, такими как нитрит-, бромид- и нитрат-анионы, и матрицей и обеспечивает повышение эффективности [53].

Согласно работе [124], при использовании в качестве элюента КОН снижение относительного удерживания поляризуемых анионов может являться результатом возрастания элюирующей силы гидроксид-иона при увеличении гидрофильности функционального слоя в результате большего сродства элюирующего иона к ФГ неподвижной фазы. Авторы изучали изменение селективности агломерированных анионообменников при изменении гидрофильности ФГ (рис. 33). Для этого были построены зависимости логарифмов коэффициентов селективности однозарядных анионов относительно хлорида для сорбентов, содержащих триметиламмониевые, диметилэтанолламмониевые и метилэтанолламмониевые ФГ от логарифмов соответствующих коэффициентов селективности для сорбента с наиболее гидрофобной ТМАГ.

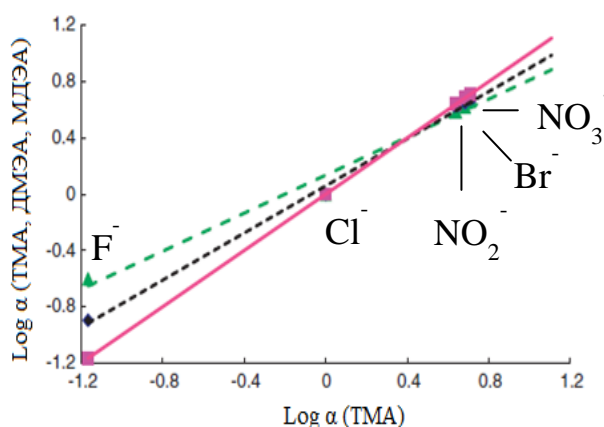


Рис. 33. Зависимость $\log \alpha (A^-/Cl^-)$ колонок с ТМАГ \blacksquare , ДМЭАГ \blacklozenge , МДЭАГ \blacktriangle от $\log \alpha (A^-/Cl^-)$ колонки с ТМАГ [124].

Приведенные зависимости демонстрируют, что с ростом гидрофильности группы (при увеличении числа гидрофильных заместителей у четвертичного атома азота от 0 для ТМАГ до 2 для МДЭАГ) происходит увеличение относительного удерживания более гидратированного, чем хлорид, фторид-иона и уменьшение относительного удерживания менее гидратированных поляризуемых анионов (нитрита, бромид и нитрата), обусловленное уменьшением гидрофобных взаимодействий этих анионов с матрицей. Таким образом, селективность фазы снижается с ростом гидрофильности ФГ сорбента.

В работе [125] были рассмотрены три анионообменника с близкими значениями ионообменной емкости, содержащие различное количество (0-2) гидрофильных гидроксо-групп в структуре ФГ. Для полученных фаз при использовании одного и того же элюента (21 мМ NaOH) при уменьшении

гидрофильности наблюдался значительный рост коэффициента удерживания анионов, который в большей степени был заметен для многозарядных анионов, что также иллюстрирует увеличение силы гидроксидного элюента с ростом гидрофильности неподвижной фазы.

Негативное влияние матрицы может быть нивелировано за счет её экранирования посредством формирования вокруг зерна матрицы разветвленного ионообменного слоя. Примером может быть ГФС с большим числом ионообменных центров [26, 28]. Как видно из рис. 30, для сорбентов на основе ЭВБ-ДВБ с гиперразветвленным ионообменным слоем даже для сильнополяризуемых анионов, таких как хлорат и нитрат, пики характеризуются хорошей симметрией, что подтверждает перспективность данного подхода для снижения нежелательных неионообменных взаимодействий.

Из рассмотренных литературных данных можно сделать вывод, что для синтеза анионообменника для высокоэффективного разделения анионов необходимо:

- 1) использовать полистирол-дивинилбензольную матрицу с высокой степенью сшивки и малым размером частиц
- 2) повышать гидрофильность неподвижной фазы
- 3) пространственно удалять ионообменные центры от ядра анионообменника
- 4) создавать разветвленную структуру ковалентно закрепленного функционального ионообменного слоя, способную экранировать поверхность матрицы
- 5) использовать реакционноспособные соединения, например, соединения класса оксиранов, для обеспечения экспрессности и хорошей воспроизводимости синтеза.

Для реализации данной задачи перспективными представляются следующие подходы:

А) Метод введения аминогрупп в полимерный каркас, основанный на ацилировании уксусным ангидридом и восстановительном аминировании первичными или вторичными аминами для создания аминосополимера, содержащего вторичные или третичные аминогруппы на поверхности.

Б) Метод алкилирования аминогрупп различными моноэпоксидами, которые могут выступать в качестве спейсеров для пространственного удаления ФГ и повышения гидрофильности ионообменного слоя

В) Метод алкилирования вторичных и третичных аминогрупп диэпоксидами с последующим аминированием концевых оксирановых колец. Данный подход позволяет создавать линейные и разветвленные структуры ионообменного слоя с ковалентно закрепленными ФГ, пространственно удаленными от матрицы спейсерами различной длины и структуры. Повышение гидрофильности анионообменника возможно за счет выбора гидрофильных диэпоксисоединений и аминов.

ГЛАВА 2. Аппаратура, реактивы, материалы, техника эксперимента

2.1. Аппаратура

Эксперименты проводили на жидкостном изократическом хроматографе «Стайер», укомплектованном кондуктометрическим детектором (модель CD-510) и электромембранным подавителем фонового сигнала элюента «Стайер» («Аквилон», Россия), модель Emces 21; на жидкостном хроматографе Dionex ICS-3000 (Thermo Fisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором, генератором элюента и электромембранным подавителем фонового сигнала; на жидкостном хроматографе Dionex ICS-1600 (Thermo Fisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором и электромембранным подавителем фонового сигнала; на жидкостном хроматографе 930 Compact IC Flex (Metrohm, Швейцария), укомплектованном изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и системой химического подавления фонового сигнала. Жидкостные коммуникации хроматографов изготовлены из инертных материалов. В качестве соединительных трубок применяли полиэфирэфиркетонные (PEEK) капилляры. Объем петли составлял 25 мкл.

Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения «Мультихром 1.5» (ЗАО «Амперсенд», Россия), «Mag IC Net 3.0» (Metrohm, Швейцария) и «Chromleon 6.8» (Thermo Fisher Scientific, США).

В процессе синтезов использовали следующее оборудование: термостат («Mettert», Германия), вакуумный насос серии «Laboport» («KNF Neuberger», Германия), ультразвуковую ванну «Сапфир 6580» («Сапфир», Россия), механическую мешалку «Eurostar» («IKA-Werke», Германия). Измерение pH подвижной фазы проводили при помощи pH-метра «pH-410» («Аквилон», Россия).

В работе использовали стальные колонки размером 50×4 мм, заполнение которых осуществляли при помощи насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия).

2.2. Реактивы и материалы

В качестве матриц для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен 3,3 мкм, площадью поверхности 200 м²/г, общим объемом пор 0,64 см³/г и средним диаметром пор 6 нм (синтезирован в лаборатории хроматографии химического факультета МГУ).

Для синтезов использовали следующие реактивы: соляную кислоту (х.ч.) («Химмед», Россия), метилиодид ($\geq 99,0\%$) («Aldrich», США), этанол (ч.д.а.) («Лабтех», Россия), гидроксид натрия (х.ч.) («Химмед», Россия), хлорид алюминия (99%) («Aldrich», США), уксусный ангидрид ($\geq 99,0\%$) («Aldrich», США), дисульфид углерода (99,9%) («Acros Organics», Бельгия), цианоборогидрид натрия (99,9%) («Aldrich», США), гидрохлорид метиламина (99,9%) («Aldrich», США), гидрохлорид диметиламина (99,9%) («Aldrich», США), 4-хлоробутирилхлорид (98%) («Aldrich», США), 5-хлоровалероилхлорид (98%) («Aldrich», США), эпихлоргидрин ($\geq 98\%$) («Fluka», Швейцария), диметиламин (45%) («Aldrich», США), метанол (ч.д.а.) («Лабтех», Россия), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир ($\geq 95\%$) («Aldrich», США), резорцинолдиглицидиловый эфир ($\geq 95\%$) («Aldrich», США), триметиламин (45%-ный водный раствор) («Aldrich», США), диметилэтанолламин (99,5%) («Aldrich», США), метилдиэтанолламин ($\geq 99\%$) («Aldrich», США), триэтанолламин (98%) («Aldrich», США). Для синтеза были использованы реагенты класса чистоты "х.ч." и "ч.д.а." без проведения дополнительной очистки.

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали деионизованную воду и реактивы следующей квалификации: карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, сульфат калия, нитрат калия, хлорид натрия, дигидрофосфат натрия, бромид калия, фторид калия, нитрит натрия, формиат натрия (все ч.д.а.) («Химмед» и «Лабтех», Россия).

2.3. Синтез анионообменников

Как было продемонстрировано в литературном обзоре, для получения высокоэффективных анионообменников необходимо осуществлять гидрофилизацию ионообменного функционального слоя, а также экранировать основу сорбента для минимизации ее влияния на удерживание анионов. Наиболее удобным подходом представляется введение в структуру сорбента спейсеров различной гидрофильности для пространственного удаления функциональных групп от поверхности матрицы, а также создание разветвленных слоев. Для оценки перспективности предложенных в работе подходов, сравнивали анионообменники, содержащие гидрофильные и гидрофобные спейсеры, а также линейные и разветвленные ионообменные слои.

Введение спейсеров осуществляли несколькими способами: ацилирование матрицы ω -хлорацилхлоридами позволяло вводить довольно гидрофобные алкильные спейсеры, а для получения гидрофильных спейсеров использовали модифицирование аминированной матрицы моно- и диэпоксидными соединениями, при этом для аминирования матрицы использовали сочетание стадий ацилирования уксусным ангидридом и восстановительного аминирования метил- или диметил-амином. Для введения в структуру функционального слоя ионообменных групп в обоих случаях применяли аминирование третичными или вторичными либо первичными аминами с последующим алкилированием оксиранами или галогеналканами. В табл. 2 представлены сорбенты, синтезированные в ходе работы, и методы их получения.

Таблица 2. Анионообменники, полученные в ходе работы

Обозначение	Концевая ФГ	Способ получения
Сорбент с ТМА группой на поверхности		
Сорбент-прототип	триметиламмониевая	Ацилирование УА+ восст. аминирование ДМА +алкилирование МИ
Хлорацелированные сорбенты		
ХБХ-ТМА	триметиламмониевая	Ацилирование ХБХ + аминирование МИ
ХБХ-МА-ЭХГ	метил-ди-2,3-дигидроксоэтиламмониевая	Ацилирование ХБХ+аминирование МА+алкилирование ЭХГ
ХВХ-МА-ЭХГ		Ацилирование ХВХ + аминирование МА + алкилирование ЭХГ
Олигомерные сорбенты		
О.1.	N-(3-хлор-2-гидроксипропил)N,N-диметиламмониевая	Ацилирование УА+восст. аминирование МА + аминирование ДМА + алкилирование ЭХГ
О.2.		Ацилирование УА+восст. аминирование МА + аминирование ДМА + алкилирование ЭХГ аминирование ДМА + алкилирование ЭХГ
Сорбенты, полученные одновременным введением ФГ и спейсера		
МА-ГТМА	триметиламмониевая	Ацилирование УА+восст. аминирование МА+ алкилирование ГТМА(ХТМА)
МА-ХТМА		
Анионообменники с линейным ионообменным слоем		
ДМА-Б- ТМА	триметиламмониевая	Ацилирование УА+восст. аминирование ДМА + алкилирование 1,4-БДДГЭ +аминирование ТМА(ДМЭА)
ДМА-Б-ДМЭА	диметилэтаноламмониевая	
Анионообменники, полученные при использовании диглицидиловых эфиров		
Б-ТМА	триметиламмониевая	Ацилирование УА+восст. аминирование МА+ алкилирование 1,4-БДДГЭ+аминирование третичным амином
Б-ДМЭА	диметилэтаноламмониевая	
Б-МДЭА	метилдиэтаноламмониевая	
Б-ТЭА	триэтаноламмониевая	
Р-ТМА	триметиламмониевая	Ацилирование УА+восст. аминирование МА+алкилирование РДГЭ +аминирование третичным амином
Р-ДМЭА	диметилэтаноламмониевая	
Р-МДЭА	метилдиэтаноламмониевая	
Р-ТЭА	триэтаноламмониевая	
Б-ДМА-ГТМА	триметиламмониевая	Ацилирование УА + восст. аминирование МА + алкилирование 1,4-БДДГЭ +аминирование ДМА+алкилирование ГТМА

Синтезы проводили в круглодонной колбе вместимостью 100 мл, реакционную смесь перемешивали со скоростью 250 об/мин. Полученный на каждой стадии продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали последовательно 10%-ой соляной кислотой, 10%-ым гидроксидом натрия, водой и этанолом.

2.3.1. Введение аминогрупп

Введение аминогрупп в каркас полимера осуществляли двумя различными способами. Первый подход заключался в ковалентном закреплении ацильных спейсеров посредством реакции ацилирования хлорацилхлоридами с последующим аминированием по концевому атому хлора метил- или диметиламином (рис. 34). Таким образом, аминогруппы оказывались пространственно удалены от матрицы гидрофобным спейсером заданной длины.

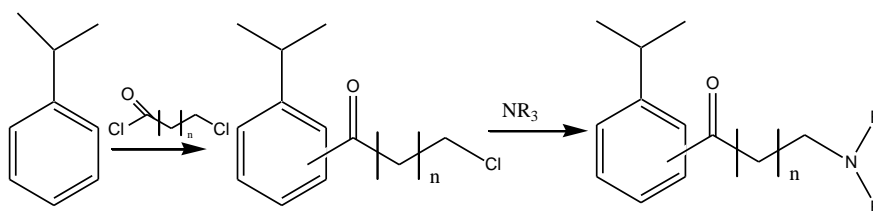


Рис. 34. Схема введения аминогрупп, удаленных от матрицы при помощи карбонильных спейсеров. $n = 2,3$. R: H, $-\text{CH}_3$.

Второй подход к введению в структуру матрицы аминогрупп представлял собой сочетание реакций ацилирования сополимера уксусным ангидридом с последующим восстановительным аминированием карбонильной группы метил- или диметиламином (рис. 35). Данный подход подразумевал введение спейсеров на последующей стадии алкилирования получаемых на поверхности вторичных или третичных аминогрупп.

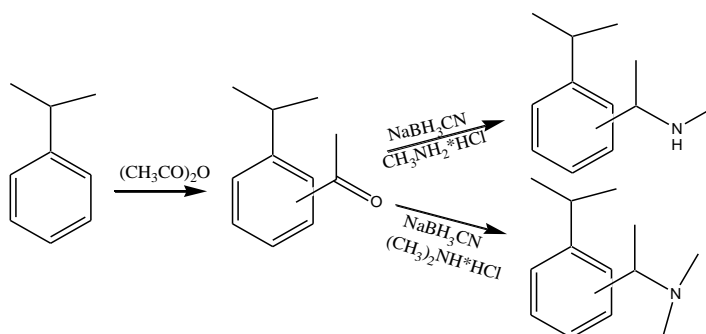


Рис. 35. Схема введения аминогрупп, расположенных на поверхности ПС-ДВБ.

Оптимальные условия введения аминогрупп в структуру исходного сополимера согласно двум описанным подходам приведены в таблице 3.

Таблица 3. Условия введения в структуру сополимера аминогрупп

Подход	Ацилирование		Восстановительное аминирование		Аминирование	
			0,012 моль МАГХ	16 ч, 50°C 0,12 г NaBH ₃ CN Р-ль: EtOH	-	
1	0,01 моль УА *, 5 ч, 42°C 2 г AlCl ₃ Р-ль: CS ₂		0,006 моль ДМАГХ			
2	0,01 моль ХВХ	10 мин, 30 °С, 0,137 г AlCl ₃ Р-ль: CS ₂	-		15 мл ТМА	16 ч, 50 °С Р-ль: EtOH
	0,01 моль ХВХ				15 мл МА	
					15 мл МА	

* Количество реагента на 1 г матрицы

Приведенные условия были подобраны для получения сорбентов с ионообменной емкостью в диапазоне 0,03-0,09 ммоль/г, поскольку для таких фаз возможно использование как гидроксидных, так и карбонатных элюентов с концентрациями совместимыми с системами мембранного подавления фоновой электропроводности, и при этом возможно элюирование исследуемого набора анионов за приемлемое время. Однако в случае создания олигомерных анионообменников оптимальные условия синтеза отличались, поскольку в представленных условиях была получена слишком большая (более 0,2 ммоль/г) ионообменная емкость, что вызывало необходимость отдельной оптимизации условий синтеза (табл. 11).

2.3.2. Алкилирование аминогрупп

Алкилирование полученных вторичных или третичных аминогрупп проводили различными реагентами, получая, таким образом, ФГ различной структуры и гидрофильности. Во всех случаях в качестве растворителя был использован этанол, объем растворителя составлял 20 мл на 1 г аминсополимера. В случае хлорацелированных сорбентов, а также анионообменников, полученных с использованием ГТМА или ХТМА (табл. 2) стадия алкилирования была финальной и обеспечивала получение четвертичных ФГ в структуре ионообменного слоя. Для

сорбентов с разветвленным функциональным слоем (табл. 2) стадия алкилирования аминосополимера была использована только для введения спейсеров различной структуры. Способ получения олигомерных сорбентов подразумевает проведение двух стадий алкилирования, чередующихся с аминированием – для формирования спейсера, а также для квартернизации концевой аминогруппы (табл.4).

Таблица 4. Условия проведения реакций алкилирования аминогрупп

Алкилирующий агент	Условия алкилирования
Хлорацелированные сорбенты	
ЭХГ	0,01 моль, 5 ч, 50°C
МИ	0,02 моль, 10 ч, 50°C
Сорбенты ацилированные УА	
ЭХГ	См. табл.16
ГТМА	0,019 моль, 3 ч, 50°C
ХТМА	0,019 моль, 12 ч, 50°C
1,4-БДДГЭ	0,019 моль, 3 ч, 50°C
РДГЭ	

Важно отметить, что при реакции аминосополимера с эпоксидами в структуре при раскрытии оксиранового кольца образуется гидроксо-группа, которая обуславливает дополнительную гидрофилизацию сорбента. При использовании ЭХГ для квартернизации ФГ дополнительная гидроксо-группа образуется также на месте концевого атома хлора в результате гидролиза.

2.3.3. Дополнительная стадия аминирования

При использовании для алкилирования (табл.4) реагентов, содержащих в структуре триметиламмониевые группы (ГТМА, ХТМА), дополнительное аминирование не требуется, так как происходит введение анионообменных центров одновременно с гидрофильными спейсерами. Дополнительная стадия аминирования требовалась для сорбентов, проалкилированных ЭХГ или диглицидиловыми эфирами для введения концевых аминогрупп различной структуры, пространственно-удаленных от матрицы. Условия аминирования концевых эпоксидных циклов и аббревиатуры использованных аминирующих агентов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Условия проведения реакций аминирования

Аминирующий агент	Условия аминирования
ДМА	0,019 моль , 3 ч, 50°C
ТМА	
ДМЭА	
МДЭА	
ТЭА	

2.4. Техника эксперимента

2.4.1. Определение емкости анионообменников

Ионообменную емкость сорбентов определяли динамически, переводя их в сульфатную форму 20 мМ раствором K_2SO_4 . Затем, для удаления избытка сульфат-ионов из системы, анионообменник промывали дистиллированной водой. Сульфат-ионы, закрепленные электростатически, вымывали 2 мМ раствором Na_2CO_3 . Время, необходимое для полного перевода сорбента из одной формы в другую определяли по резкому изменению электропроводности. Элюат собирали в мерную колбу объемом 50,0 мл и определяли в нем концентрацию SO_4^{2-} - ионов ионохроматографически на колонке IonPac AS-11 4*250 мм (Thermo Fisher Scientific, США) методом градуировочного графика. Затем находили удельную обменную емкость, рассчитанную на грамм сорбента.

2.4.2. Заполнение хроматографических колонок

Способ заполнения хроматографических колонок в значительной мере определяет их эффективность. Согласно работе [23], на качество упаковки ионообменных сорбентов наибольшее влияние оказывают скорость пропускания подвижной фазы, температура, а также природа растворителя, ионная сила и заряд противоиона. В данной работе для упаковки были использованы две подвижные фазы, имеющие разный заряд противоиона и ионную силу: 100 мМ NaOH и 15 мМ Na_2CO_3 . Данные растворы также использовали для получения суспензии сорбента (20 мл раствора на 1 г сорбента). Концентрацию растворов выбирали таким образом, чтобы она превышала концентрацию используемых элюентов и позволяла формировать наиболее устойчивую суспензию. Введение суспензии в колонку, упаковку и уплотнение сорбента проводили при давлении 400 бар.

Было проведено сравнение эффективности хроматографических колонок, полученных при использовании карбоната и гидроксида натрия в качестве подвижных фаз и растворителей для суспензии (табл. 6, 7). Сравнение проводили

на примере сорбентов с разветвленной структурой ионообменного слоя и концевыми триметиламмониевыми (ТМАГ) или диметилэтанолламмониевыми (ДМЭАГ) ФГ (табл. 2).

Таблица 6. Хроматографические характеристики сорбентов Б-ТМА при использовании различных подвижных фаз для упаковки колонок

Сорбент	Б-ТМА Элюент 5 мМ КОН				Б-ТМА Элюент 25 мМ КОН			
	Подвижная фаза: Na ₂ CO ₃		Подвижная фаза: NaOH		Подвижная фаза: Na ₂ CO ₃		Подвижная фаза: NaOH	
	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As
F ⁻	29000	1,3	47000	1,3	33000	2,4	25000	2,4
Cl ⁻	21000	1,3	27000	1,7	43000	1,9	40000	1,9
NO ₂ ⁻	14000	1,4	11000	2,1	30000	1,8	33000	1,9
Br ⁻	11000	1,5	7000	2,4	30000	1,9	37000	2,1
NO ₃ ⁻	10000	1,3	7000	1,3	42000	1,6	35000	1,8
SO ₄ ²⁻	17000	1,3	26000	1,5	24000	1,8	30000	1,9

Таблица 7. Хроматографические характеристики сорбентов Б-ДМЭА при использовании различных подвижных фаз для упаковки колонок

Сорбент	Б-ДМЭА Элюент 5 мМ КОН				Б-ДМЭА Элюент 10 мМ КОН			
	Подвижная фаза: Na ₂ CO ₃		Подвижная фаза: NaOH		Подвижная фаза: Na ₂ CO ₃		Подвижная фаза: NaOH	
	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As
F ⁻	35000	1,3	16000	1,7	64000	1,7	33000	1,7
Cl ⁻	40000	1,1	18000	1,5	70000	1,5	33000	1,2
NO ₂ ⁻	35000	1,1	18000	1,1	61000	1,5	23000	1,3
Br ⁻	31000	1,3	14000	1,5	52000	1,8	26000	1,2
NO ₃ ⁻	19000	2,0	8000	1,7	48000	1,9	26000	1,1
SO ₄ ²⁻	15000	1,8	6000	1,4	64000	1,4	24000	1,2

Приведенные данные свидетельствуют о том, что для сорбентов с более гидрофобной поверхностью (ТМАГ) по всем анионам не наблюдается значительного изменения эффективностей при переходе от фазы с однозарядными анионами к фазе с двухзарядными. При этом анионообменники с диметилэтанолламмониевыми ФГ, содержащими в структуре один гидрофильный радикал, более чувствительны к смене подвижной фазы. В случае более

гидрофильных сорбентов использование карбоната натрия в качестве элюента для упаковки колонок приводит к увеличению эффективности по поляризуемым анионам практически в 2 раза по сравнению с гидроксидом натрия. Поскольку в данной работе основное внимание уделяли получению анионообменников с гидрофильным функциональным слоем, заполнение колонок с использованием карбонатных растворов представлялось более перспективным, поэтому ему было отдано предпочтение.

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Наиболее чувствительным вариантом ионной хроматографии является ИХ с подавлением фоновой электропроводности, предполагающая использование элюентов, которые при подавлении могут быть переведены в форму, обуславливающую наименьший фоновый сигнал. Низкий сигнал фона в свою очередь обеспечивает лучшую чувствительность метода. Традиционно в данном варианте ИХ используют гидроксиды или карбонатные буферные растворы, которые при подавлении превращаются в воду и угольную кислоту, соответственно. При этом гидроксидный элюент обеспечивает лучшую чувствительность определения, а также позволяет работать в градиентном режиме элюирования [14]. Дополнительным преимуществом использования гидроксида в качестве элюента является также возможность автоматической генерации, которая обеспечивается современным хроматографическим оборудованием. Однако, учитывая слабую элюирующую силу гидроксид-иона, гидроксидный элюент лучше всего применять при работе с неподвижными фазами, имеющими гидрофильный функциональный слой, обеспечивающий большее сродство гидратированного гидроксид-иона к гидратированной ФГ. Это обеспечивает увеличение элюирующей силы подвижной фазы и позволяет работать с анионообменниками более высокой емкости. Как было отмечено в работах [26, 75], гидрофилизация сорбентов также способствует увеличению эффективности колонок благодаря снижению доли гидрофобных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей. Поэтому в данной работе разрабатывали подходы к модифицированию матриц, обеспечивающие возможность повышения гидрофильности ионообменного слоя. Гидрофилизацию возможно реализовать за счет введения в структуру сополимера гидрофильных спейсеров, гидрофильных ФГ, либо закрепления на поверхности матрицы разветвленного гидрофильного функционального слоя.

3.1. Сорбенты с гидрофобными фрагментами в структуре

3.1.1. Сорбенты с гидрофобной ФГ

Для оценки перспективности подходов с использованием эпоксидов, предложенных в данной работе, характеристики полученных сорбентов сравнивали со свойствами сорбента-прототипа (табл. 2), полученного при алклировании

аминосополимера МИ (рис. 36). Емкость и рассчитанная гидрофильность [126] данного сорбента представлены в таблице 8.

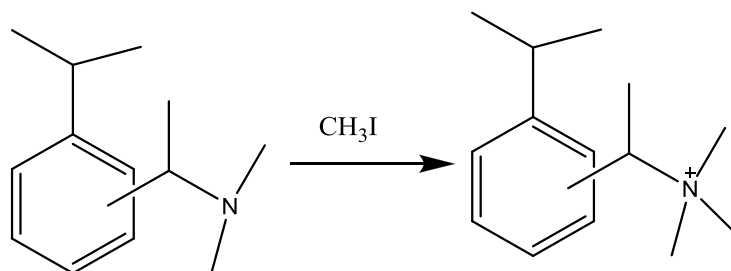


Рис. 36. Предполагаемая схема синтеза гидрофобного сорбента - прототипа.

Таблица 8. Характеристики сорбента-прототипа

Log P	Емкость, ммоль/г
-2,06*	0,090±0,009**

* Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1, исходя из предполагаемой структуры функциональной группы.

**Погрешность определения методом ионной хроматографии(n=3, P=0,95)

Факторы удерживания анионов на сорбенте-прототипе, полученные при использовании в качестве элюента 5 мМ КОН (табл. 9), демонстрируют, что для гидрофобного сорбента-прототипа разделение смеси восьми анионов возможно менее чем за 20 минут, а при увеличении концентрации подвижной фазы длительность анализа сокращается до 16 мин (рис. 37). Однако при этом наблюдается сильное сродство поляризуемых анионов к поверхности сорбента, и однозарядный поляризуемый нитрат-ион элюируется после многозарядных анионов при использовании как разбавленного (5 мМ КОН), так и более концентрированного (20 мМ КОН) элюента. Помимо этого наблюдается довольно значительное размывание пиков поляризуемых бромида и нитрата, и коэффициенты асимметрии для них лежат в диапазоне 2,1-2,5 (табл.9). Причинами значительного размывания пиков поляризуемых анионов и низкой эффективности колонки как по поляризуемым анионам (не более 15000 тт/м для нитрат-иона), так и по неполяризуемым анионам (не более 20000 тт/м для фосфат-иона) могут быть значительные неионообменные взаимодействия, обусловленные высокой гидрофобностью ФГ и их близким расположением к ароматическим кольцам матрицы (табл.9).

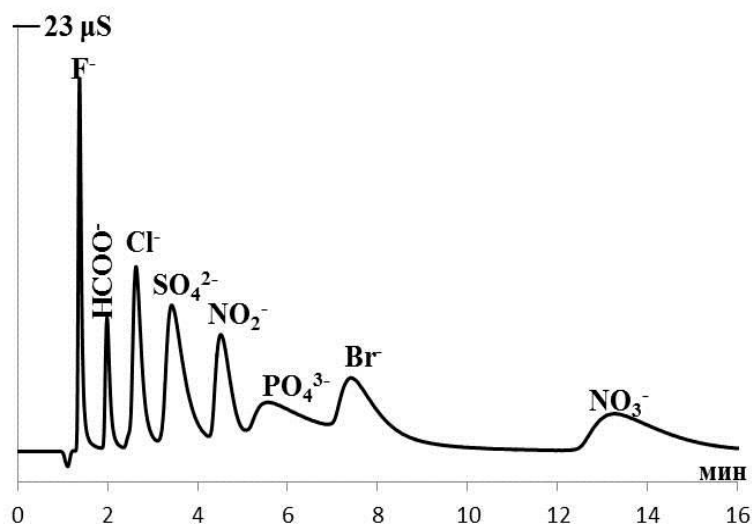


Рис. 37. Хроматограмма смеси неорганических анионов на сорбенте-прототипе. Элюент: 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 9. Хроматографические характеристики сорбента-прототипа

Характеристика		F ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
N, гг/м	20 мМ КОН	39000	39000	19000	19000	10000	10000	8000	4000
	5 мМ КОН	33000	40000	37000	21000	14000	15000	23000	20000
k'	20 мМ КОН*	0,2	0,5	1,0	2,5	4,8	9,2	1,8	3,3
	5 мМ КОН**	0,7	1,3	1,9	3,0	4,6	7,3	6,3	16,7
As	20 мМ КОН	2,0	1,8	1,4	1,6	2,4	2,5	1,9	1,9
	5 мМ КОН	2,1	1,9	1,5	2,0	2,1	2,1	1,3	4,1

* $t_m = 1,3$ мин; ** $t_m = 1,1$ мин.

Из анализа литературных данных следует, что для снижения неионообменных взаимодействий анионов с матрицей, улучшения эффективности колонок, а также снижения относительного удерживания поляризуемых анионов следует пространственно удалять ФГ от поверхности матрицы и повышать общую гидрофильность сорбента. Это было реализовано на примере хлорацелированных сорбентов.

3.1.2. Сорбенты с гидрофобными спейсерами

Метод хлорацелирования был выбран с целью сочетания в одном подходе к синтезу пространственного удаления ФГ и повышения ее гидрофильности. В качестве ацилирующих агентов использовали 4-хлоробутирил- и 5-хлоровалероил-хлорид, а для введения в структуру аминогрупп использовали метил- и диметиламин (рис. 34). Кватернизация полученных аминогрупп МИ или ЭХГ позволила в результате получить четвертичные аммониевые группы с 0 и 2 гидрофильными заместителями у атома азота (рис. 38). Следует отметить, что в процессе эксплуатации сорбентов, модифицированных ЭХГ, в щелочной среде в результате гидролиза происходит замещение концевых атомов хлора на гидроксо-группы.

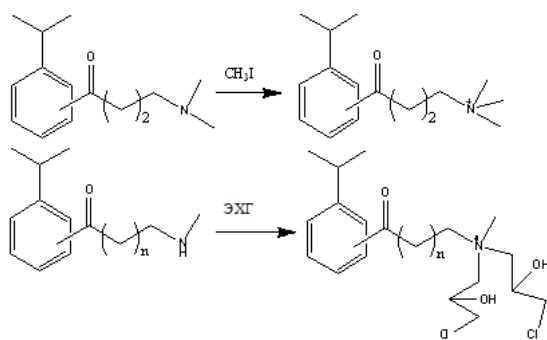


Рис. 38. Предполагаемая схема синтеза хлорацелированных анионообменников. $n = 2, 3$.

Таблица 10. Характеристики анионообменников, полученных методом хлорацелирования

Название сорбента	Предполагаемая структура сорбента	Емкость, моль/г	LogP	N, гт/м***		Максимальное число разделяемых анионов
				NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
ХБХ-ДМА-МИ		0,07±0,007*	-2,36**	1800	6800	5
ХБХ-МА-ЭХГ		0,04±0,004	-6,40	4800	32000	7
ХВХ-МА-ЭХГ		0,05±0,005	-5,91	6000	43000	6

* Погрешность определения методом ионной хроматографии ($n=3, P=0,95$).

** Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1, исходя из предполагаемой структуры функциональной группы.

***при использовании оптимальных с точки зрения эффективности элюентов.

Для хлорацелированных сорбентов изучали изменение селективности фаз при варьировании длины спейсера и гидрофильности ФГ. Для этого были построены графики зависимостей логарифмов коэффициентов селективности однозарядных анионов относительно хлорида для сорбентов ХВХ-МА-ЭХГ и ХВХ-МА-ЭХГ, содержащих спейсеры с пятью и четырьмя атомами углерода соответственно, относительно сорбента ХВХ-МА-ЭХГ со спейсером наименьшей длины (рис. 39а). Аналогичные зависимости были построены для анионообменников ХВХ-ДМА-МИ и ХВХ-МА-ЭХГ с различной гидрофильностью ФГ относительно наиболее гидрофобного сорбента ХВХ-ДМА-МИ (рис. 39б).

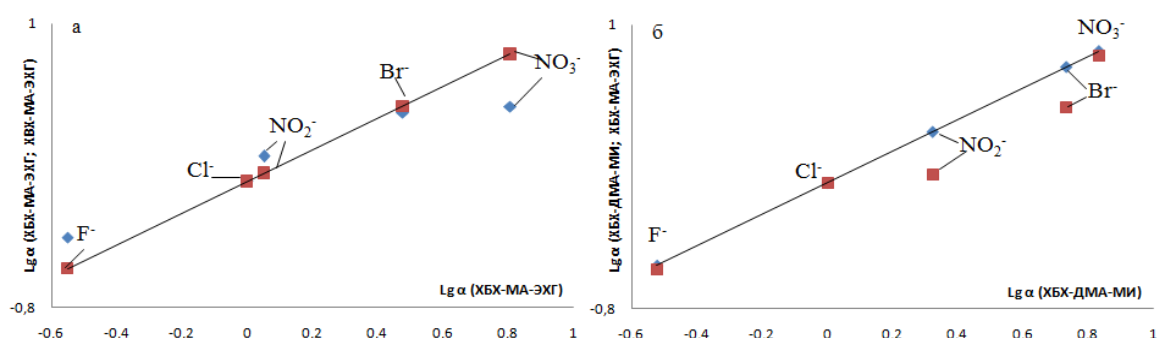


Рис. 39. $\lg \alpha (A/Cl)$ для сорбентов (а) – ХВХ-МА-ЭХГ ■, ХВХ-МА-ЭХГ ◆ от $\lg \alpha (A/Cl)$ ХВХ-МА-ЭХГ. $\lg \alpha (A/Cl)$ для сорбентов (б) – ХВХ-ДМА-МИ ◆, ХВХ-МА-ЭХГ ■ от $\lg \alpha (A/Cl)$ ХВХ-ДМА-МИ. Элюент: 1,7 мМ $NaHCO_3$ +1,8 мМ Na_2CO_3 .

При увеличении длины спейсера от 4 до 5 атомов углерода (рис. 39а) наблюдается увеличение удерживания сильногидратируемого фторид-иона, а также слабополяризуемого нитрит-иона. Для самого поляризуемого нитрат-иона в этом случае происходит наиболее заметное снижение относительного удерживания, что может быть обусловлено снижением неионообменных π - π взаимодействий анионов с матрицей при удалении ФГ от поверхности сорбента. Изменение гидрофильности ФГ приводит к уменьшению коэффициентов селективности для нитрит- и бромид-ионов (рис. 39б), что может свидетельствовать об уменьшении вклада гидрофобных взаимодействий в их удерживание. Таким образом, с ростом гидрофильности ФГ и длины спейсера наблюдается ухудшение селективности по однозарядным анионам. Однако в данном случае повышение гидрофильности ФГ не оказывает влияния на удерживание сильно-поляризуемого нитрата, для которого неионообменные взаимодействия с матрицей выражены сильнее, чем в случае нитрита и бромид.

Следует отметить, что согласно работе [122] при использовании в реакциях хлорацелирования в качестве катализатора хлорида алюминия возможно образование дополнительных шивок в структуре сорбента, которые негативно влияют на его селективность, что помимо влияния неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей может являться причиной ухудшения селективности полученных хлорацелированных фаз. Хроматограммы, полученные на хлорацелированных сорбентах при использовании различных элюентов, представлены на рис. 40.

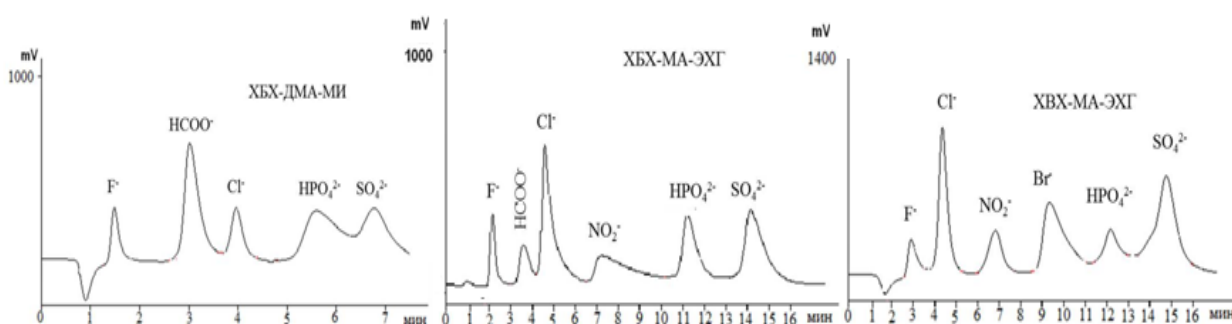


Рис. 40. Хроматограммы смесей анионов. Сорбент: ХБХ-ДМА-МИ. Элюент: 4 мМ Na_2CO_3 + 4 мМ NaHCO_3 . Сорбент: ХБХ-МА-ЭХГ. Элюент: 0,5 мМ Na_2CO_3 + 0,5 мМ NaHCO_3 . Скорость потока: 0,9 мл/мин. Сорбент: ХБХ-МА-ЭХГ. Элюент: 1,8 мМ Na_2CO_3 +1,7мМ NaHCO_3 . Скорость потока: 0,5мл/мин.

Гидрофильность хлорацелированных фаз ХБХ-МА-ЭХГ и ХВХ-МА-ЭХГ выше, чем сорбента-прототипа, но, тем не менее, подход, включающий хлорацелирование, не позволяет достичь для них лучшей эффективности по поляризуемым анионам. Для хлорацелированных фаз эффективность по поляризуемым анионам в 3-7 раз ниже, чем по неполяризуемым (6000 тт/м и 43000 тт/м для нитрата и фосфата, соответственно), в то время как для сорбента-прототипа эффективности по поляризуемым и неполяризуемым анионам сопоставимы (15000 тт/м и 23000 тт/м для нитрата и фосфата, соответственно). Также следует отметить, что как с ростом длины спейсера, так и при увеличении гидрофильности ФГ наблюдается увеличение эффективности хлорацелированных фаз как по поляризуемым, так и по неполяризуемым анионам, причем рост эффективности по неполяризуемым анионам происходит более заметно, чем по поляризуемым (табл. 10). При этом изменение длины спейсера оказывает большее влияние на эффективность, чем гидрофилизация ФГ. Сорбент ХВХ-МА-ЭХГ, содержащий в спейсере 5 атомов углерода, характеризуется меньшим

коэффициентом липофильности (-5,91), чем анионообменник ХБХ-МА-ЭХГ с четырьмя атомами углерода в спейсере и аналогичной ФГ (-6,4), но при этом демонстрирует лучшую эффективность, а также форму пика для всех анионов (табл. 10, рис. 40).

Возможными причинами низкой эффективности хлорацелированных сорбентов по поляризуемым анионам может являться недостаточное экранирование матрицы при данном способе модифицирования, что обуславливает сильное влияние неионообменных взаимодействий, а также разрушение матрицы при хлорацелировании, что отмечено в работе [122], или формирование в структуре сорбента дополнительных сшивок [106].

Метод хлорацелирования позволяет осуществлять одновременное пространственное удаление ФГ и её гидрофилизацию, но такой способ не позволяет в достаточной мере снизить неионообменные взаимодействия анионов с матрицей. Более перспективными для решения данной проблемы представляются варианты модифицирования, позволяющие обеспечить помимо пространственного удаления ФГ большую гидрофилизацию поверхности анионообменника, в частности, за счет использования гидрофильных спейсеров. Также перспективным способом снижения влияния матрицы на удерживания анионов и повышения эффективности является экранирование ее поверхности, что может быть реализовано за счет формирования разветвленной структуры ионообменного слоя.

3.2. Олигомерные анионообменники

3.2.1. Синтез и структура олигомерных сорбентов

В работах [75 - 77] было продемонстрировано использование ЭХГ в качестве алкилирующего агента для вторичных и третичных аминогрупп. При введении таких гидрофильных заместителей в структуру ФГ отмечено повышение селективности и эффективности по сравнению с вариантом использования галоген- и дигалоген-алканов для алкилирования. С учетом наличия концевой атома хлора в структуре, заместители, полученные при алкилировании аминогруппы ЭХГ, могут быть далее модифицированы аминами и, таким образом, могут выступать в качестве спейсеров для наращивания разветвленного функционального слоя с несколькими ионообменными центрами. Дополнительным преимуществом является повышенная гидрофильность получаемого таким образом ионообменного слоя благодаря наличию нескольких гидроксогрупп, образующихся при раскрытии эпиксидных колец, а также удаленность ионообменных центров от поверхности матрицы и экранирование ее поверхности удлиненными конформационно-подвижными цепочками функционального слоя. С использованием данного подхода предполагалось создание олигомерного сорбента с гидрофильным разветвленным ионообменным слоем. Схема синтеза сорбента представлена на рис. 41.

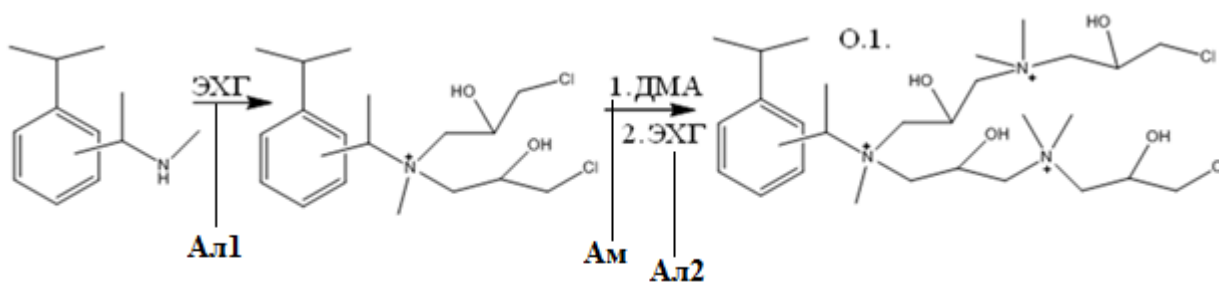


Рис. 41. Схема синтеза олигомерных анионообменников.

Синтез включает получение аминсополимера со вторичными аминогруппами на поверхности, алкилирование аминогрупп ЭХГ, аминирование диметиламином по концевому атому галогена, а также итоговую кватернизацию концевых третичных аминогрупп ЭХГ. Как и в случае хлорацелированных сорбентов с гидрофильными ФГ, при использовании олигомерных сорбентов со щелочными элюентами концевой атом хлора в ФГ гидролизует до гидроксогруппы.

Первоначально методики ацилирования, восстановительного аминирования и алкилирования были взяты из работы [75], однако при этом ионообменная емкость получаемого сорбента оказывается довольно высока (табл. 16, сорбент О1.1.), поскольку формирующийся таким образом разветвленный функциональный слой содержит большое число четвертичных атомов азота. Высокая ионообменная емкость полученного сорбента затрудняет его использование в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности из-за необходимости применения концентрированных элюентов для разделения анионов за приемлемое время [104]. Поэтому исходные количества реагентов и условия проведения синтеза были оптимизированы и получены анионообменники с приемлемой для ионной хроматографии емкостью в диапазоне 0,02 - 0,08 ммоль/г (табл. 11, сорбент О.1.2.). Условия синтеза анионообменников и значения ионообменных емкостей приведены в табл. 11.

Таблица 11. Условия синтеза и ионообменные емкости олигомерных сорбентов

Сорбент	Восстановительное аминирование гидрохлоридом метиламина	Алкилирование 1 ЭХГ (Ал1)	Аминирование ДМА (Ам)	Алкилирование 2 ЭХГ (Ал2)	Емкость, ммоль/г	Log P
О.1.1.	0,02* 50 ⁰ С, 16 ч	0,01 50 ⁰ С, 3ч	0,55 50 ⁰ С, 16ч	0,0054 50 ⁰ С, 1,5ч	0,24±0,09**	-13,62***
О.1.2.	0,006 50 ⁰ С, 16 ч	0,0025 50 ⁰ С, 1ч	0,014 50 ⁰ С, 16ч	0,0016 40 ⁰ С, 0,5ч	0,067±0,007	

*Количество реагента на 1 г проацелированной матрицы, моль.

**Погрешность определения методом ионной хроматографии (n=3, P=0,95).

*** Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1, исходя из предполагаемой структуры функциональной группы.

Однако стоит отметить, что использование предложенного подхода, ввиду неполного прохождения стадий алкилирования или аминирования, может приводить к формированию различных структур (рис. 42).

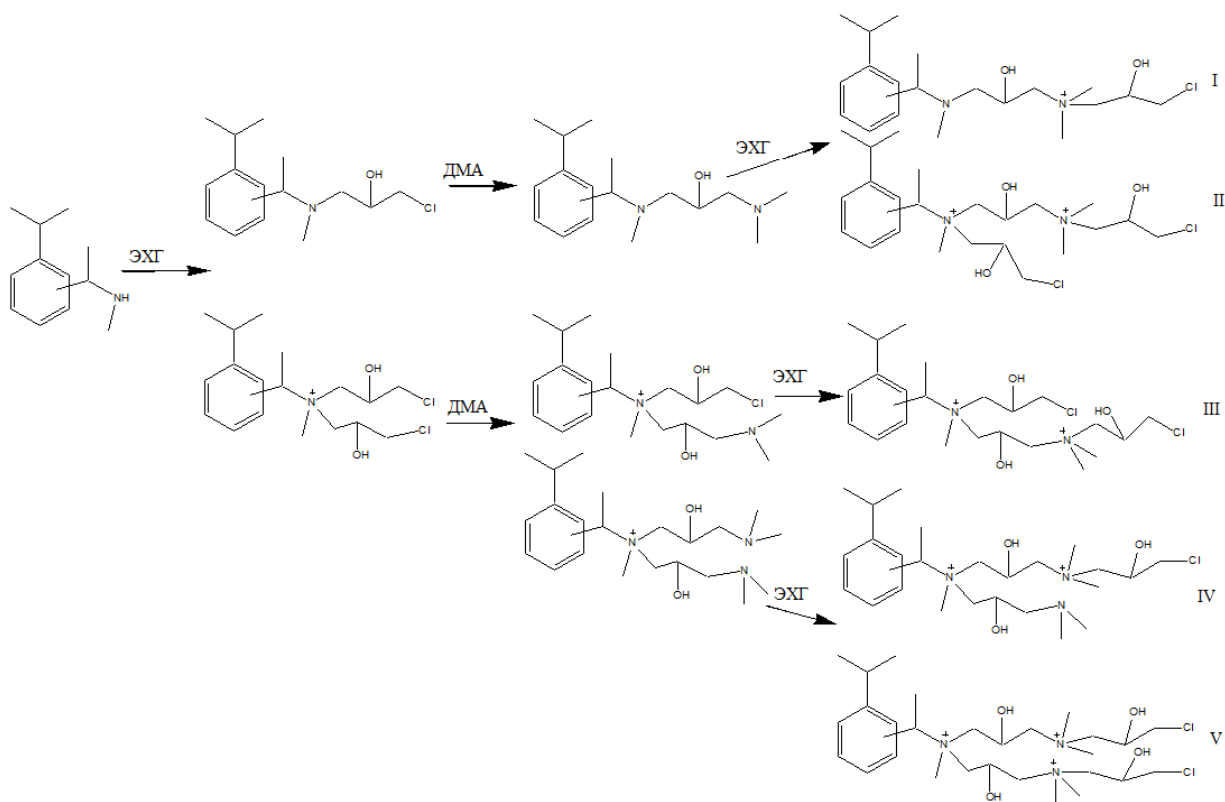


Рис. 42. Возможные варианты структур ФГ при формировании олигомерных анионообменников.

В частности, после проведения первой стадии алкилирования вторичных аминогрупп может происходить формирование как третичных, так и четвертичных ФГ. Присутствие четвертичных аммониевых центров в структуре подтверждается наличием ионообменной емкости ($0,023 \pm 0,002$ ммоль/г, $n=3$, $P=0,95$) у продукта стадии Ал1 (рис. 43). Данный сорбент демонстрирует слабое удерживание однозарядных анионов при использовании в качестве подвижной фазы 3 мМ КОН (рис. 44).

Для оценки возможности протекания дальнейшего аминирования по концевым атомам хлора, для одной партии аминированного образца провели стадии Ал1, Ал2, а для другой партии – стадии Ал1, Ам, Ал2 (табл. 11). В первом случае, емкость дважды проалкилированного исходного аминсополимера составила $0,025 \pm 0,002$ ммоль/г ($n=3$, $P=0,95$), что в пределах погрешности совпадает с емкостью продукта, полученного после проведения Ал1 и свидетельствует о том, что дополнительных четвертичных атомов азота в структуре не образуется. Во втором случае емкость конечного продукта возросла в 3 раза по сравнению с промежуточным продуктом стадии Ал1, что свидетельствует

о протекании реакции аминирования и, вероятно, введении в структуру ФГ двух дополнительных четвертичных атомов азота (структура V на рис. 42, табл. 11).

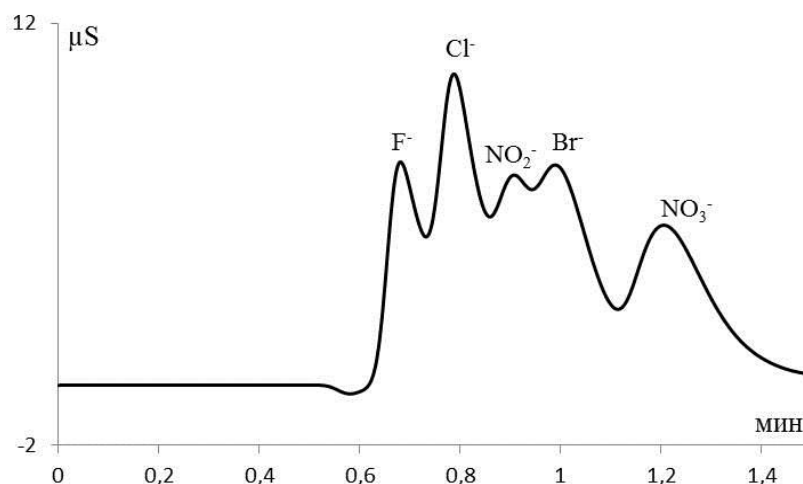


Рис. 43. Хроматограмма смеси однозарядных анионов для продукта стадии Ал1. Элюент: 3 мМ КОН. Скорость потока: 1,0 мл/мин.

Сорбенты О.1.1. и О.1.2. получены в результате однократного последовательного модифицирования аминосополимера ЭХГ и ДМА, а затем кватернизации концевой аминогруппы ЭХГ. В результате дальнейшего модифицирования сорбентов О.1.1. и О.1.2. с помощью повторения стадий аминирования ДМА и алкилирования ЭХГ были получены сорбенты О.2.1. и О.2.2. соответственно (рис. 44).

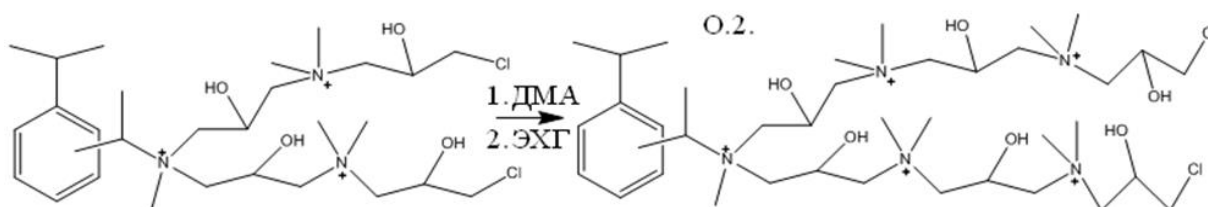


Рис. 44. Схема синтеза олигомерных сорбентов О.2.

Предполагалось, что они будут иметь более гидрофильный разветвленный ионообменный слой с большим количеством ионообменных центров и большую емкость по сравнению с сорбентами О.1.1. и О.1.2, поскольку в спейсере при этом появляются дополнительные четвертичные атомы азота. Но, емкости полученных анионообменников О.2.1. и О.2.2. составили $0,22 \pm 0,09$ ммоль/г и $0,071 \pm 0,006$ ммоль/г ($n=3$, $P=0,95$), соответственно, и совпадали в пределах погрешностей с емкостями сорбентов О.1.1. и О.1.2. Можно предположить, что из-за стерических препятствий и малой реакционной способности соединений, используемых на

стадии аминирования, дальнейшего наращивания функционального слоя и удлинения спейсеров при переходе от сорбентов структуры О.1. к О.2. не происходит, и все сорбенты имеют структуру О.1. Данное предположение также подтверждают нормализованные хроматограммы сорбентов О.1.1. и О.2.1. (рис. 45), которые являются практически идентичными. Аналогичная ситуация наблюдается и для пары сорбентов О.1.2. и О.2.2.

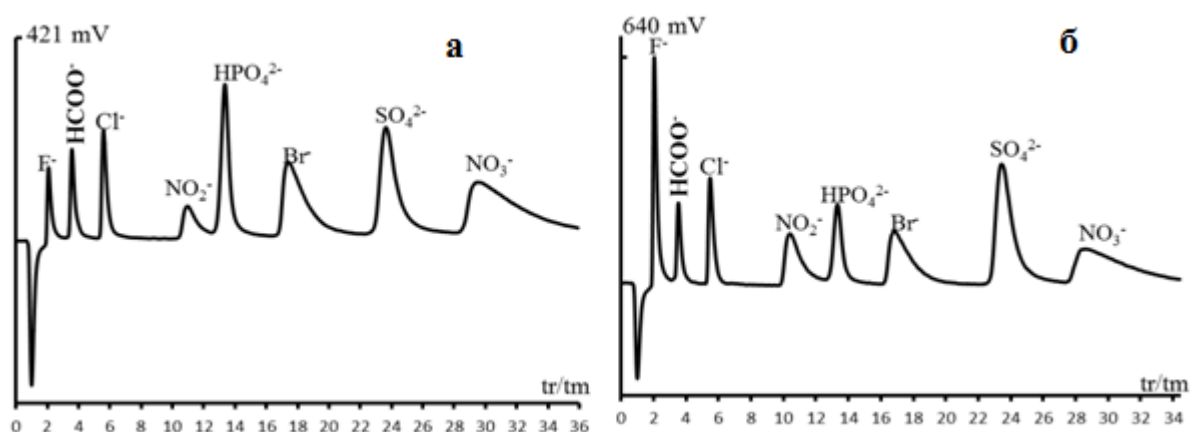


Рис. 45. Нормализованные хроматограммы смесей анионов. (а) – Сорбент О.1.1. Элюент: 17 мМ NaHCO₃. (б) – Сорбент О.2.1. Элюент: 15 мМ NaHCO₃.

3.2.2. Изучение хроматографических свойств олигомерных сорбентов

Хроматографические свойства всех синтезированных анионообменников изучали в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности при использовании в качестве подвижных фаз как гидроксида калия, так и менее гидрофильных карбонатных и гидрокарбонатных элюентов.

При работе с карбонатными элюентами анионообменник О.1.1., имеющий высокую емкость, характеризуется высокой селективностью и позволяет проводить разделение восьми неорганических анионов (рис. 46). Важным достоинством данного анионообменника является отделение пика фторида от пика ввода пробы, а также возможность разделения фторида и формиата, чего не удастся добиться для многих коммерческих сорбентов.

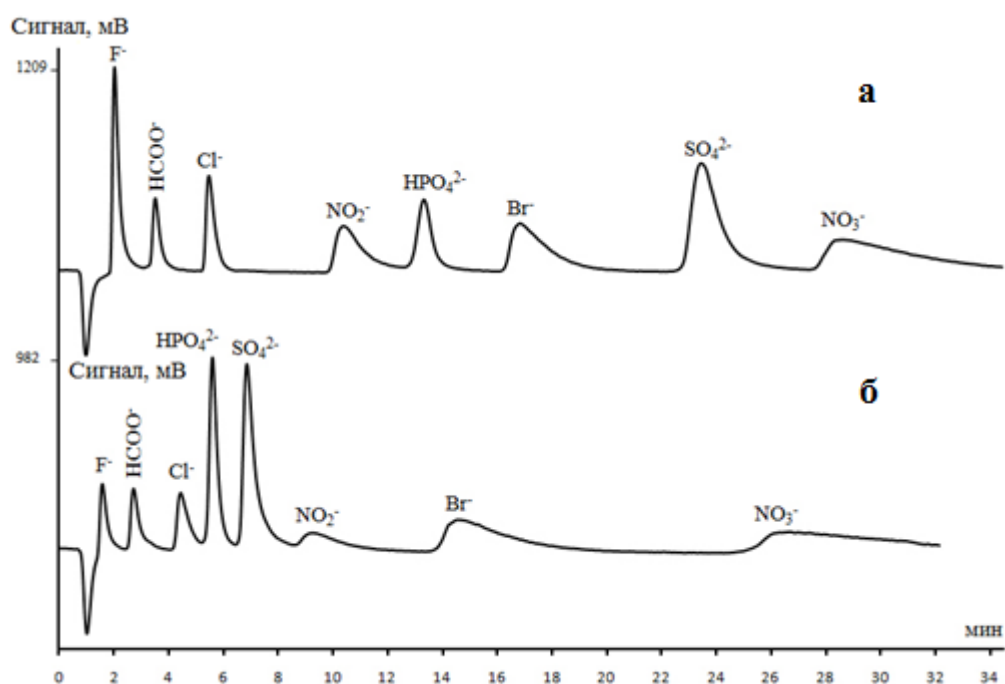


Рис. 46. Хроматограммы смеси неорганических анионов на сорбенте О.1.1. Элюент: (а) – 17 мМ NaHCO₃, (б) – 8 мМ Na₂CO₃. Скорость потока: 1,15 мл/мин.

Следует отметить, что для сорбента О.1.1 при использовании всех изученных элюентов характерно значительное удерживание поляризуемых анионов – бромида, нитрата и слабополяризуемого нитрита, а также сильное размывание их пиков и как следствие – низкие значения эффективности (табл.12).

Таблица 12. Характеристики сорбента О.1.1. при использовании различных элюентов

Анион	Элюент 17 мМ NaHCO ₃			Элюент 8 мМ Na ₂ CO ₃		
	k'	N , тт/м	A_s	k'	N , тт/м	A_s
F ⁻	1,4	3000	3,5	0,5	6000	3,2
HCOO ⁻	3,3	7000	2,4	1,6	7000	3,5
Cl ⁻	5,5	13000	2,7	2,5	12000	2,2
NO ₂ ⁻	10,3	6000	3,2	5,8	7000	3,7
Br ⁻	18,1	5000	5,1	9,6	5000	4,5
NO ₃ ⁻	30,9	6000	5,7	17,9	6000	4,6
HPO ₄ ²⁻	13,6	35000	1,4	3,9	62000	1,9
SO ₄ ²⁻	24,2	24000	2,6	4,1	41000	3,3

Как видно из представленных данных (табл. 12), самые высокие значения эффективности на анионообменнике О.1.1. получены для неполяризуемого фосфат-

иона и составили 35000 и 62000 тт/м при использовании в качестве элюентов 17 мМ NaHCO₃ и 8 мМ Na₂CO₃ соответственно, что сопоставимо с эффективностью коммерческих анионообменников. Однако эффективность по поляризуемому нитрат-иону при использовании любого из данных элюентов составила 6000 тт/м, при этом коэффициент асимметрии пика превышает соответствующее значение для фосфат-иона в 2,5 - 4 раза.

Как уже было отмечено, для обеспечения экспрессного разделения высокая ионообменная емкость сорбента О.1.1. требует использования подвижных фаз высокой концентрации, однако диапазон концентраций элюентов, используемых в ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием, ограничен возможностями мембранного подавления фонового сигнала элюента. Для повышения экспрессности разделения и обеспечения возможности использования более разбавленных элюентов был синтезирован сорбент О.1.2. (О.2.2.) аналогичной структуры с меньшей ёмкостью.

В изократическом режиме на сорбенте О.1.2. возможно разделение шести анионов за 18 минут при использовании карбонатного элюента и менее чем за 5 минут при использовании гидроксида калия (рис. 48). В случае использования гидроксидного элюента наблюдается низкая селективность для пары сульфат/нитрат, а также невозможно разделение пиков фторида и формиата.

В отличие от анионообменника О.1.1., на сорбенте О.1.2., имеющем меньшую емкость, при использовании всех элюентов не наблюдается аномального удерживания поляризуемых анионов, и значительно улучшается симметрия пиков как поляризуемых, так и неполяризуемых анионов (табл. 13). Также при переходе к сорбенту с меньшей емкостью наблюдается увеличение эффективности по поляризуемым и неполяризуемым анионам и улучшение формы пиков. Приведенные данные согласуются с аналогичной тенденцией улучшения хроматографических характеристик сорбента по поляризуемым анионам при снижении ионообменной емкости, отмеченной в работе [75].

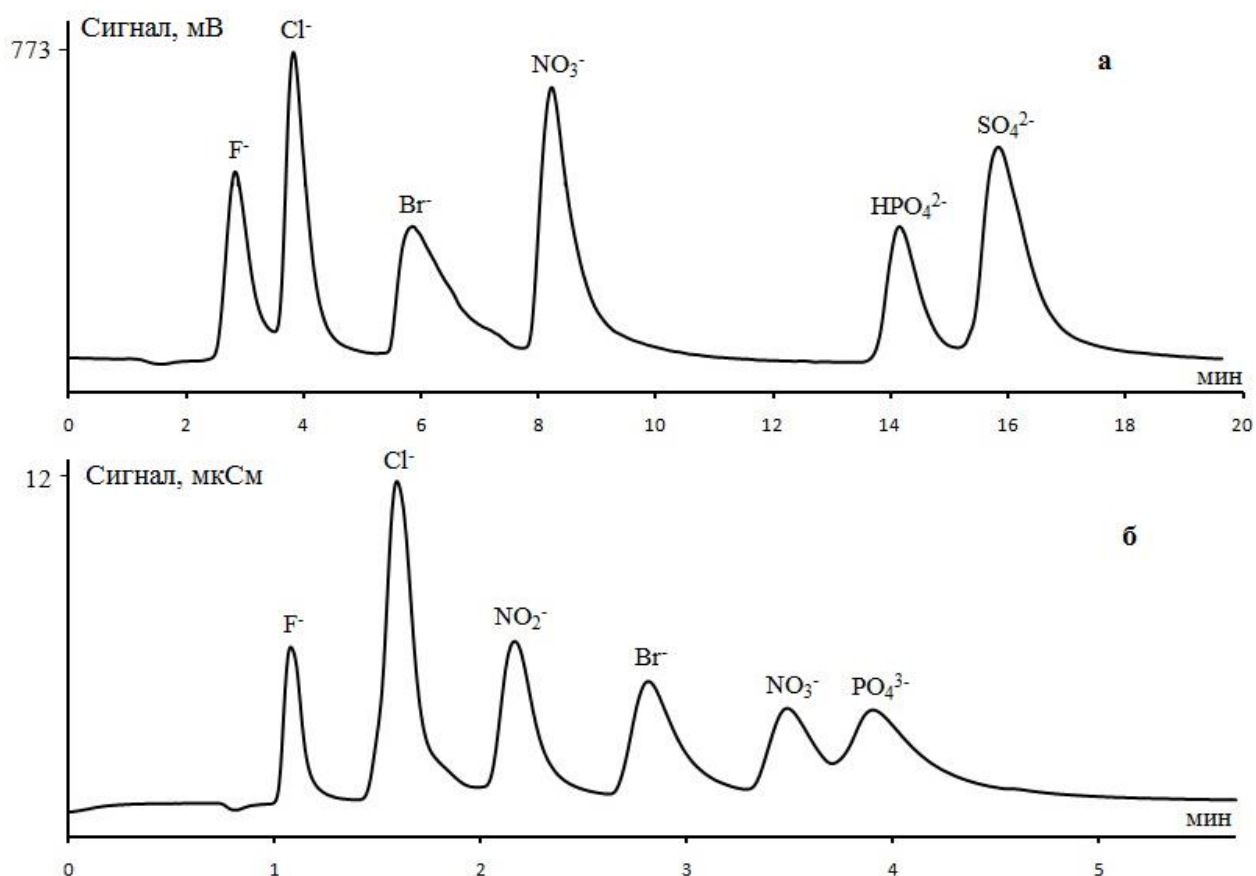


Рис. 47. Хроматограммы смесей неорганических анионов в изократическом режиме элюирования на сорбенте О.1.2. (а) – элюент: 0,5 мМ Na₂CO₃. Скорость потока: 0,7 мл/мин. (б) – элюент: 7 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

С целью оценки перспективности предложенного подхода к пространственному удалению ФГ от матрицы с помощью ЭХГ в качестве спейсера, полученные результаты сравнивали с характеристиками сорбента Б, описанного в работе [75] и имеющего структуру, представленную на рис. 48, с ФГ, закрепленной непосредственно на поверхности матрицы. Следует отметить, что ФГ сорбента Б аналогична по строению концевой ФГ сорбента О.1.2., которая удалена от матрицы спейсером, содержащим амино- и гидроксогруппы.

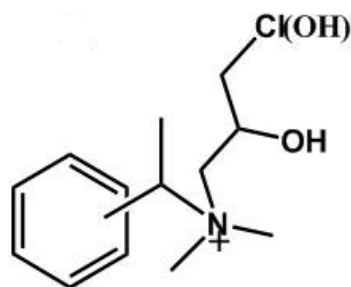


Рис. 48. Предполагаемая структура анионообменника Б [75].

Таблица 13. Хроматографические характеристики сорбентов О.1.2. и Б при использовании различных элюентов

Анион	Сорбент О.1.2. Элюент 7 мМ КОН			Сорбент О.1.2. Элюент 0,5 мМ Na ₂ CO ₃			Сорбент Б [75] Элюент 5 мМ NaHCO ₃		
	N, тт/м	k'	A _s	N, тт/м	k'	A _s	N, тт/м	k'	A _s
F ⁻	17000	0,3	1,2	6000	0,5	1,2	12000	1,2	-
Cl ⁻	19000	1,0	1,6	12000	1,5	1,9	17000	2,9	-
NO ₂ ⁻	22000	1,7	1,9	7000	2,5	2,5	15000	4,9	1,9
Br ⁻	16000	2,4	2,2	5000	2,8	4,5	10000	7,1	2,3
NO ₃ ⁻	15000	3,1	2,5	18000	4,4	2,6	8000	11,7	2,4
PO ₄ ³⁻ (HPO ₄ ²⁻)	39000	3,7	2,4	68000	7,9	2,2	35000	15,9	1,1
SO ₄ ²⁻	31000	3,2	1,7	41000	9,0	2,6	25000	21,7	0,9

В табл. 14 приведены данные по эффективности, симметрии и удерживанию анионов для сорбентов О.1.2. и Б. На гидроксидном элюенте анионообменник О.1.2. демонстрирует лучшую эффективность по всем анионам, чем сорбент Б при использовании оптимальной подвижной фазы. В случае использования карбонатного элюента эффективность для поляризуемого нитрат-иона и неполяризуемого фосфат-иона также выше для анионообменника О.1.2., причем для фосфат-иона на данном элюенте достигнута максимальная эффективность, которая составила 68000 тт/м. Улучшение эффективности для О.1.2. по сравнению с Б вероятно связано с тем, что пространственное удаление ФГ в сочетании с повышением гидрофильности поверхности сорбента приводят к снижению неионообменных взаимодействий анионов с матрицей. Важно также отметить, что при близких значениях емкости анионообменников на сорбенте О.1.2. возможно более экспрессное разделение смеси шести неорганических анионов (менее чем за 18 мин) при использовании карбонатного элюента, тогда как для разделения смеси анионов такого же состава при использовании оптимального элюента на сорбенте Б необходимо не менее 34 мин.

Дальнейшее повышение экспрессности анализа возможно при переходе в градиентный режим элюирования при использовании в качестве элюента гидроксида калия. В этом случае на сорбенте О.1.2. с меньшей емкостью разделение шести анионов возможно всего лишь за 5 мин. При этом, как и в случае

изократического элюирования, наблюдается низкая селективность пары нитрат/сульфат (рис. 49).

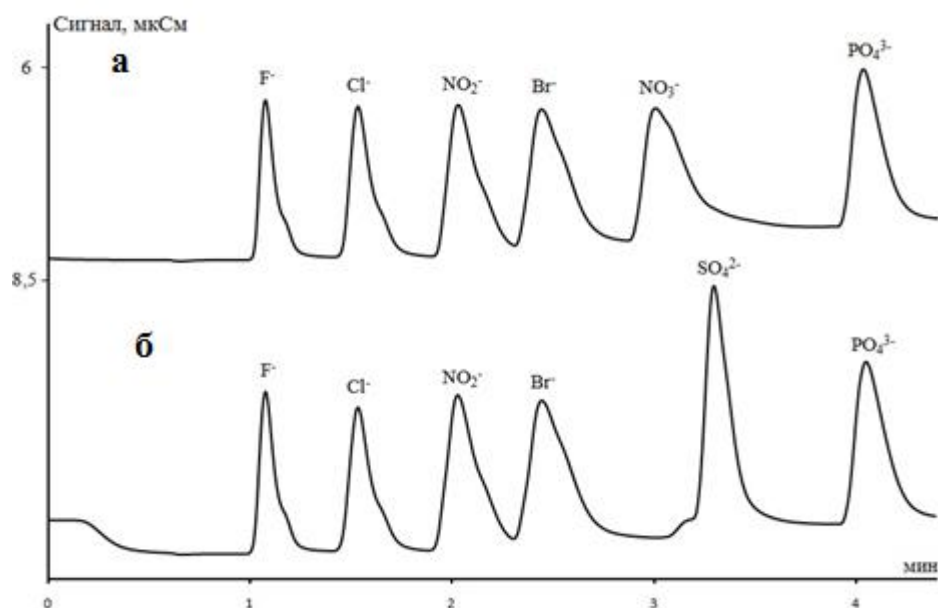


Рис. 49. Хроматограммы смесей неорганических анионов в градиентном режиме элюирования на сорбенте О.1.2. Элюент: 0-5 мин – 5 мМ КОН; 5-7 мин – 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таким образом, предложенный подход с использованием ЭХГ позволяет получать олигомерные анионообменники различной емкости с разветвленной структурой функционального слоя, содержащие один гидрофильный радикал в структуре функциональной группы, удаленной от матрицы гидрофильным спейсером. Показано, что удлинение спейсера предложенным способом возможно только до двух атомов азота в цепи, а дальнейшее наращивание ионообменного слоя по представленной схеме синтеза невозможно из-за большой конформационной подвижности спейсера. Однако для сорбентов, синтезированных с использованием данного подхода, несмотря на высокую гидрофильность и разветвленность функционального слоя наблюдается невысокая эффективность по поляризуемым анионам (не более 18000 тт/м для нитрат-иона), что предположительно может быть связано с неоднородностью ионообменного слоя на поверхности зерна сорбента, в связи с возможностью образования различных структур ФГ (рис. 42), и, как следствие, с недостаточным экранированием ароматической основы.

Следует отметить, что улучшение хроматографических свойств олигомерных анионообменников по сравнению с аналогичными сорбентами, не

имеющими гидрофильного спейсера, свидетельствует о перспективности разработки новых подходов к синтезу, обеспечивающих одновременное пространственное удаление ФГ от матрицы и повышение гидрофильности сорбента, а также возможность экранирования матрицы за счет разветвленности получаемого ионообменного слоя. Однако предложенный способ с использованием ЭХГ имеет рядом недостатков, главным из которых является длительность синтеза и большое число стадий, что негативно сказывается на воспроизводимости ионообменной емкости сорбента. Другим недостатком данного подхода к модифицированию является неравномерность формирующегося функционального слоя. Поэтому дальнейшей задачей был поиск альтернативных более экспрессных и воспроизводимых вариантов модифицирования, в частности, выбор других эпоксисоединений, способных выступать в роли гидрофильных спейсеров для пространственного удаления ФГ.

3.3. Сорбенты, полученные путем одновременного введения ФГ и гидрофильного спейсера

Одним из удобных способов повышения экспрессности синтеза является подход, подразумевающий одновременное введение спейсера и ФГ посредством алкилирования исходного аминосополимера реагентами, содержащими в структуре триметиламмониевые группы (ГТМА и ХТМА). Помимо уменьшения числа стадий, использование эпокисоединения (ГТМА), характеризующегося высокой реакционной способностью, обуславливает лучшую воспроизводимость и экспрессность синтеза.

3.3.1. Синтез и структура анионообменников

На рис. 50 приведена схема получения сорбентов с триметиламмониевой функциональной группой, пространственно-удаленной от матрицы гидрофильным спейсером. Для алкилирования исходного аминосополимера, содержащего вторичные аминогруппы, были использованы два реагента ГТМА и ХТМА (рис. 50).

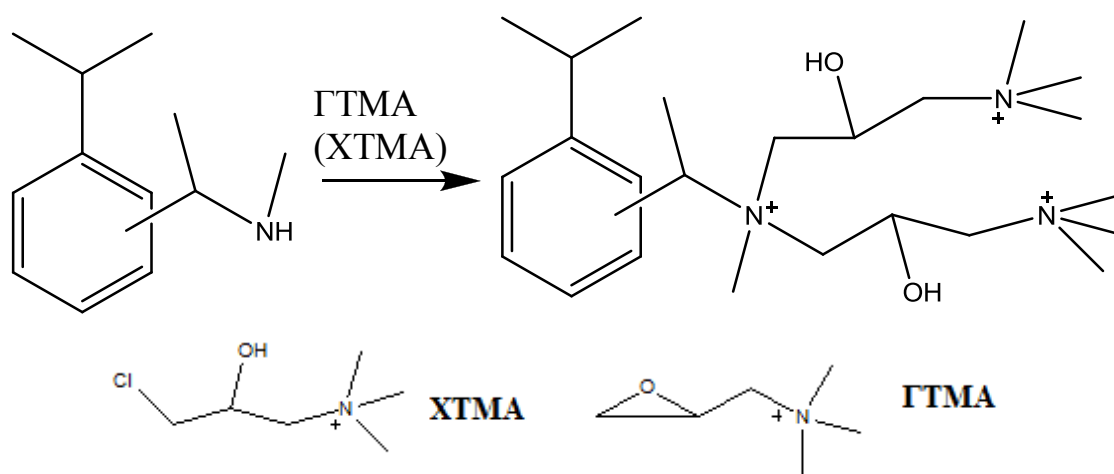


Рис. 50. Схема синтеза анионообменников с триметиламмониевыми группами, пространственно-удаленными от матрицы гидрофильными спейсерами.

Алкилирующий агент ГТМА, имеющий в структуре эпоксидное кольцо, характеризуется высокой реакционной способностью, поэтому в случае его использования, время алкилирования составило 3 часа, а в случае использования ХТМА для получения сопоставимого значения ионообменной ёмкости необходимо было увеличить длительность стадии алкилирования до 12 часов (табл. 15). Таким образом, можно сделать вывод о лучшей экспрессности синтеза при использовании

эпоксидов для функционализации матрицы, а также предположить лучшую воспроизводимость синтеза анионообменников в этом случае.

Таблица 15. Оптимальные условия синтеза и характеристики сорбентов, проалкилированных ГТМА и ХТМА

Сорбент	Алк. агент	Log P	Время, ч	Количество алк. агента, моль	Температура, °С	Емкость, ммоль/г
МА-ГТМА1	ГТМА	-13,02*	3	0,019	50	0,039±0,004**
МА-ГТМА2				0,04		0,09±0,009
МА-ХТМА	ХТМА		12	0,019		0,042±0,005

* Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1, исходя из предполагаемой структуры функциональной группы.

**Погрешность определения методом ионной хроматографии(n=3, P=0,95).

Анионообменники МА-ГТМА и МА-ХТМА имеют коэффициент липофильности (logP) -13,02, что значительно ниже соответствующих значений для гидрофобного сорбента-прототипа и наиболее гидрофильного из хлорацелированных сорбентов (ХБХ-МА-ЭХГ), составляющих -2,06 и -6,4. Это свидетельствует о большей гидрофильности ионообменного слоя в случае сорбентов МА-ГТМА и МА-ХТМА, сопоставимых по гидрофильности с олигомерными сорбентами (LogP -13,62). Также важно отметить, что при увеличении количества алкилирующего агента ГТМА в два раза емкость полученного сорбента пропорционально увеличилась, что позволяет предположить, что в первоначальных условиях модифицируются не все исходные аминогруппы и полученный сорбент может содержать как вторичные, так и третичные аминогруппы. Таким образом, предложенный подход позволяет путем варьирования количества алкилирующего агента обеспечить получение сорбента с требуемой ионообменной емкостью.

3.3.2. Хроматографические свойства анионообменников

Поскольку анионообменники, полученные с использованием ГТМА и ХТМА содержали гидрофобные триметиламмониевые ФГ, для них первоначально было решено использовать более гидрофобный карбонатный элюент (рис. 51а), применяя который, можно разделять шесть неорганических анионов менее чем за 34 минуты (на сорбенте МА-ГТМА1), при этом наблюдается низкая селективность

пар анионов $\text{NO}_2^-/\text{Br}^-$ и $\text{HPO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, а низкая концентрация подвижной фазы обуславливает большое время удерживания двухзарядных анионов. Для улучшения селективности сорбента по однозарядным анионам и увеличения экспрессности анализа в качестве элюента был использован карбонатный буферный раствор состава 0,5 мМ Na_2CO_3 + 0,5 мМ NaHCO_3 . В приведенных условиях возможно разделение семи неорганических анионов менее чем за 25 минут (рис. 51б), при этом не происходит значительного улучшения селективности пар $\text{NO}_2^-/\text{Br}^-$ и $\text{HPO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

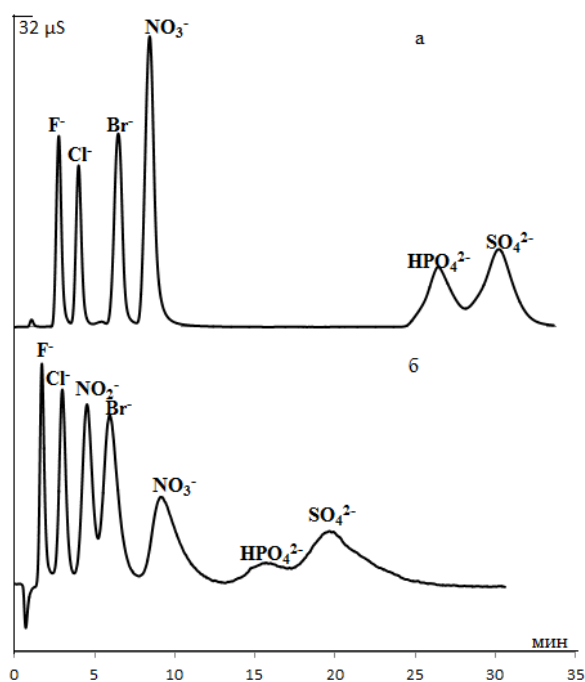


Рис. 51. Хроматограмма смеси неорганических анионов. Сорбент МА-ГТМА1. Элюент: (а) – 0,5 мМ Na_2CO_3 , (б) – 0,5 мМ Na_2CO_3 + 0,5 мМ NaHCO_3 . Скорость потока: 1,0 мл/мин.

Маленькая ионообменная емкость сорбентов МА-ГТМА и МА-ХТМА обуславливала использование очень разбавленных элюентов, что в свою очередь приводило к низкой эффективности колонки, значительному удерживанию двухзарядных анионов, а также сильно выраженному размыванию их пиков. При использовании карбонатного элюента колонка характеризовалась максимальной эффективностью 25000 тт/м по неполяризуемому фосфат-иону, при этом значение эффективности колонки по поляризуемому нитрат-иону сравнимо и составило 19000 тт/м. Также следует отметить, что при переходе от раствора карбоната в качестве элюента к карбонатному буферному раствору, несмотря на улучшение

селективности пары $\text{NO}_2^-/\text{Br}^-$ и экспрессности разделения, наблюдалось ухудшение симметрии пиков бромидов и нитрата от 1,2 до 1,7 и 2,5, соответственно (табл. 16).

Таблица 16. Хроматографические параметры сорбента МА-ГТМА1 при использовании различных элюентов

Анион	Элюент 0,5 мМ Na_2CO_3			Элюент 0,5 мМ $\text{Na}_2\text{CO}_3+0,5$ мМ NaHCO_3		
	k'	$N, \text{тг/м}$	A_s	k'	$N, \text{тг/м}$	A_s
F^-	1,2	6400	1,2	1,3	3600	1,4
Cl^-	2,2	12000	1,2	3,1	5000	1,2
NO_2^-	4,2	14000	1,0	5,2	6300	1,1
Br^-	4,2	15000	1,2	7,2	5500	1,7
NO_3^-	5,8	19000	1,2	11,5	3000	2,5
HPO_4^{2-}	20,4	25000	1,0	20,4	8300	0,7
SO_4^{2-}	23,5	23000	0,95	26,0	6000	1,5

Для улучшения эффективности и варьирования селективности было решено перейти к использованию более гидрофильной подвижной фазы с меньшей элюирующей силой – гидроксиду калия. Первоначально для сравнения с гидрофобным сорбентом-прототипом, также имеющим триметиламмониевые ФГ, полученные анионообменники были протестированы в изократическом режиме элюирования при использовании в качестве подвижной фазы 5 мМ КОН. Гидроксидный элюент такой концентрации оказался недостаточно сильным для того, чтобы в изократическом режиме элюировать многозарядные анионы, такие как сульфат и фосфат, за приемлемое время, поэтому в данных условиях изучали селективность разделения однозарядных анионов (рис. 52).

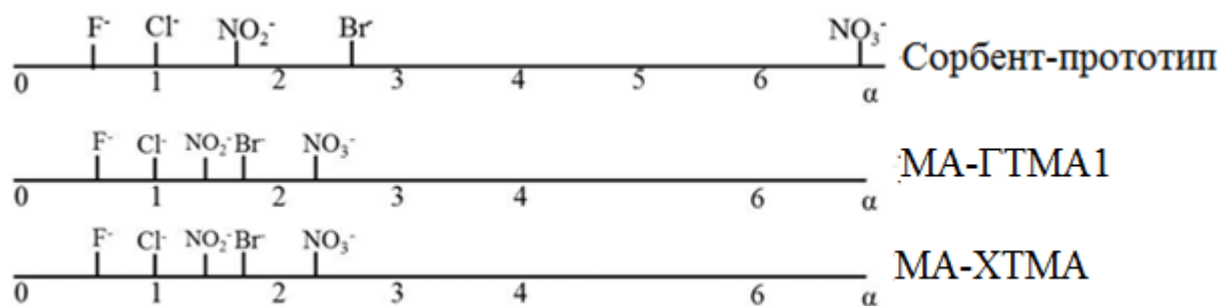


Рис. 52. Шкалы селективности. Элюент: 5 мМ КОН. Сорбент-прототип: $t_r'(\text{Cl}^-)=2,1$ мин, Сорбент МА-ГТМА1: $t_r'(\text{Cl}^-)=2,2$ мин. Сорбент МА-ХТМА: $t_r'(\text{Cl}^-)=2,2$ мин. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

На рис. 52 приведены шкалы селективности для сорбента-прототипа, МА-ХТМА и МА-ГТМА1. Анионообменники МА-ГТМА1 и МА-ХТМА имели близкие значения емкостей и одинаковую структуру, что объясняет идентичную селективность по однозарядным анионам в приведенных условиях. Важно отметить, что несмотря на лучшую селективность, в случае более гидрофобного анионообменника-прототипа наблюдалось большее сродство к поляризуемым анионам, таким как бромид- и нитрат-ионы, чем для анионообменников МА-ГТМА1, МА-ХТМА, что свидетельствует о большем вкладе неионообменных взаимодействий между матрицей и поляризуемыми анионами в удерживание на сорбенте-прототипе. Уменьшение сродства поляризуемых анионов к неподвижной фазе в случае более гидрофильных сорбентов может быть объяснено снижением вклада гидрофобных взаимодействий в удерживание поляризуемых анионов за счет экранирования матрицы разветвленным гидрофильным ионообменным слоем, а также увеличением элюирующей силы гидроксида калия при переходе от сорбента-прототипа к анионообменникам с аналогичными ФГ, удаленными от матрицы гидрофильными спейсерами.

На рис. 53 приведены хроматограммы, полученные в изократическом режиме элюирования для сорбентов МА-ГТМА1 и МА-ГТМА2 при использовании оптимальных с точки зрения экспрессности гидроксидных элюентов. Для фазы МА-ГТМА1 оптимальной подвижной фазой был выбран 5 мМ КОН, а для сорбента МА-ГТМА2, обладающего большей емкостью, для обеспечения лучшей экспрессности разделения был использован 20 мМ КОН. Важно отметить, что для каждого анионообменника при использовании гидроксидного элюента наблюдалась хорошая симметрия пиков поляризуемых анионов (табл. 17), однако также стоит отметить низкую селективность пары нитрит/бромид для сорбента МА-ГТМА1 по сравнению с более гидрофобным сорбентом-прототипом. При этом, с ростом емкости сорбента, модифицированного ГТМА, появляется возможность разделения пиков формиата и хлорида, а также элюирования сульфат-иона в изократическом режиме менее чем за 7 мин, но при этом селективность пары нитрит/бромид осталась низкой, что означает, что она в большей степени зависит от структуры сорбента, а не от его емкости.

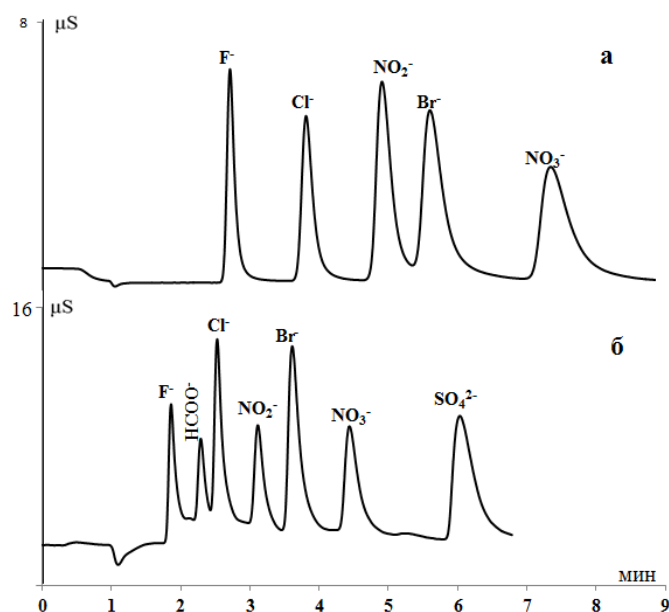


Рис. 53. Хроматограммы смеси неорганических анионов. (а) – сорбент МА-ГТМА1. Элюент: 5 мМ КОН. (б) – сорбент МА-ГТМА2. Элюент: 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Несмотря на худшую по сравнению с сорбентом-прототипом селективность, анионообменники, модифицированные ГТМА и ХТМА, демонстрировали лучшую эффективность как по поляризуемым, так и по неполяризуемым анионам (табл. 17). В случае анионообменника МА-ГТМА2 эффективности по поляризуемому нитрат-иону достигали значения 56000 тт/м, что в 5 раз превышает эффективность сорбента-прототипа по данному аниону, и сравнимо с эффективностью коммерческих анионообменников. Сорбенты МА-ГТМА1 и МА-ХТМА также демонстрировали высокие значения эффективности по всем исследованным анионам (не менее 33000 тт/м). Рост эффективности сорбентов при введении в структуру разветвленного функционального слоя гидрофильных спейсеров, вероятно, обусловлен снижением доли неионообменных (в частности, гидрофобных) взаимодействий с увеличением гидрофильности анионообменника. При использовании гидрофильного элюента для анионообменников МА-ХТМА, МА-ГТМА1 и МА-ГТМА2 коэффициенты асимметрии пиков находились в диапазоне 1,1 - 2,6, что значительно лучше, чем для анионообменника-прототипа, для которого значения коэффициентов асимметрии изменялись от 1,4 до 4,1. Также следует отметить, что для фаз с повышенной гидрофильностью более подходящим является гидрофильный гидроксидный элюент, который позволяет получить более высокую эффективность колонок по сравнению с карбонатным элюентом.

Таблица 17. Хроматографические характеристики сорбентов МА-ГТМА1, МА-ГТМА2 и МА-ХТМА

Сорбент, Элюент		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻
МА-ГТМА1 5 мМ КОН	N, тт/м	57000	45000	54000	43000	33000	-	-
	As	1,7	1,7	1,5	1,8	2,0	-	-
МА-ГТМА2 20 мМ КОН	N, тт/м	43000	64000	58000	54000	56000	42000	23000
	As	1,7	1,9	1,7	2,0	2,0	2,0	2,6
МА-ХТМА 5 мМ КОН	N, тт/м	50000	53000	53000	50000	44000	-	-
	As	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	-	-

Для того, чтобы элюировать многозарядные анионы за приемлемое время, использовали градиентный режим элюирования (рис. 54). В данном режиме при использовании анионообменников МА-ГТМА1 возможно разделение смеси семи неорганических анионов менее чем за 10 мин, а для сорбента МА-ГТМА2 менее чем за 8 мин.

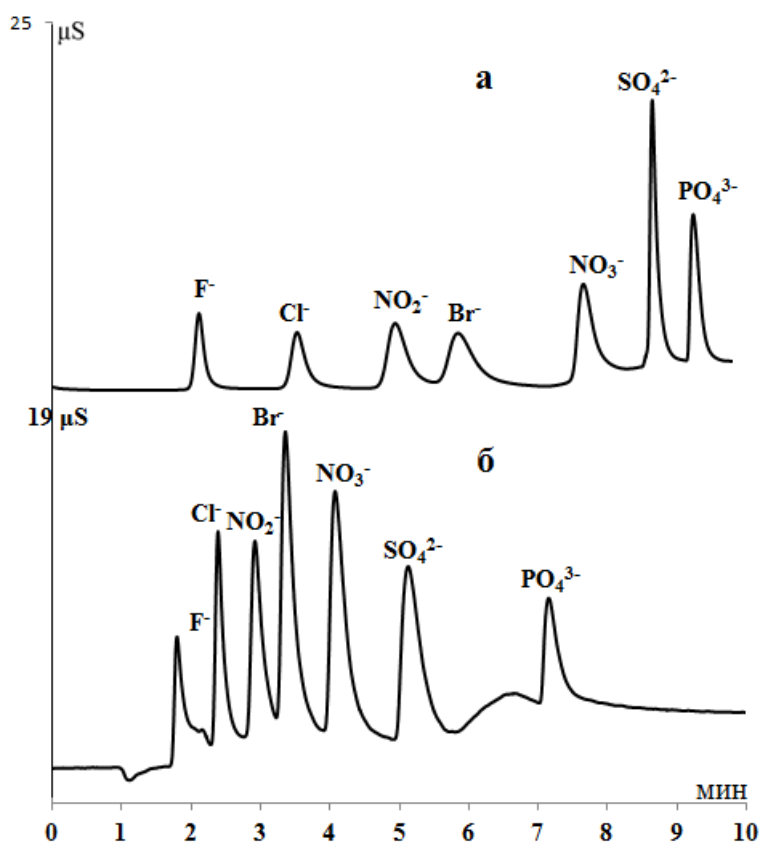


Рис. 54. Хроматограммы смесей неорганических анионов. (а) – Сорбент МА-ГТМА1. Элюент: 0-6 мин – 5,5 мМ КОН; 6,1-10 мин – 40 мМ КОН. (б) – Сорбент МА-ГТМА2. Элюент: 5 мин – 22 мМ КОН; 5,0-5,1 мин – 50 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таким образом, сорбенты, содержащие триметиламмониевые группы, удаленные от матрицы гидрофильными спейсерами, демонстрировали значительно лучшие хроматографические характеристики, чем сорбенты с гидрофобными фрагментами и олигомерные анионообменники. Такое улучшение свойств может быть объяснено формированием на этапе синтеза более равномерного и гидрофильного ионообменного слоя разветвленной структуры, обусловленное небольшим числом стадий модифицирования и высокой реакционной способностью используемых алкилирующих агентов. Однако, для сорбентов МА-ГТМА1, МА-ГТМА2 и МА-ХТМА наблюдалась невысокая селективность разделения однозарядных поляризуемых анионов, что особенно выражено для пары нитрит/бромид. Одним из возможных подходов к управлению селективностью является варьирование строения ФГ или спейсера, но предложенный метод синтеза с использованием ГТМА и ХТМА для алкилирования не обеспечивает возможности варьирования структуры и гидрофильности ионообменного слоя и, таким образом, не позволяет варьировать селективность сорбентов.

Поэтому, дальнейшая работа была направлена на разработку метода синтеза, позволяющего варьировать длину и структуру спейсера, а также природу ФГ, поскольку таким образом можно влиять на селективность и эффективность получаемого сорбента. Также интересным представлялось оценить влияние разветвленности ионообменного слоя на хроматографические свойства сорбентов.

3.4. Анионообменники, полученные при использовании диглицидиловых эфиров

С точки зрения возможности управления селективностью сорбентов в ходе синтеза, перспективным для получения высокоэффективных анионообменников представлялось использование диэпоксисоединений – диглицидиловых эфиров. Применение таких соединений позволяет сочетать гидрофилизацию функционального слоя и пространственное удаление функциональной группы, поскольку они могут выступать в роли гидрофильных спейсеров для ковалентного закрепления ФГ, а также позволяют создавать разветвленную структуру ионообменного слоя, содержащую гидрофильные гидроксogруппы и экранирующую ароматическую основу сорбента [26, 28]. При этом выбор третичного амина для раскрытия оксиранового цикла определяет строение концевой четвертичной аммониевой ФГ. Таким образом, возможно, варьировать структуру всего ионообменного слоя и, следовательно, управлять эффективностью и селективностью получаемых сорбентов.

Следует отметить, что на структуру функционального слоя при таком подходе оказывает влияние степень замещенности аминогруппы, полученной в результате восстановительного аминирования. Алкилирование третичных аминогрупп с помощью диглицидиловых эфиров приведет к получению ионообменного слоя линейной структуры с двумя ионообменными центрами, а в случае вторичной аминогруппы возможно получение разветвленной структуры слоя с тремя четвертичными атомами азота.

3.4.1. Сорбенты с линейной структурой функционального слоя

Для получения линейной структуры ионообменного слоя в качестве основы использовали аминосополимер с третичными аминогруппами, а в качестве алкилирующего агента – 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир. Аминирующими агентами служили триметиламин и диметилэтанолламин (рис. 55).

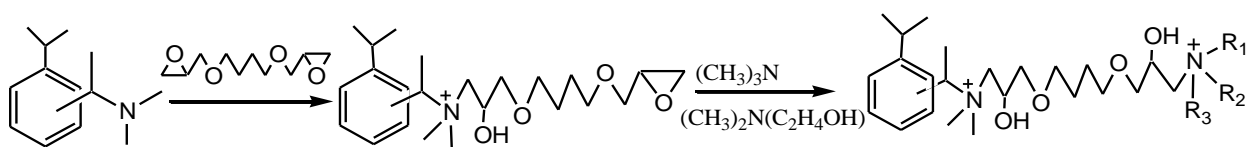


Рис. 55. Схема синтеза анионообменников, полученных в результате алкилирования третичной аминогруппы. R – CH₃ или C₂H₄OH.

В результате были получены два анионообменника с различными функциональными группами. Емкости полученных сорбентов сравнимы и позволяют использовать их в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности (табл. 18).

Таблица 18. Структура и емкости анионообменников с линейным функциональным слоем

Название сорбента	Предполагаемая структура сорбента	Емкость, ммоль/г	Log P
ДМА-Б-ТМА		0,054 ± 0,005*	-7,90**
ДМА-Б-ДМЭА		0,067 ± 0,007	-9,21

*Погрешность определения методом ионной хроматографии (n=3, P=0,95).

** Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1, исходя из предполагаемой структуры функциональной группы.

Первоначально был синтезирован анионообменник ДМА-Б-ТМА с гидрофобной триметиламмониевой ФГ, а для оценки влияния гидрофильности ФГ на хроматографические характеристики таких анионообменников был синтезирован сорбент с диметилэтаноламмониевой ФГ.

Для сравнения хроматографических свойств оба сорбента были протестированы при использовании элюента 5 мМ КОН. В данных условиях сорбент ДМА-Б-ТМА позволяет проводить разделение смеси пяти однозарядных неорганических ионов: фторида, хлорида, нитрита, бромида и нитрата менее, чем за 50 минут (рис. 56а), тогда как на анионообменнике с более гидрофильной группой ДМЭАГ возможно элюировать данные анионы и двухзарядный сульфат за 18 минут (рис. 56б).

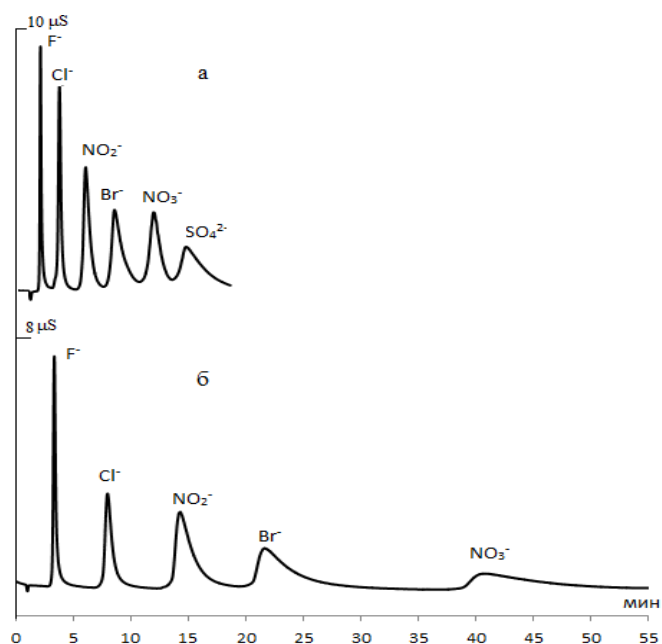


Рис. 56. Хроматограммы смеси неорганических анионов. (а) – Сорбент ДМА-Б-ДМЭА. Элюент: 10 мМ КОН. (б) – Сорбент ДМА-Б-ТМА. Элюент: 5 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Как видно из хроматограмм, на обоих сорбентах наблюдается значительное размывание и плохая симметрия пиков, что особенно сильно проявляется в случае поляризуемых анионов и двухзарядного сульфата (табл. 19). Использование градиентного режима позволяет элюировать фосфат-ион за приемлемое время на обоих анионообменниках и разделить смесь семи анионов за 18-22 минуты (рис. 57).

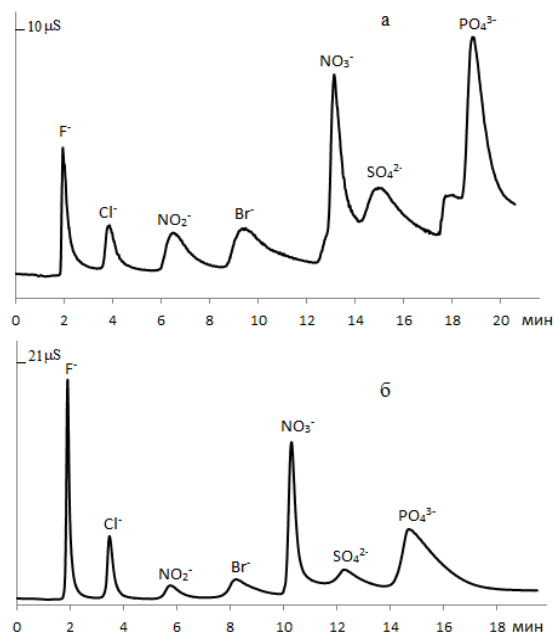


Рис. 57. Хроматограммы смеси неорганических анионов. (а) – Сорбент ДМА-Б-ТМА. Элюент: 0-11,0 мин – 13 мМ КОН; 11,1-16,0 мин – 25 мМ КОН; 16,1-22 мин – 40 мМ КОН. (б) – Сорбент ДМА-Б-ДМЭА. Элюент: 0-8,5 мин – 10 мМ КОН; 8,6-20 мин – 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 19. Хроматографические характеристики анионообменников с линейным функциональным слоем

Сорбент Анион	ДМА-Б-ТМА Элюент 5 мМ КОН		ДМА-Б-ДМЭА Элюент 5 мМ КОН	
	N, тт/м	As	N, тт/м	As
F ⁻	29000	1,7	33000	1,3
Cl ⁻	20000	1,7	23000	1,3
NO ₂ ⁻	11000	2,1	12000	1,6
Br ⁻	8000	3,0	9000	1,9
NO ₃ ⁻	7000	2,9	8000	1,9
SO ₄ ²⁻	20000	1,3	15000	1,2

Несмотря на то, что для сорбента ДМА-Б-ДМЭА с более гидрофильной ФГ характерны более высокие значения эффективности по поляризуемым нитриту и бромиду, в целом данные анионообменники значительно уступают коммерческим сорбентам по эффективности (12000 и 9000 тт/м соответственно). Невысокая эффективность сорбентов с линейным функциональным слоем может быть связана с недостаточным экранированием матрицы и ее влиянием на удерживание анионов. Данная проблема может быть решена переходом к разветвленной структуре ионообменного слоя, что может быть реализовано с использованием для синтеза аминосополимера со вторичной аминогруппой.

3.4.2. Анионообменники с разветвленным функциональным слоем


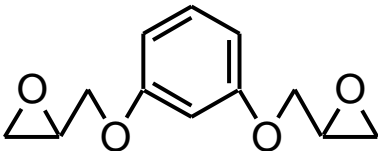
Создание разветвленных и гиперразветвленных структур ионообменного слоя в последнее время широко используется для синтеза высокоэффективных и селективных сорбентов для ионной хроматографии [26, 115]. Для гиперразветвленных сорбентов на основе ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ обычно реализуют электростатическое закрепление функционального слоя на предварительно сульфированной основе. Такой подход подразумевает проведение предварительного двухстадийного синтеза «базового» полиэлектролитного слоя, для которого важно строго контролировать соотношение диглицидилового эфира и амина. Однако предварительное введение вторичных аминогрупп в полимерный каркас позволяет проводить химическое закрепление разветвленных слоев на

поверхности матрицы, что, вероятно, должно обеспечивать большую стабильность анионообменника, а варьирование структуры спейсера и концевой ФГ позволяет управлять селективностью разделения.

3.4.2.1. Синтез и структура анионообменников с разветвленным функциональным слоем

Для получения анионообменников с разветвленным функциональным слоем в качестве алкилирующих агентов для вторичной аминогруппы были предложены 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (1,4-БДДГЭ) и резорцинолдиглицидиловый эфир (РДГЭ), характеризующиеся различной гидрофобностью. Структура и коэффициенты липофильности соединений приведены в табл. 20.

Таблица 20. Строение и коэффициенты липофильности использованных алкилирующих агентов

Обозначение реагента	Структура	logP
1,4-БДДГЭ		-0,15*
РДГЭ		1,23

* Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1

Из представленных данных видно, что 1,4-БДДГЭ гораздо более гидрофилен, чем РДГЭ, а также то, что структура такого спейсера должна обеспечивать большую конформационную подвижность ФГ. При этом, в случае использования РДГЭ введение в структуру анионообменника спейсера, содержащего в цепи ароматическое кольцо, предположительно, может обеспечивать снижение гидрофобных и π - π взаимодействий поляризуемых анионов с ароматической основой сорбента за счет конкурентных взаимодействий ароматического кольца спейсера с матрицей. В качестве аминирующих агентов для раскрытия концевых оксирановых колец использовали амины различной гидрофильности – ТМА, ДМЭА, МДЭА и ТЭА. Схема синтеза приведена на рис. 58.

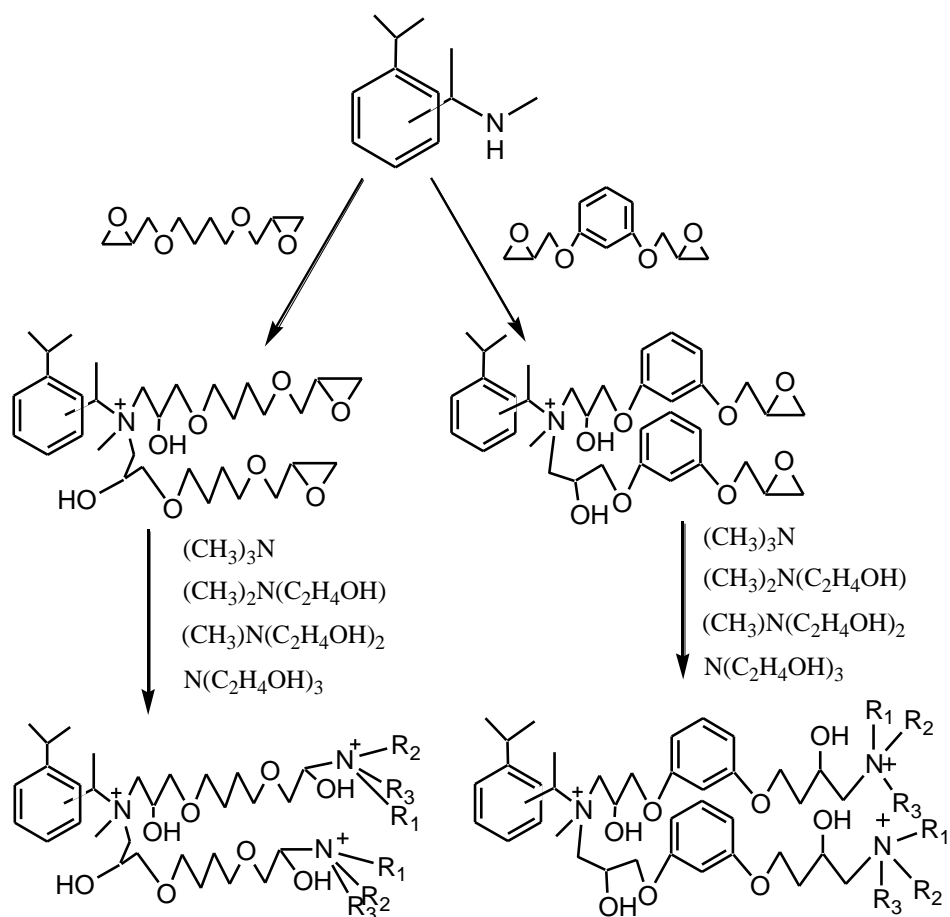


Рис. 58. Схема синтеза разветвленных анионообменников с удлиненными гидрофильными спейсерами. $\text{R}_{1,2,3} - \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Для получения приемлемых значений анионообменных емкостей на каждой стадии проводили оптимизацию условий синтеза. Оптимальные условия получения анионообменников приведены в табл. 6-8, а в таблице 21 представлены структуры, значения емкостей полученных сорбентов и коэффициенты липофильности ионообменного слоя. Значения емкостей всех полученных анионообменников с разветвленным функциональным слоем позволяют использовать их в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности. При этом для сорбентов, проаминированных ДМЭА, независимо от структуры спейсера емкость в два раза превышала соответствующие значения для остальных анионообменников, проаминированных эквимольными количествами других аминов, что может быть обусловлено более высокой реакционной способностью диметилэаноламина. Кроме того, как видно из табл. 21, гидрофильность всех анионообменников, проалкилированных 1,4-БДДГЭ, выше чем у сорбентов с аналогичными ФГ и РДГЭ в качестве спейсера.

Следует отметить, что стадия алкилирования аминосополимера, содержащего вторичные аминогруппы, из-за стерических препятствий может проходить как с образованием незаряженного третичного атома азота, так и с образованием четвертичной аммониевой группы. Однако, опираясь на результаты работ, посвященных синтезу сорбентов с использованием диглицидиловых эфиров [26, 117], можно предположить формирование разветвленной структуры за счет кватернизации вторичных аминогрупп. В частности, в работе [116] данные ЯМР подтверждают образование четвертичного атома азота при алкилировании аминированного силикагеля с первичными аминогруппами. Также возможна дополнительная координация между молекулами диглицидиловых эфиров за счет различных взаимодействий, что обуславливает меньшие стерические препятствия при алкилировании и возможность закрепления двух молекул диглицидилового эфира к вторичной аминогруппе. Ионообменная емкость промежуточных продуктов алкилирования аминосополимера с помощью 1,4-БДДГЭ и РДГЭ составила $0,022 \pm 0,002$ ммоль/г и $0,025 \pm 0,003$ ммоль/г, соответственно ($n=3$, $R=0,95$), что свидетельствует о том, что в структуре присутствуют четвертичные атомы азота, что позволяет далее получать разветвленный ионообменный слой с тремя ионообменными центрами.

Однако, несмотря на наличие четвертичных аммониевых групп, проалкилированный интермедиат не обеспечивает приемлемого разделения анионов даже при использовании очень разбавленных подвижных фаз, таких как 2 мМ КОН (рис. 59).

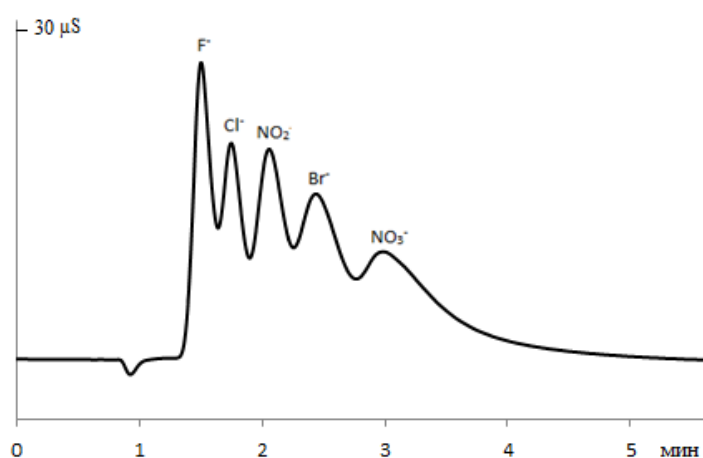
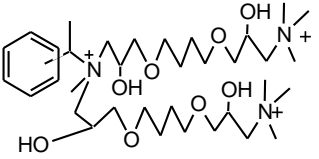
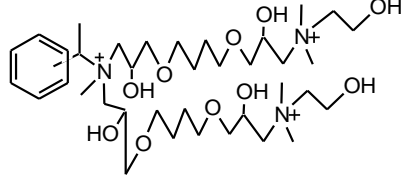
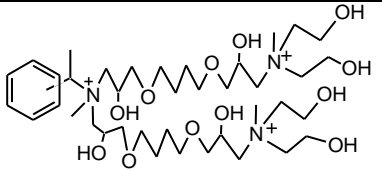
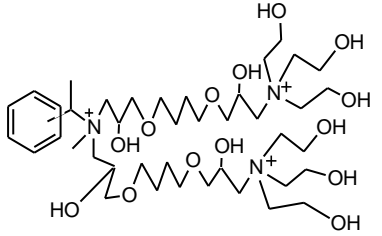
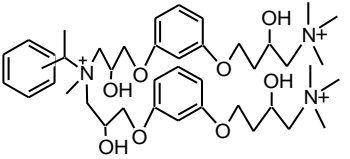
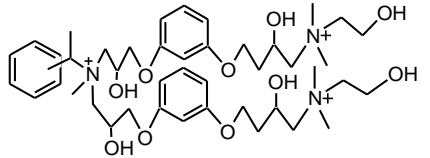
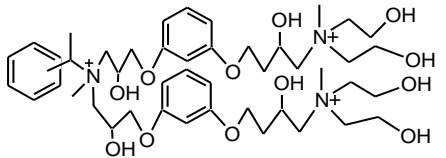
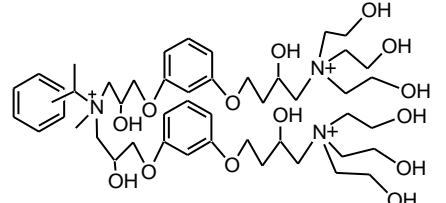


Рис. 59. Хроматограмма смесей неорганических анионов на проалкилированном РДГЭ промежуточном продукте. Элюент: 2 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 21. Характеристики анионообменников с разветвленным функциональным слоем

Название сорбента	Предполагаемая структура сорбента	Емкость, ммоль/г	logP
Б-ТМА*		0,050±0,007**	-14,43***
Б-ДМЭА		0,090±0,010	-16,37
Б-МДЭА		0,037±0,004	-18,32
Б-ТЭА		0,039±0,004	-20,27
Р-ТМА		0,048±0,005	-11,67
Р-ДМЭА		0,085±0,009	-13,61
Р-МДЭА		0,035±0,004	-15,56
Р-ТЭА		0,037±0,002	-17,51

*Б – сорбенты, проалкилированные 1,4-БДДГЭ, Р – сорбенты, проалкилированные РДГЭ.

**Погрешность определения методом ионной хроматографии (n=3, P=0,95).

*** Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1, исходя из предполагаемой структуры функциональной группы.

3.4.2.2. Хроматографические свойства анионообменников с разветвленным функциональным слоем

Для всех полученных анионообменников с разветвленным ионообменным слоем изучали изменение селективности при варьировании концентрации элюента. Для этого строили логарифмические зависимости коэффициента селективности сорбента по однозарядным анионам относительно хлорида при различных концентрациях подвижной фазы от соответствующих коэффициентов селективности при использовании элюента максимальной используемой концентрации. В качестве примера на рис. 60 приведены зависимости для сорбентов Б-ТМА и Р-ТМА с наиболее гидрофобными ФГ из предложенного ряда. Как видно из рисунка, при изменении концентрации подвижной фазы в диапазоне 5-40 мМ КОН для исследованных сорбентов не наблюдается заметного изменения селективности, тангенс угла наклона исследованных зависимостей в пределах погрешности равен 1. Аналогичную ситуацию наблюдали для анионообменников с диметилэтаноламмониевой и метилдиэтаноламмониевой ФГ.

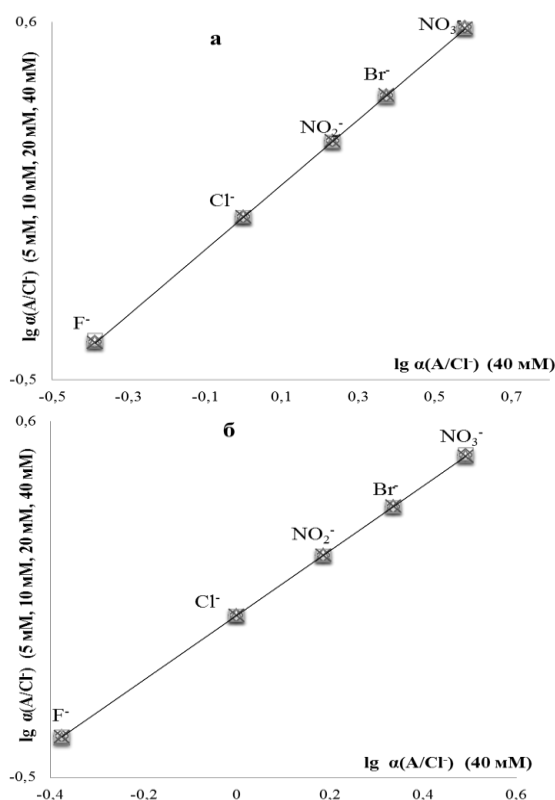


Рис. 60. $\lg \alpha (A/Cl)$ при использовании элюентов \diamond – 5 мМ КОН, \square – 10 мМ КОН, \triangle – 20 мМ КОН, \times – 40 мМ КОН от $\lg \alpha (A/Cl)$ при использовании элюента 40 мМ КОН. Сорбенты: (а) – Б-ТМА, (б) – Р-ТМА.

При этом наиболее гидрофильный анионообменник Б-ТЭА является исключением из общей тенденции (рис. 61), поскольку для него в аналогичном диапазоне концентраций наблюдается значительное изменение селективности фазы по однозарядным анионам. Тангенсы угла наклона приведенных зависимостей изменяются с уменьшением концентрации элюента следующим образом: 1-0,94-0,86-0,81, тогда как для остальных сорбентов группы Б с менее гидрофильными ФГ изменение тангенсов в пределах погрешности не происходит.

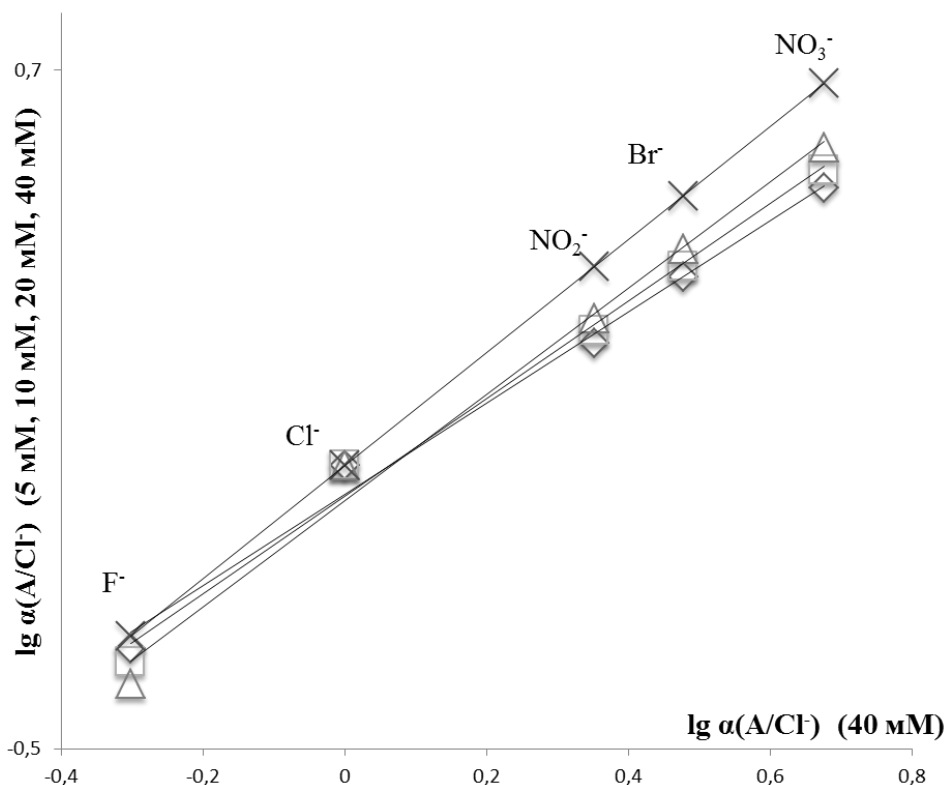


Рис. 61. $\lg \alpha(A/Cl)$ при использовании элюентов \diamond – 5 мМ КОН, \square – 10 мМ КОН, \triangle – 20 мМ КОН, \times – 40 мМ КОН от $\lg \alpha(A/Cl)$ при использовании элюента 40 мМ КОН. Сорбент Б-ТЭА.

Такое поведение может быть объяснено одновременным влиянием ряда факторов: во-первых, при увеличении числа гидроксогрупп в структуре функциональной группы возрастает вероятность их диссоциации при высоких значениях рН. Таким образом, образующиеся отрицательно заряженные группы компенсируют положительный заряд ионообменного центра, что может вызывать падение ионообменной емкости. Во-вторых, значимым фактором является наличие трех удлинённых заместителей при четвертичном атоме азота, которые могут создавать стерические препятствия для удерживания анионов, экранируя ионообменный центр. Предположительно, суммарное влияние данных факторов на

удерживание анионов обуславливает изменение селективности сорбента Б-ТЭА при варьировании концентрации элюента.

Для каждой группы полученных анионообменников (проалкилированных 1,4-БДДГЭ и РДГЭ) также было изучено влияние гидрофильности ФГ на селективность. Для этого строили зависимости логарифмов коэффициентов селективности однозарядных анионов относительно хлорид-иона для сорбентов с различными ФГ от логарифма соответствующих коэффициентов селективности наиболее гидрофобного из них (с триметиламмониевой ФГ) (рис. 62).

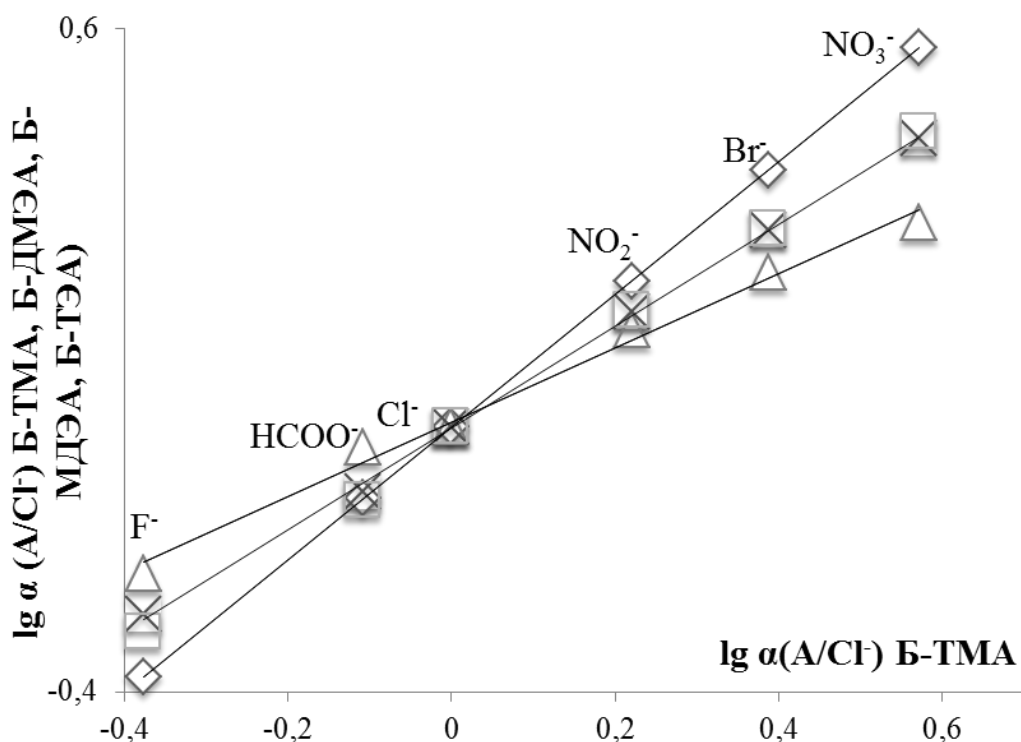


Рис. 62. $\lg \alpha (A/Cl^-)$ при использовании элюента 5 мМ КОН для анионообменников \diamond – Б-ТМА, \square – Б-ДМЭА, \triangle – Б-МДЭА, \times – Б-ТЭА от $\lg \alpha (A/Cl^-)$ анионообменника Б-ТМА.

В таблице 22 приведены характеристики зависимостей, представленных на рис. 62. Как видно, при повышении гидрофильности ФГ в ряду ТМАГ-ДМЭАГ-МДЭАГ происходит уменьшение значений тангенсов углов наклона прямых от 1,00 для ТМАГ до 0,81 для ДМЭАГ и 0,56 для МДЭАГ. Это свидетельствует об увеличении удерживания относительно хлорида для анионов, которые более гидратированы, чем хлорид (например, фторид- и формиат-ионы), и снижении относительного удерживания для менее гидратированных анионов, таких как поляризуемые нитрит, бромид и нитрат, что может объясняться уменьшением гидрофобных взаимодействий этих анионов с матрицей при переходе к более

гидрофильным ФГ. Еще одним фактором, влияющим на удерживание анионов, является увеличение элюирующей силы гидроксидного элюента с ростом гидрофильности неподвижной фазы, обусловленное повышением сродства гидроксидных ионов элюента к сорбенту. Таким образом, повышение гидрофильности функционального слоя в целом ведет к снижению селективности разделения, что также отмечено в работе [97]. При этом данная тенденция не выполняется для анионообменника Б-ТЭА, который демонстрирует лучшую селективность, чем менее гидрофильный сорбент Б-МДЭА при использовании 5 мМ КОН в качестве элюента. Это может быть связано с тем, что для сорбента Б-ТЭА селективность в значительной степени зависит от концентрации подвижной фазы. Хроматограммы, полученные на четырех сорбентах с 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера, представлены на рис. 64.

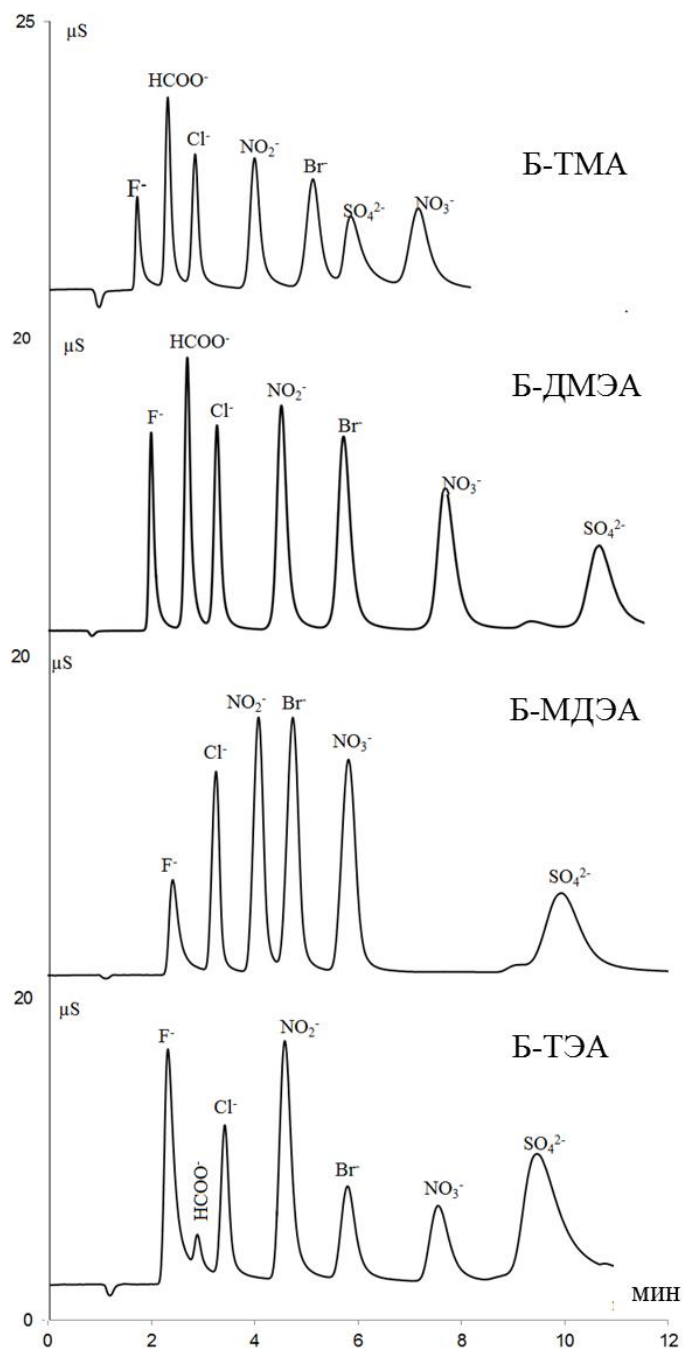


Рис. 63. Хроматограммы смесей анионов. Элюент: Б-ТМА – 40 мМ КОН, Б-ДМЭА – 10 мМ КОН, Б-МДЭА – 7 мМ КОН, Б-ТЭА – 10 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Из рисунка видно, как ухудшается селективность сорбентов при повышении гидрофильности ФГ, при этом наиболее чувствительными к снижению селективности являются пары хлорид/формиат и нитрит/бромид, для которых заметно ухудшается разрешение пиков при переходе от сорбента Б-ТМА к более гидрофильным анионообменникам. Однако, разделение пары $\text{NO}_2^-/\text{Br}^-$ возможно на всех анионообменниках, тогда как отделение пика формиата от хлорида возможно только для сорбентов Б-ТМА и Б-ДМЭА. В изократическом режиме при

использовании сорбентов Б-ТМА или Б-ДМЭА возможно разделение семи анионов (фторид, формиат, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат) менее чем за 9 минут. В случае сорбента Б-ТМА при использовании элюента 40 мМ КОН двухзарядный сульфат-ион элюируется перед однозарядным нитратом, что обусловлено более резким изменением коэффициента удерживания многозарядных анионов с ростом концентрации подвижной фазы по сравнению с однозарядными. При использовании более гидрофильных сорбентов (Б-МДЭА и Б-ТЭА) в изократическом режиме менее чем за 12 минут возможно разделение смеси шести неорганических анионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат).

Аналогичное изучение влияния структуры ФГ на селективность фазы проводили для сорбентов с РДГЭ в качестве спейсера (рис. 64).

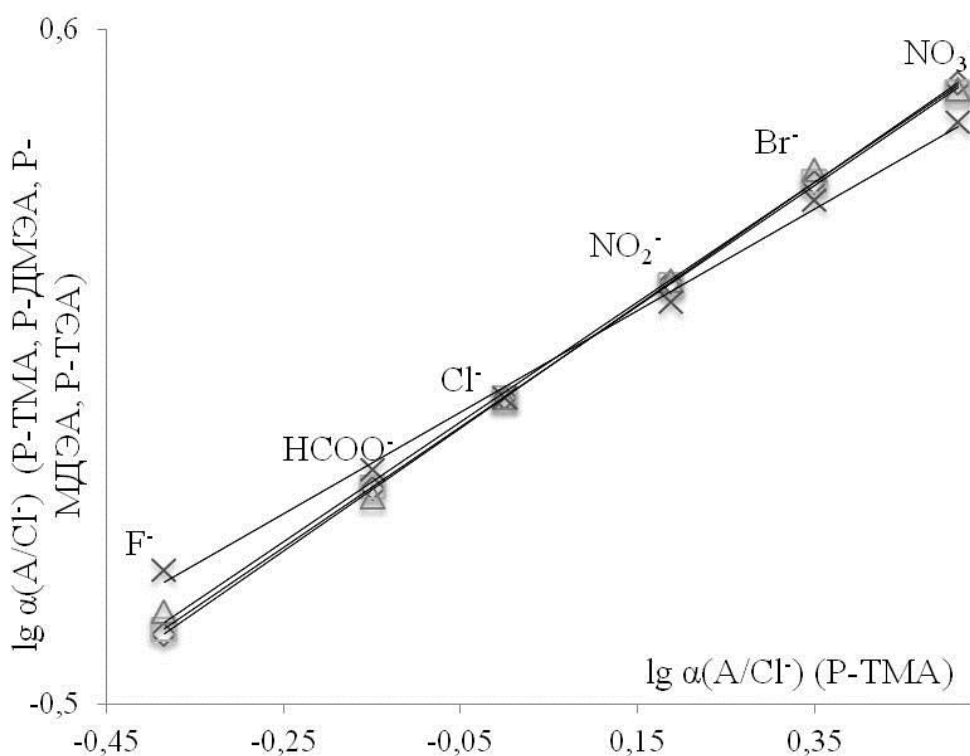


Рис. 64. $\lg \alpha (A/Cl^-)$ при использовании элюента 5 мМ КОН для анионообменников \diamond – Р-ТМА, \square – Р-ДМЭА, \triangle – Р-МДЭА, \times – Р-ТЭА от $\lg \alpha (A/Cl^-)$ для анионообменника Р-ТМА.

Таблица 22. Характеристики зависимостей селективности от структуры ФГ для различных разветвленных сорбентов с разветвленным функциональным слоем

Спейсер	1,4-БДДГЭ				РДГЭ			
	ТМАГ	ДМЭАГ	МДЭАГ	ТЭАГ	ТМАГ	ДМЭАГ	МДЭАГ	ТЭАГ
$\text{tg}\beta$	1,00	0,81	0,56	0,77	1,00	0,98	0,98	0,83
R^2	1,00	0,998	0,991	0,999	1,00	0,996	0,994	0,989

* $\text{tg}\beta$ – тангенсы углов наклона зависимостей

В случае анионообменников с РДГЭ в качестве спейсера изменение селективности с ростом гидрофильности ФГ выражено значительно меньше. При введении одного или двух гидрофильных заместителей в структуру ФГ изменения селективности практически не происходит (тангенсы угла наклонов для сорбентов Р-ДМЭА, Р-МДЭА равны 0,98), что свидетельствует о том, что при наличии ароматического кольца в структуре спейсера гидрофобные взаимодействия не удается снизить путем введения гидрофильных заместителей в структуру ФГ. Наиболее выраженное изменение селективности наблюдается только при введении самой гидрофильной триэтаноламмониевой группы – тангенс угла наклона зависимости для Р-ТЭА снижается до 0,83. Таким образом, можно предположить, что влияние гидрофобного бензольного кольца в структуре спейсеров анионообменников на удерживание анионов выражено сильнее, чем влияние ФГ. А в случае сорбентов с более гидрофильным спейсером 1,4-БДДГЭ структура и гидрофильность ФГ является доминирующим фактором, определяющим селективность фазы.

Исходя из отмеченного влияния гидрофильности анионообменников на селективность, можно предположить закономерное снижение селективности для сорбентов, модифицированных 1,4-БДДГЭ, по сравнению с сорбентами с РДГЭ в качестве спейсера и соответствующими ФГ, что и наблюдали в ходе исследования. На рис. 65 представлены зависимости изменения селективности сорбентов при варьировании структуры спейсера для сорбентов, функционализированных ДМЭА и МДЭА. Тангенсы угла наклона зависимостей изменяются от 1,00 для гидрофобного спейсера РДГЭ до 0,85 и 0,87 для более гидрофильного 1,4-БДДГЭ в случае сорбентов с группами ДМЭАГ и МДЭАГ, соответственно (табл. 23). Таким образом, с ростом гидрофильности спейсера происходит увеличение удерживания сильно-гидратируемого фторид-иона относительно хлорида и уменьшение удерживания поляризуемых анионов, и, как следствие, снижение селективности сорбента по однозарядным анионам.

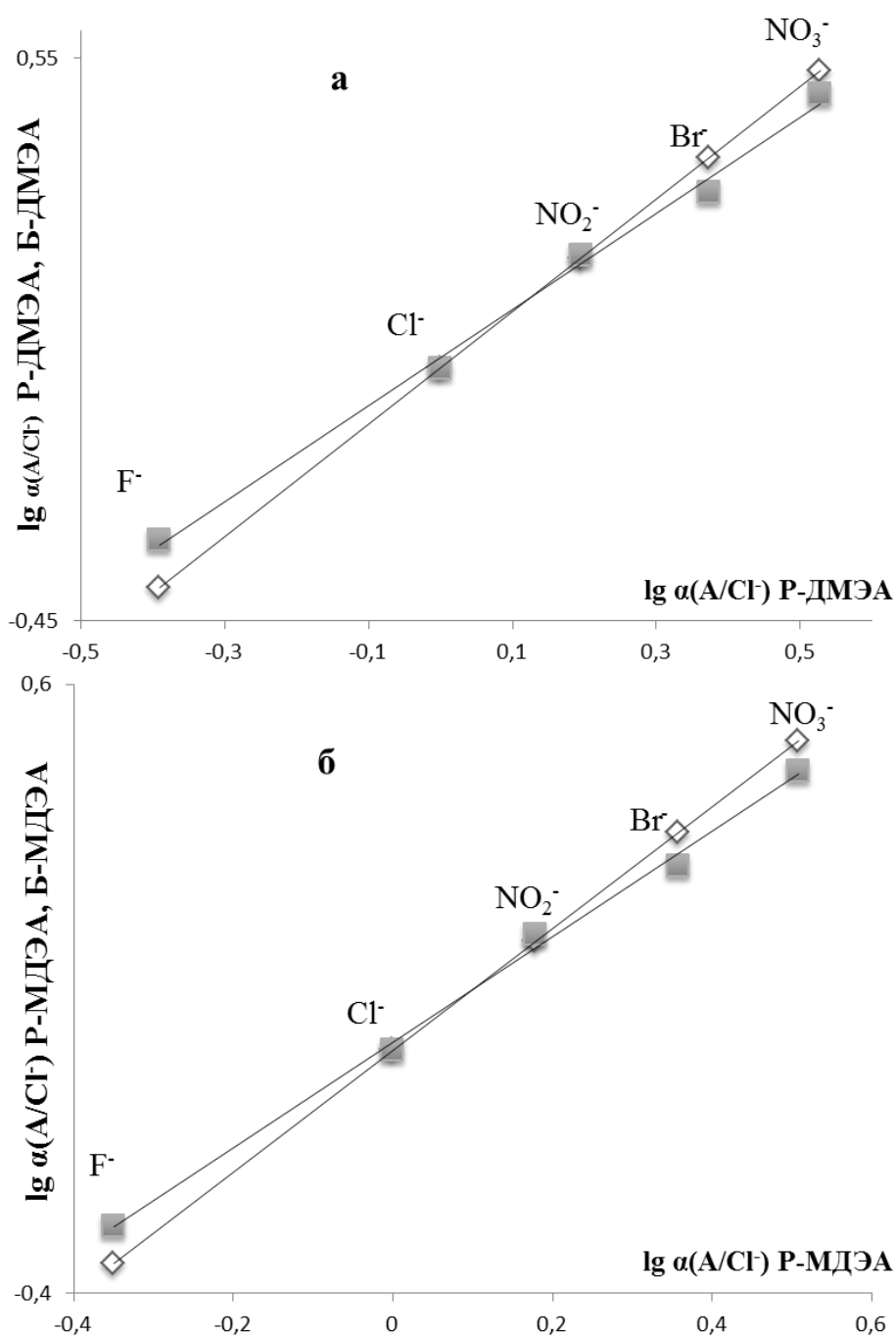


Рис. 65. $\lg \alpha (A/Cl^-)$ для сорбентов с РДГЭ(\diamond) и 1,4-БДГЭ(\blacksquare) спейсерами от $\lg \alpha (A/Cl^-)$ для сорбентов с РДГЭ-спейсерами. Для анионообменников с (а) – диметилэтанолламмониевыми ФГ и (б) – метилдиэтанолламмониевыми ФГ. Элюент: 5 мМ КОН.

Таблица 23. Характеристики зависимостей на рис. 65

Спейсер	ФГ	ДМЭАГ	МДЭАГ
	РДГЭ	$\text{tg}\beta$	1,00
R^2		1,000	1,000
1,4-БДГЭ	$\text{tg}\beta$	0,85	0,87
	R^2	0,995	0,996

* $\text{tg}\beta$ – тангенсы углов наклона зависимостей

На рис. 66 приведены хроматограммы, полученные в изократическом режиме элюирования для сорбентов, модифицированных РДГЭ. Из хроматограмм видно, что все анионообменники с ФГ различной гидрофильности позволяют проводить разделение семи анионов (фторид, формиат, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат) менее чем за 24 минуты в случае анионообменников Р-ТМА и Р-ТЭА и менее чем за 14 минут для сорбентов Р-ДМЭА и Р-МДЭА. При этом с ростом гидрофильности группы для сорбентов, модифицированных РДГЭ, не наблюдается заметного ухудшения селективности пар анионов хлорид/формиат и нитрит/бромид. Данная тенденция может быть объяснена наличием ароматического кольца в структуре спейсера анионообменников с РДГЭ, которое оказывает более сильное влияние на удерживание анионов, чем ФГ, в отличие от аналогичных сорбентов с 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера, для которых изменение селективности более чувствительно к варьированию структуры ФГ. Наличие дополнительного бензольного кольца в структуре РДГЭ, предположительно, является причиной дополнительных неионообменных взаимодействий с поляризуемыми анионами, что приводит к незначительному ухудшению формы пиков сорбентов, модифицированных РДГЭ по сравнению с анионообменниками с 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера.

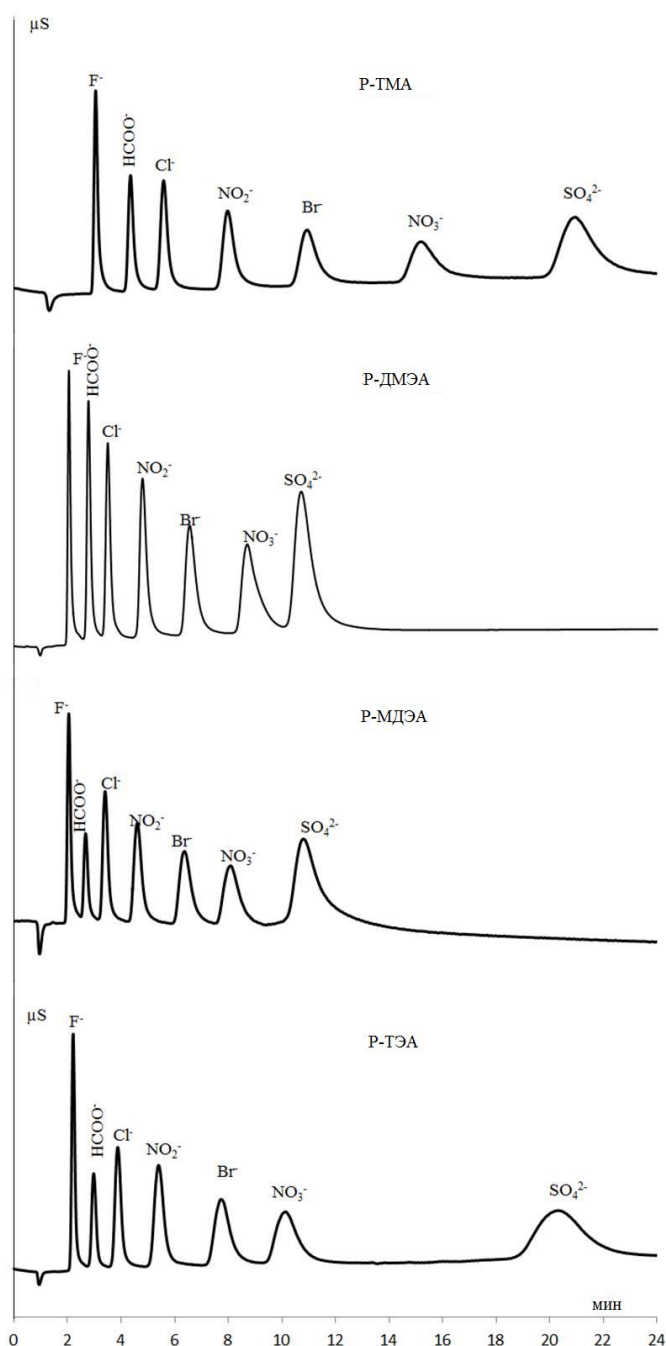


Рис. 66. Хроматограммы смесей анионов. Элюент: P-TMA – 23 мМ КОН, P-DMЭА – 15 мМ КОН, P-МДЭА – 10 мМ КОН, P-ТЭА – 5 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Сравнение эффективности анионообменников проводили в одинаковых условиях – при использовании элюента 5 мМ КОН (табл. 24), а также в оптимальных для каждого сорбента условиях с точки зрения экспрессности анализа (табл.25).

Таблица 24. Хроматографические характеристики анионообменников с разветвленным функциональным слоем, при использовании элюента 5 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин

ФГ		ТМАГ		ДМЭАГ		МДЭАГ		ТЭАГ	
Спейсер		Б*	Р	Б	Р	Б	Р	Б	Р
F ⁻	N, тт/м	37000	44000	49000	40000	38000	34000	26000	38000
	A _s	2,0	1,2	1,5	1,4	1,5	1,4	2,1	1,6
НСОО ⁻	N, тт/м	37000	47000	55000	42000	60000	30000	45000	46000
	A _s	1,5	1,2	1,0	1,1	1,1	1,3	1,2	1,3
Cl ⁻	N, тт/м	30000	40000	55000	39000	53000	27000	52000	37000
	A _s	1,2	1,3	1,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,7
NO ₂ ⁻	N, тт/м	27000	38000	47000	36000	54000	22000	45000	21000
	A _s	1,2	1,2	1,1	1,3	1,1	1,4	1,4	1,9
Br ⁻	N, тт/м	37000	29000	45000	28000	56000	18000	38000	12000
	A _s	1,2	1,5	1,2	1,4	1,2	1,4	1,6	1,9
NO ₃ ⁻	N, тт/м	-	27000	44000	29000	53000	16000	34000	9000
	A _s	-	1,5	1,2	1,5	1,3	1,4	1,7	2,0
SO ₄ ²⁻	N, тт/м	-	-	-	-	32000	13000	27000	12000
	A _s	-	-	-	-	1,1	1,2	1,6	1,6

*Б – 1,4-БДДГЭ, Р – РДГЭ.

Как видно из таблицы, наилучшие значения эффективности по поляризуемому нитрат-иону и неполяризуемому сульфат-иону среди сорбентов, модифицированных 1,4-БДДГЭ, достигнуты на сорбенте Б-МДЭА и составляют 53000 и 32000 тт/м соответственно. Внутри группы сорбентов, модифицированных РДГЭ, наибольшие значения эффективности по поляризуемому нитрат-иону получены для фаз Р-ТМА и Р-ДМЭА и составляют, соответственно, 27000 и 29000 тт/м. В случае сорбента с триэтаноламмониевой ФГ при использовании любого спейсера эффективность колонки по всем анионам ниже, чем в случае менее гидрофильных анионообменников, но все же превышает соответствующие значения для сорбента с гидрофобной триметиламмониевой ФГ. В тоже время анионообменники с более гидрофильным спейсером 1,4-БДДГЭ характеризуются более высокой эффективностью, чем аналогичные сорбенты, полученные с использованием РДГЭ, что можно быть связано с наличием гидрофобного кольца в структуре последних, которое обуславливает дополнительные гидрофобные взаимодействия анионов с поверхностью.

Использование в качестве элюента 5 мМ КОН не является оптимальным, поскольку в данных условиях невозможно элюировать двухзарядные анионы и анализ занимает значительное время, поэтому для каждого сорбента был подобран оптимальный с точки зрения экспрессности разделения элюент (табл. 25).

Таблица 25. Хроматографические характеристики анионообменников с разветвленным функциональным слоем. Условия хроматографирования на рис. 63 и 66

ФГ		ТМАГ		ДМЭАГ		МДЭАГ		ТЭАГ	
Спейсер		Б*	Р	Б	Р	Б	Р	Б	Р
F ⁻	N, тт/м	35000	47000	46000	40000	20000	26000	16000	38000
	A _s	2,1	1,8	1,8	1,8	1,6	1,6	1,8	1,6
HCOO ⁻	N, тт/м	42000	47000	56000	40000	-	30000	-	46000
	A _s	1,4	1,6	1,4	1,5	-	1,5	-	1,3
Cl ⁻	N, тт/м	51000	45000	68000	41000	50000	28000	46000	37000
	A _s	1,3	1,5	1,3	1,6	1,1	1,5	1,3	1,7
NO ₂ ⁻	N, тт/м	42000	34000	55000	36000	40000	24000	37000	21000
	A _s	1,4	1,7	1,3	1,7	1,1	1,6	1,5	1,9
Br ⁻	N, тт/м	38000	29000	53000	28000	49000	20000	40000	9000
	A _s	1,1	1,7	1,3	1,7	1,1	1,5	1,4	1,9
NO ₃ ⁻	N, тт/м	37000	24000	51000	24000	49000	18000	38000	12000
	A _s	1,3	1,8	1,3	1,9	1,2	1,5	1,5	2,0
SO ₄ ²⁻	N, тт/м	34000	27000	48000	29000	23000	16000	20000	20000
	A _s	1,8	1,6	1,2	1,9	1,5	2,1	1,5	1,6

Трехзарядный фосфат-ион для обеих групп сорбентов в условиях изократического элюирования имеет время удерживания более 30 минут, при этом его пик значительно размыт. Поэтому для разделения смеси, содержащей фосфат-ион, за приемлемое время и использовали градиентный режим элюирования (рис. 67).

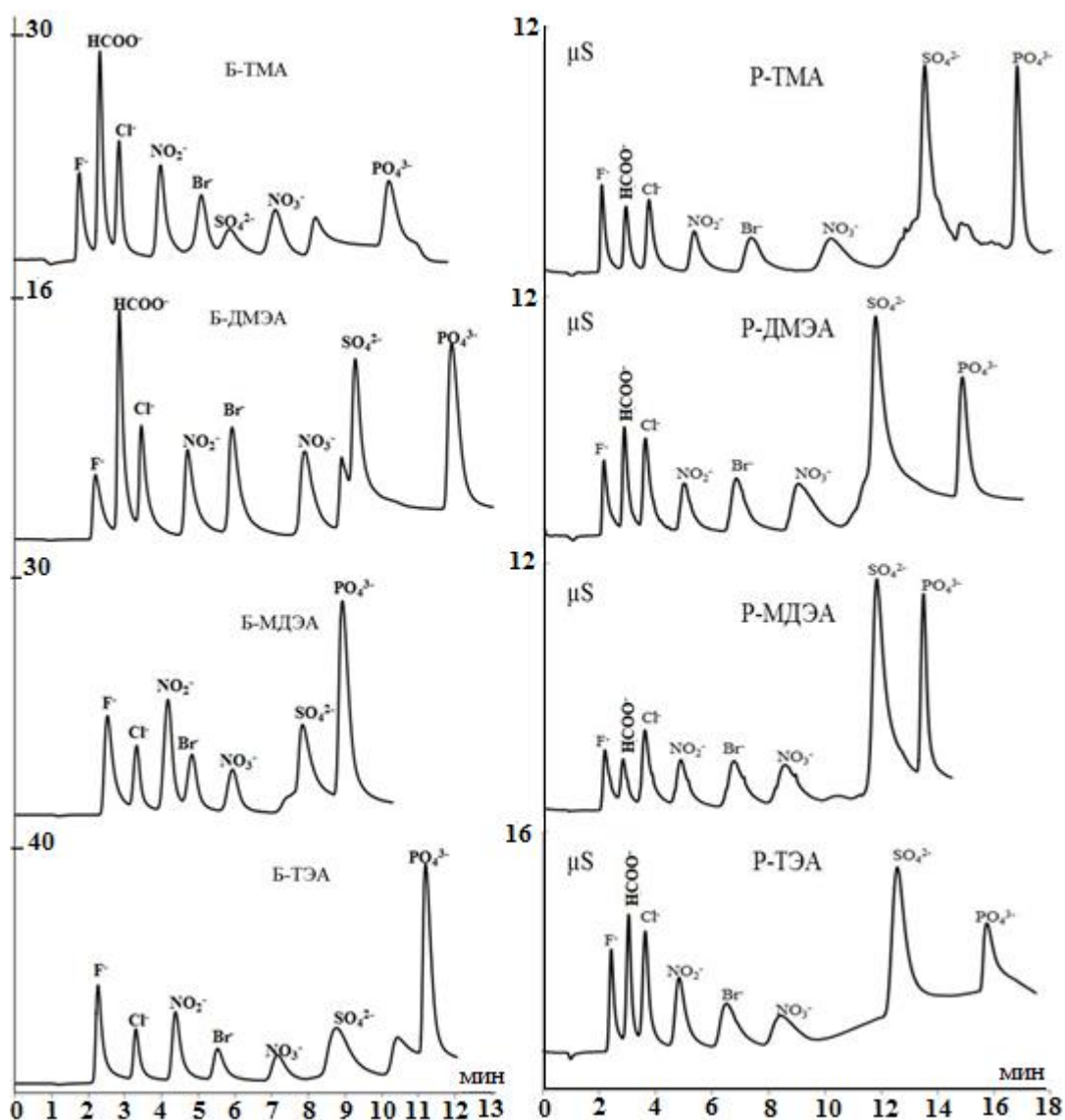


Рис. 67. Хроматограммы смеси анионов. Градиентный режим элюирования. Элюент Б-ТМА: 0-6,5 мин – 40 мМ КОН, 6,6 мин – 60 мМ КОН Б-DMЭA: 0-5,5 мин – 7 мМ КОН; 5,6-9,0 мин – 20 мМ КОН. Б-MДЭA: 0-9,0 мин – 10 мМ КОН; 9,1-12,0 мин – 35 мМ КОН. Б-TЭA: 0-11,5 мин – 5 мМ КОН; 11,6-20,0 мин – 13 мМ КОН. P-TMA: 0-11,8 мин – 20 мМ КОН, 11,8-11,9 мин – 60 мМ КОН. P-DMЭA: 0-10,0 мин – 15 мМ КОН; 10,0-10,1 мин – 35 мМ КОН. P-MДЭA: 0-10 мин – 10 мМ КОН, 10-10,1 мин – 30 мМ КОН. P-TЭA: 0-8,0 мин – 4 мМ КОН, 8,0-8,1 мин – 15 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Как видно из рисунка, сорбенты Б-ТМА, Б-DMЭA, Б-MДЭA, Б-TЭA позволяют в градиентном режиме элюирования проводить разделение смеси не менее семи анионов (восьми анионов для сорбентов Б-ТМА и Б-DMЭA) за 12 минут. Анионообменники, полученные при использовании в качестве алкилирующего агента PДГЭ, обеспечивают разделение смеси восьми анионов (фторид, формиат, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат, фосфат) за 15 – 24 минуты (рис. 67).

Условия синтеза анионообменника Б-ДМЭА, характеризующегося наибольшей эффективностью, были изменены с целью получения аналогичного сорбента с емкостью, уменьшенной в два раза и сопоставимой с емкостью сорбентов Б-ТМА, Б-ДМЭА и Б-МДЭА. В итоге был получен сорбент Б-ДМЭА(2) с емкостью $0,043 \pm 0,004$ ммоль/г ($n=3$, $P=0,95$). Данный сорбент позволяет при использовании изократического режима элюирования разделять смесь семи неорганических анионов менее чем за 9 минут (рис. 68), при этом возможно элюирование двухзарядного сульфат-иона менее чем за 5 минут, что на большинстве коммерческих колонок при использовании гидроксидного элюента возможно только в градиентном режиме. В свою очередь на сорбенте Б-ДМЭА(2) при переходе к градиентному элюированию разделение семи анионов достигается за минимальное время (менее чем за 6 мин) (рис.69). Эффективность по поляризуемым анионам для такого сорбента составляет порядка 50000 тт/м, что не уступает значениям эффективности, обеспечиваемой коммерческими анионообменниками (табл. 26).

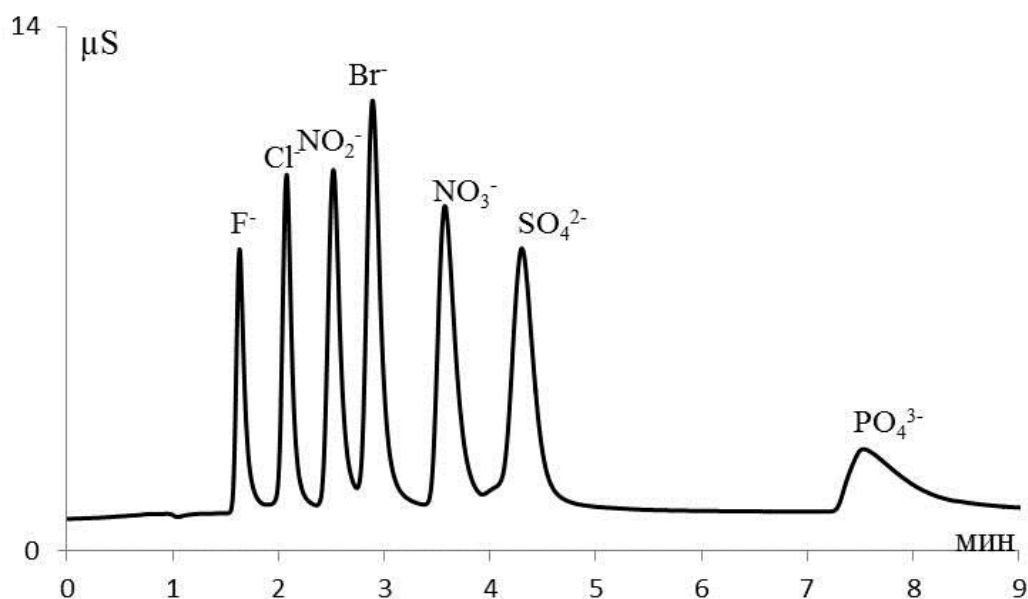


Рис. 68. Хроматограмма смеси неорганических анионов. Сорбент Б-ДМЭА(2) Элюент: 7 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 26. Эффективность (N^* , тт/м) колонок Б-ДМЭА(2) и IonPac AS-18 («Thermo Scientific», США)

Колонка \ Анион	Анион						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻
Б-ДМЭА(2)	48000	60000	50000	53000	47000	46000	22000
IonPac AS-18	40000	50000	50000	55000	46000	41000	-

* Данные получены при использовании оптимальных условий изократического элюирования

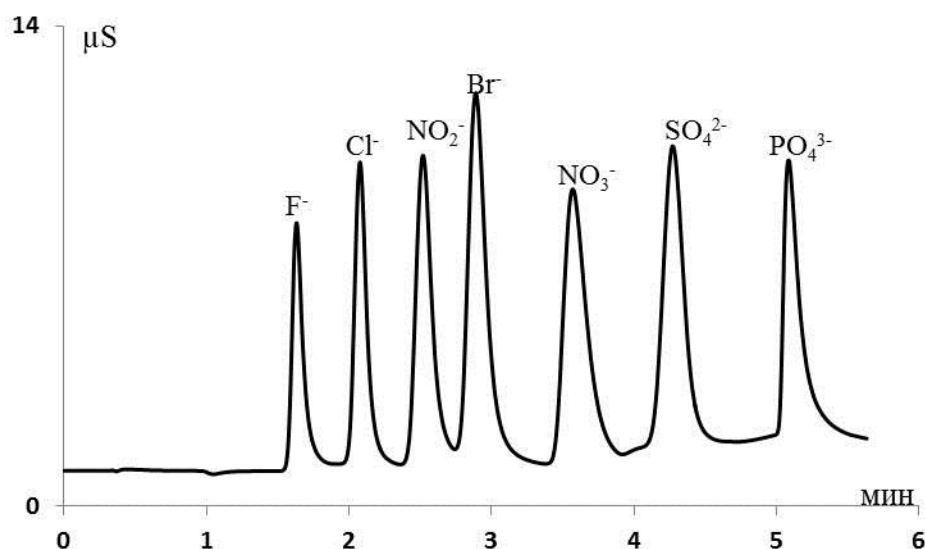


Рис. 69. Хроматограмма смеси неорганических анионов. Градиентный режим элюирования. Элюент: 0-2,6 мин – 7 мМ КОН, 2,6-3,7 мин – 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 27. Пределы обнаружения анионов на колонках с коммерческими анионообменниками и с сорбентом Б-ДМЭА(2) (n=3, P=0,95)

Анион	IonPac AS-4 Колонка 250×4 мм Элюент: Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃		IonPac AS-11 Колонка 250×4 мм Элюент: КОН		Б-ТМА Колонка 50×4 мм Элюент: Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃		Б-ДМЭА(2) Колонка 50×4 мм Элюент: КОН	
	C _{min} , мкг/л	m*, нг	C _{min} , мкг/л	m, нг	C _{min} , мкг/л	m, нг	C _{min} , мкг/л	m, нг
Cl ⁻	12	0,3	0,1	0,003	7	0,2	0,1	0,003
NO ₃ ⁻	12	0,3	0,2	0,005	17	0,5	2,0	0,05
SO ₄ ²⁻	15	0,4	0,9**	0,02	60	1,6	0,6	0,02

*объем петли 25 мкл

**На колонке IonPac AS-11 сульфат элюировали в градиентном режиме

В табл.27 приведены пределы обнаружения, полученные для коммерческих колонок IonPac AS-4 и AS-11 фирмы «Thermo Scientific» (США), а также для колонок с сорбентами Б-ДМЭА(2) и Б-ТМА. Можно отметить, что при переходе от

карбонатного элюента к гидроксидному как для коммерческих сорбентов, так и для анионообменников, синтезированных в ходе данной работы, наблюдается улучшение чувствительности на 1-2 порядка, что подтверждает перспективность разработки фаз, совместимых с гидроксидным элюентом. Также следует отметить, что колонка Б-ДМЭА(2) при использовании гидроксидного элюента обеспечивает пределы обнаружения по хлориду и сульфату, сравнимые с получаемыми на коммерческих колонках при элюировании гидроксидом калия.

3.4.2.3. Разветвленные сорбенты с повышенной гидрофильностью

В результате изучения влияния структуры ионообменного слоя на селективность и эффективность анионообменников было установлено, что с ростом разветвленности и гидрофильности функционального слоя происходит улучшение эффективности сорбента. Это связано со снижением гидрофобных взаимодействий анионов с поверхностью благодаря гидрофилизации функционального слоя, а также с уменьшением дополнительных неионообменных взаимодействий за счет экранирования матрицы разветвленным ионообменным слоем. Дальнейшее повышение гидрофильности разветвленного функционального слоя и увеличение степени экранирования матрицы по сравнению с предыдущим подходом возможно за счет использования вторичных аминов для раскрытия концевых эпоксидных колец диглицидиловых эфиров с дальнейшим алкилированием концевой аминогруппы ГТМА. Такой вариант обеспечивает возможность одновременного удлинения спейсера и увеличения числа ионообменных центров в структуре ионообменного слоя (рис. 70).

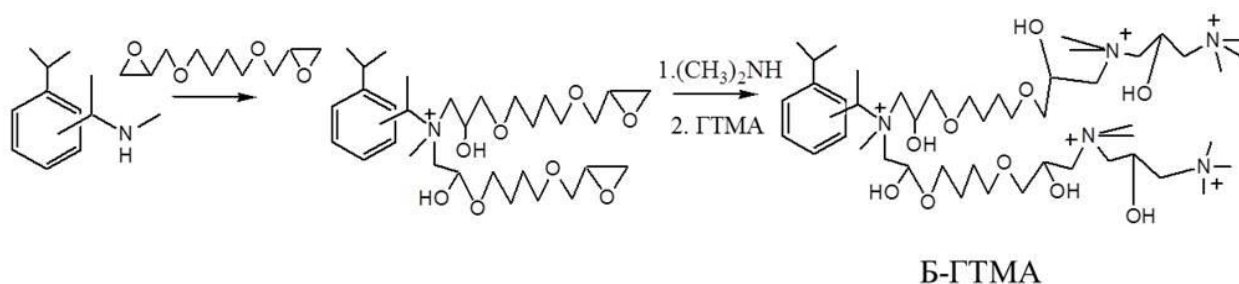


Рис. 70. Схема синтеза разветвленного анионообменника с повышенной гидрофильностью.

Полученный анионообменник характеризуется максимальной гидрофильностью среди всех полученных в работе сорбентов (рис. 70, табл. 28).

Таблица 28. Характеристики сорбента Б-ГТМА

Log P	Емкость, ммоль/г
-25,08*	0,034±0,003**

*Погрешность определения методом ионной хроматографии (n=3, P=0,95).

** Расчет проводили при помощи программы EPIWEB 4.1, исходя из предполагаемой структуры функциональной группы.

Однако большое количество стадий синтеза обуславливает худшую экспрессность по сравнению с другими подходами, полученными при использовании диглицидиловых эфиров, а стерические препятствия, обусловленные конформационной подвижностью спейсеров, стали причиной низкой селективности полученной фазы. По сравнению с другими анионообменниками, модифицированными 1,4-БДДГЭ и третичными аминами, сорбент Б-ГТМА характеризуется худшей селективностью, что особенно проявляется для пар фторид/хлорид и нитрит/бромид и является результатом значительного снижения неионообменных взаимодействий анионов с матрицей. Полученный сорбент позволяет в изократическом режиме разделять 7 неорганических анионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат, фосфат) менее чем за 15 мин (рис. 71), однако при этом невозможно полное разрешение пиков нитрита и бромида.

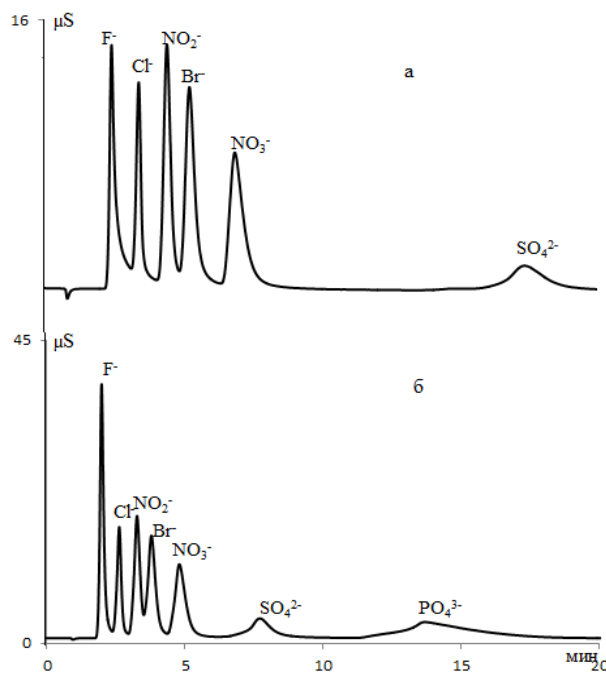


Рис. 71. Хроматограммы смеси неорганических анионов на сорбенте Б-ГТМА. Изократический режим элюирования. Элюент: (а) – 5 мМ КОН, (б) – 7 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 29. Хроматографические характеристики сорбента Б-ГТМА. Элюент 5 мМ КОН

Характеристика	F ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻
N, тт/м	33000	40000	37000	21000	14000	15000	23000	20000
k'	0,7	1,3	1,9	3,0	4,6	7,3	6,3	16,7
As	2,1	1,9	1,5	2,0	2,1	2,1	1,3	4,1

Сорбент Б-ГТМА характеризуется не очень высокими значениями эффективности (табл.29), которые существенно уступают эффективностям сорбентов Б-ТМА, Б-ДМЭА, Б-МДЭА и Б-ТЭА, но сопоставимы с эффективностью гидрофобного сорбента-прототипа. Причиной невысокой эффективности такого гидрофильного сорбента может быть наличие различных по структуре ионообменных центров в ионообменном слое, а также конформационная подвижность спейсеров.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности формирования разветвленных структур при использовании диглицидиловых эфиров, поскольку, полученные таким образом анионообменники характеризуются высокими, сравнимыми с коммерческими аналогами значениями эффективности как по поляризуемым, так и по неполяризуемым анионам и экспрессным разделением с хорошей селективностью. Данные свойства предположительно могут быть обусловлены значительным снижением вклада неионообменных взаимодействий в удерживание поляризуемых анионов, благодаря экранированию ароматической основы сорбента разветвленным функциональным слоем. Формирование разветвленной структуры является перспективным независимо от природы используемого эфира, однако, стоит отметить, что в случае использования более гидрофильного 1,4-БДДГЭ полученные сорбенты характеризовались лучшей эффективностью, тогда как фазы, модифицированные РДГЭ демонстрировали лучшую селективность. Таким образом, посредством варьирования структуры и гидрофильности спейсера и ФГ возможно данный метод позволяет создавать анионообменники, характеризующиеся оптимальными эффективностью и селективностью.

ГЛАВА 4. Изучение механизма удерживания анионов

Можно предположить, что для сорбентов с разветвленным функциональным слоем, полученных при использовании как РДГЭ, так и 1,4-БДДГЭ, а также для анионообменника МА-ГТМА1 механизм взаимодействия поляризуемых анионов с матрицей является преимущественно ионообменным, поскольку для данных анионов не наблюдается аномального удерживания и размывания их пиков, а сорбенты характеризуются высокой эффективностью. Данное предположение может быть обусловлено тем, что для таких сорбентов, благодаря экранированию матрицы гидрофильным функциональным слоем, значительно снижается вклад неионообменных взаимодействий. Для подтверждения данного предположения на всех разветвленных сорбентах был изучен механизм удерживания однозарядных анионов и сульфата.

Согласно работам [127 - 131], зависимость фактора удерживания анионов на анионообменнике от концентрации подвижной фазы может быть выражена следующим образом:

$$\lg k' = C1 - \left(\frac{b}{a}\right) \lg c$$

Где k' - фактор удерживания аниона, b - заряд элюируемого аниона, a – заряд элюирующего аниона, c – концентрация элюирующего иона. В случае отсутствия побочных неионообменных взаимодействий, т.е. при удерживании анионов только по ионообменному механизму, график зависимости « $\lg k' - \lg c$ » представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов.

Механизм удерживания изучали для анионообменников, полученных при использовании дилицидиловых эфиров, а также для сорбента МАГТМА1. На рис. 72 и 73 приведены зависимости логарифма фактора удерживания анионов от логарифма концентрации элюента для анионообменников Б-ДМЭА, Р-ДМЭА, МА-ГТМА1 и Б-ГТМА. Диапазон концентраций элюента для различных сорбентов отличался и был выбран исходя из возможности обеспечения экспрессного элюирования анионов. В табл. 30 - 32 представлены уравнения, описывающие зависимость фактора удерживания анионов от концентрации элюентов для всех изученных сорбентов.

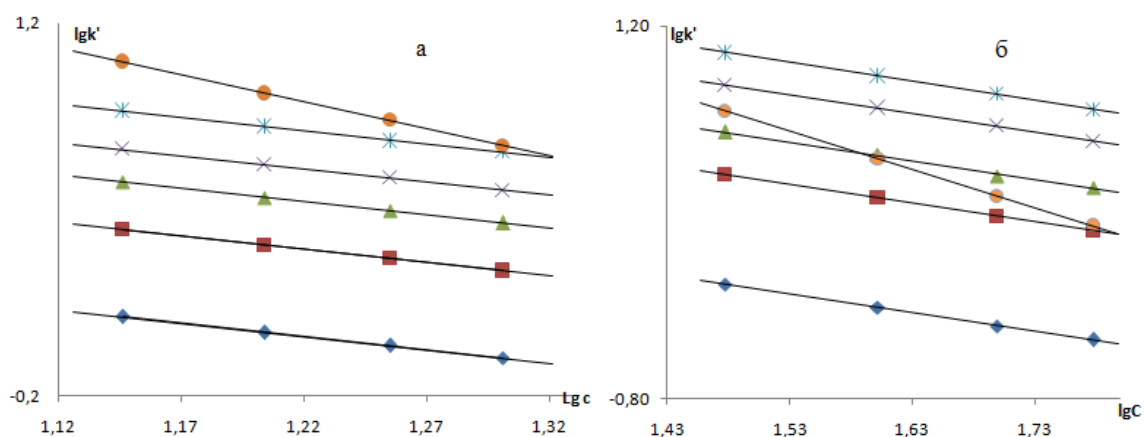


Рис. 72. Зависимости логарифма факторов удерживания определяемых анионов от логарифма концентрации элюента. (а) – сорбент Б-ДМЭА, (б) – сорбент Р-ДМЭА. \blacklozenge – F^- , \blacksquare – Cl^- , \blacktriangle – NO_2^- , \times – Br^- , \ast – NO_3^- , \bullet – SO_4^{2-} .

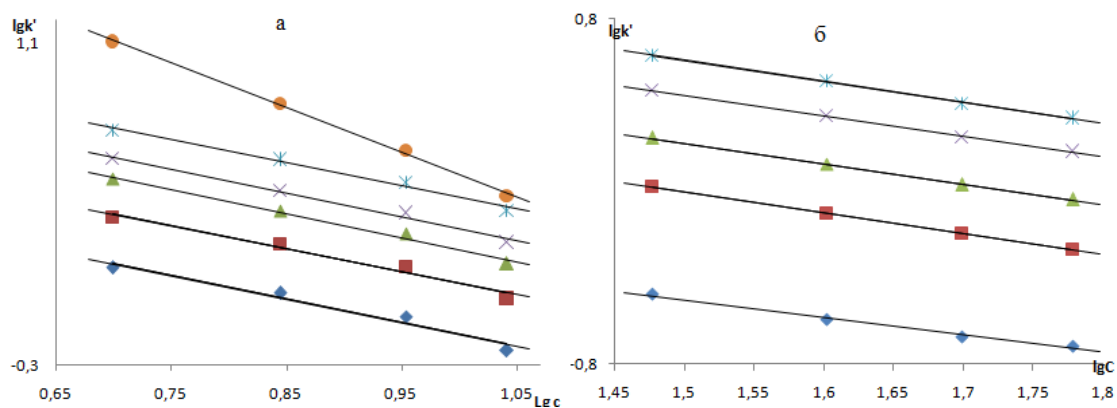


Рис. 73. Зависимости логарифма факторов удерживания определяемых анионов от логарифма концентрации элюента. (а) – сорбент Б-ГТМА. (б) – сорбент МА-ГТМА1. \blacklozenge – F^- , \blacksquare – Cl^- , \blacktriangle – NO_2^- , \times – Br^- , \ast – NO_3^- , \bullet – SO_4^{2-} .

Таблица 30. Характеристики зависимости $\log k' = C_1 - (a/b) \cdot \log[\text{OH}^-]$ для сорбентов, модифицированных 1,4-БДДГЭ

Анион	Анионообменник											
	Б-ТМА			Б-ДМЭА			Б-МДЭА			Б-ТЭА		
	C_1	a/b	R^2	C_1	a/b	R^2	C_1	a/b	R^2	C_1	a/b	R^2
F ⁻	1,37	0,96	0,9998	1,24	1,00	0,9999	1,10	1,01	0,9997	0,97	1,03	0,9992
Cl ⁻	1,85	0,97	0,9999	1,56	0,99	1,0000	1,47	1,01	1,0000	1,22	0,98	0,9993
NO ₂ ⁻	2,72	0,99	0,9464	1,74	0,99	0,9999	1,68	1,00	1,0000	1,39	0,97	0,9995
Br ⁻	2,09	0,92	0,9993	1,86	0,99	1,0000	1,82	1,00	1,0000	1,51	0,97	0,9996
NO ₃ ⁻	2,44	1,03	0,9990	2,03	1,01	0,9992	2,01	1,00	1,0000	1,66	0,98	0,9995
SO ₄ ²⁻	3,96	2,06	1,0000	3,39	2,04	0,9999	3,06	2,03	0,9998	2,82	2,02	0,9998

Таблица 31. Характеристики зависимости $\log k' = C_1 - (a/b) \cdot \log[\text{OH}^-]$ для сорбентов, модифицированных РДГЭ

Анион	Анионообменник											
	Р-ТМА			Р-ДМЭА			Р-МДЭА			Р-ТЭА		
	C_1	a/b	R^2	C_1	a/b	R^2	C_1	a/b	R^2	C_1	a/b	R^2
F ⁻	1,16	0,97	0,9973	0,87	0,98	0,9598	0,76	1,03	0,9997	0,93	1,01	0,9999
HCOO ⁻	1,72	0,95	0,9987	1,05	1,00	0,9999	0,99	0,94	0,9984	1,15	0,99	0,9989
Cl ⁻	2,14	0,98	0,9996	1,31	0,89	0,9993	1,16	1,00	0,9995	1,27	0,99	0,9994
NO ₂ ⁻	1,87	0,96	0,9998	1,56	0,88	0,9982	1,26	0,99	0,9999	1,32	0,96	0,9988
Br ⁻	2,13	0,98	0,9999	1,59	1,00	0,9991	1,42	0,98	0,9991	1,60	0,97	0,9991
NO ₃ ⁻	3,47	0,99	0,9997	2,78	0,88	0,9691	2,45	0,98	0,9981	2,20	0,97	0,9994
SO ₄ ²⁻	3,72	2,07	0,9999	3,16	1,97	1,0000	2,97	1,99	0,9997	2,53	2,01	0,9999

Таблица 32. Характеристики зависимости $\log k' = C_1 - (a/b) \cdot \log[\text{OH}^-]$ для сорбентов Б-ГТМА, МА-ГТМА1

Анион	Анионообменник					
	Б-ГТМА			МА-ГТМА1		
	C_1	a/b	R^2	C_1	a/b	R^2
F ⁻	0,85	1,02	0,9660	0,76	0,93	0,9940
Cl ⁻	1,05	1,00	0,9759	0,96	0,90	0,9920
NO ₂ ⁻	1,25	1,05	0,9875	1,15	0,90	0,9990
Br ⁻	1,32	1,03	0,9891	1,17	0,92	1,0000
NO ₃ ⁻	1,43	1,00	0,9868	1,31	0,92	0,9998
SO ₄ ²⁻	2,47	1,94	0,9977	-	-	-

Как видно из уравнений, для всех изученных анионообменников значение тангенса угла наклона прямой для каждого аниона соответствует отношению их заряда к заряду элюирующего гидроксид-иона. Таким образом, можно сделать вывод, что механизм удерживания анионов на полученных сорбентах, содержащих разветвленный функциональный слой различной структуры, является преимущественно ионообменным. В работе [75] был изучен механизм удерживания для анионообменника, аналогичного по структуре сорбенту-прототипу, и было показано, что в данном случае механизм удерживания не является преимущественно ионообменным, поскольку для всех изученных анионов тангенсы углов наклона зависимостей логарифмов факторов удерживания от логарифмов концентрации не соответствовали отношению элюируемого аниона к элюирующему. Предложенные подходы к синтезу разветвленных сорбентов позволяют снизить вклад неионообменных взаимодействий в том числе для анионообменников, полученных при использовании РДГЭ, содержащих в структуре спейсера гидрофобное ароматическое кольцо. Таким образом, можно утверждать, что описанные варианты синтеза являются перспективными для получения высокоэффективных ковалентно-модифицированных сорбентов.

ГЛАВА 5. Изучение стабильности хроматографических колонок

Поскольку наилучшими характеристиками среди полученных сорбентов характеризовались фазы, полученные при использовании диглицидиловых эфиров, для оценки перспективности использования данных колонок в работе была изучена стабильность анионообменника Б-ТЭА с самой гидрофильной функциональной группой и сорбента с Р-ТМА с ароматическим спейсером. Для этого через колонку непрерывно пропускали элюент и ежедневно фиксировали исправленные времена удерживания неорганических анионов. Для сравнения были выбраны неполяризуемый сульфат-ион, для которого характерны только электростатические взаимодействия, поэтому его удерживание зависит только от ионообменной емкости сорбента, и поляризуемый нитрат-ион, в удерживание которого могут вносить вклад неионообменные взаимодействия с матрицей. На рис. 74 и 75 представлены графики зависимостей исправленных времен удерживания сульфат- и нитрат-ионов от объема пропущенного через колонку элюента.

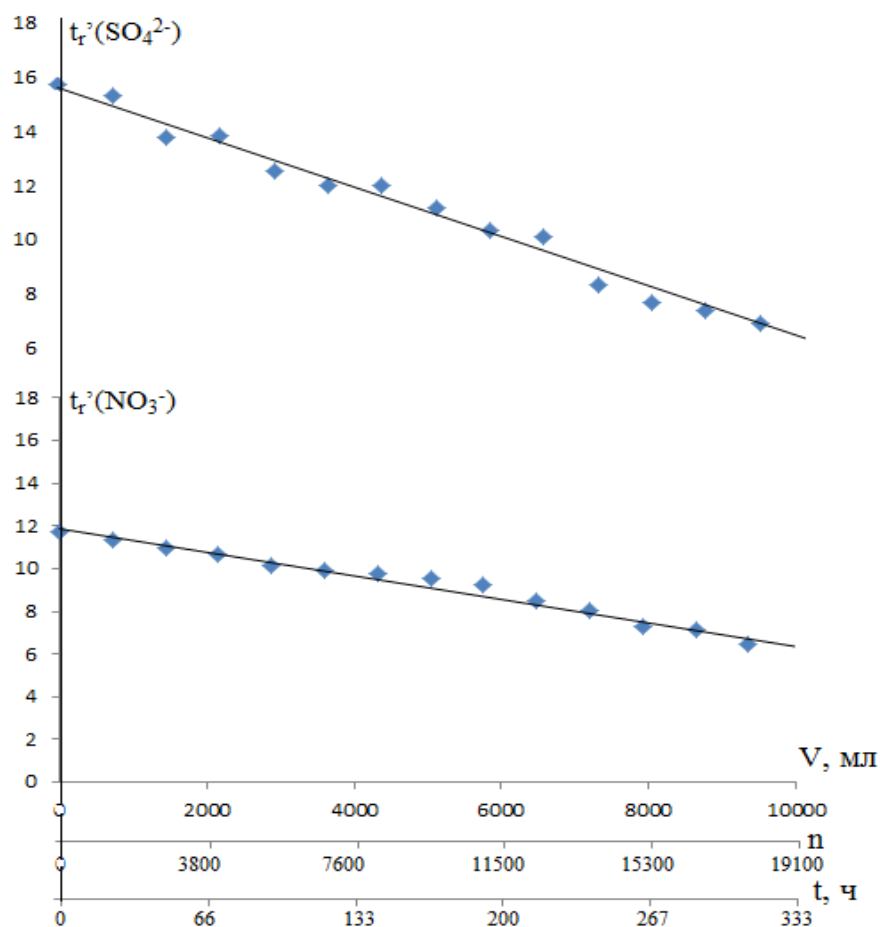


Рис. 74. Изменение исправленных времен удерживания сульфат- и нитрат-ионов в ходе эксплуатации колонки. Элюент – 10 мМ КОН. Сорбент Б-ТЭА. n – отношение объема, пропущенного элюента к объему колонки.

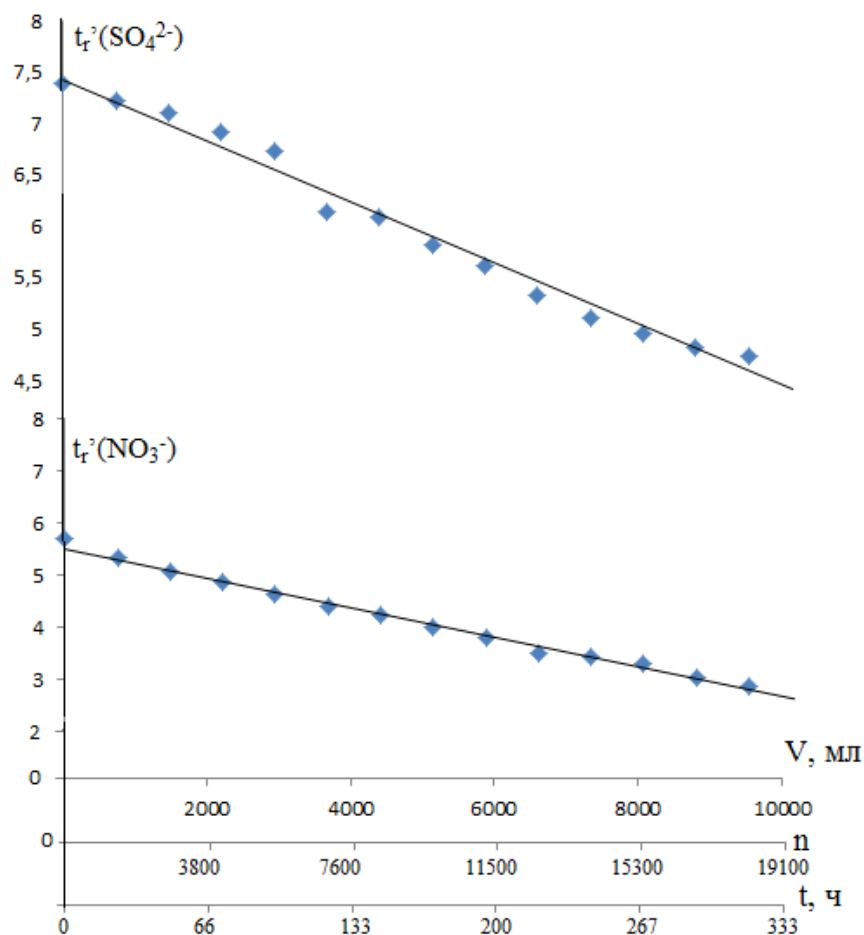


Рис. 75. Изменение исправленных времен удерживания сульфат- и нитрат-ионов в ходе эксплуатации колонки. Элюент – 23 мМ КОН. Сорбент Р-ТМА. n – отношение объема, пропущенного элюента к объему колонки.

Для обеих колонок по мере пропуска элюента наблюдается снижение исправленных времен удерживания как поляризуемых, так и неполяризуемых анионов. Уменьшение времен удерживания, возможно, связано с падением ионообменной емкости сорбента в процессе эксплуатации, что характерно, в частности, для коммерческих анионообменников. Второй причиной падения емкости может являться разрушение матрицы в процессе эксплуатации. При этом, несмотря на снижение времен удерживания анионов, длительное время сохранялась селективность разделения и эффективность колонок. В табл. 33 даны значения эффективностей, полученные в начале эксплуатации колонок и после пропуска различных объемов элюента.

Таблица 33. Изменение эффективностей колонок в процессе эксплуатации (тг/м).
 n – отношение объема пропущенного элюента к объему колонки

Анион	Сорбент Б-ТЭА				Сорбент Р-ТМА			
	Начало работы	n=4000	n=8000	n=16000	Начало работы	n=4000	n=8000	n=16000
F ⁻	16000	15000	13000	9000	47000	45000	37000	23000
Cl ⁻	46000	40000	32000	24000	45000	40000	31000	21000
NO ₂ ⁻	37000	32000	23000	15000	34000	31000	23000	12000
Br ⁻	40000	32000	26000	18000	29000	27000	20000	16000
NO ₃ ⁻	38000	33000	24000	17000	24000	20000	16000	13000
SO ₄ ²⁻	20000	19000	17000	11000	27000	22000	19000	16000

В результате все колонки с синтезированными анионообменниками были пригодны для разделения смесей анионов более двух месяцев, что является значительным преимуществом по сравнению с анионообменниками, синтезированными в лаборатории ранее [132].

ГЛАВА 6. Анализ реальных объектов

6.1. Анализ вод

Был проведен анализ образца речной воды из города Одинцово и воды из скважины. Анализ проводили на колонке размером 50×4 мм, заполненной анионообменниками Б-ДМЭА и Б-ТМА, с использованием гидроксидного и гидрокарбонатного элюентов соответственно (рис. 76, 77). Полученные результаты представлены в табл. 34 и 35.

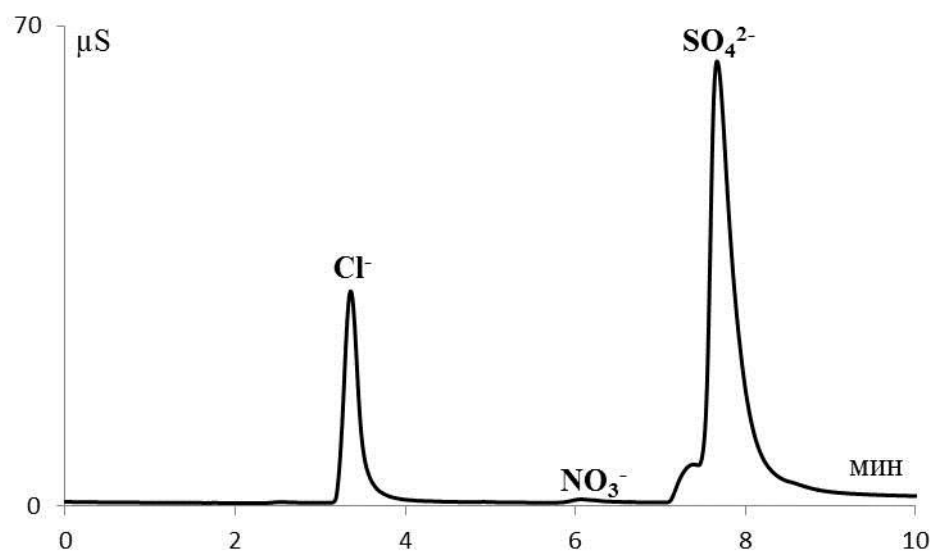


Рис. 76. Хроматограмма пробы речной воды. Сорбент: Б-ДМЭА. Элюент: 0 - 5,5 мин – 7 мМ КОН, 5,5-5,6 мин – 18 мМ КОН, 5,6-10 мин – 18 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

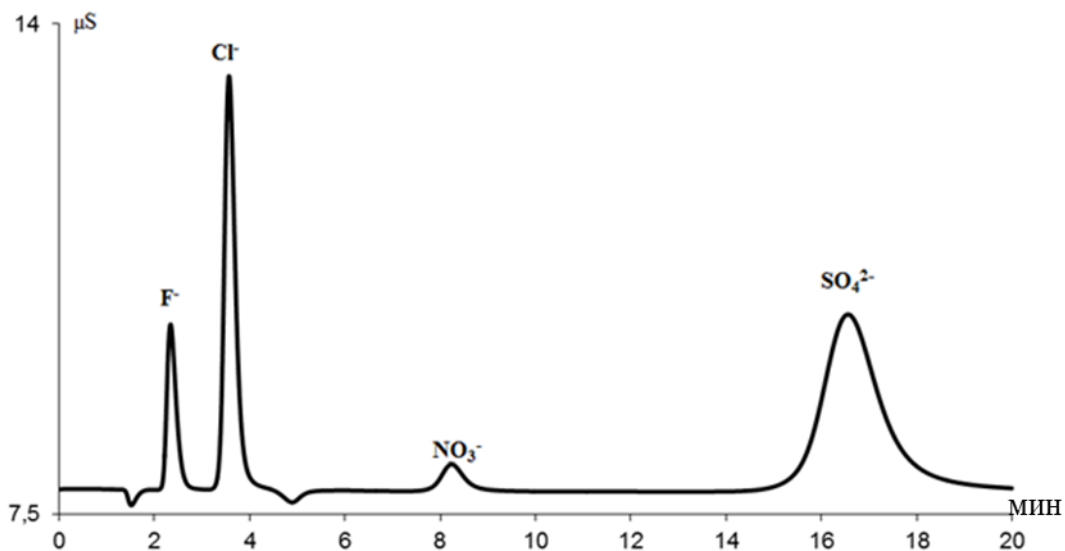


Рис. 77. Хроматограмма пробы воды скважины. Сорбент Б-ТМА. Элюент: 3 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 1 мл/мин.

Таблица 34. Результаты определения анионов в речной воде и воде из скважины (n=3, P=0,95)

Анион	Предел обнаружения		Река		Предел обнаружения		Скважина	
	C _{min} , МКГ/Л	m, нг	C, мг/л	s _r	C _{min} , МКГ/Л	m, нг	C, мг/л	s _r
F ⁻	-	-	-	-	3	0,1	7,2±0,7	0,01
Cl ⁻	2	0,1	11±1	0,02	5	0,1	3,6±0,4	0,02
NO ₃ ⁻	10	0,3	1,2±0,1	0,03	22	0,6	13±1	0,02
SO ₄ ²⁻	38	1,0	44±5	0,02	55	1,4	23±2	0,02

* ниже предела обнаружения, объем петли 25 мкл.

Таблица 35. Оценка правильности ионохроматографического определения неорганических анионов в различных водах (n=3, P=0,95)

Анион	Река				Скважина			
	Обнаружено в пробе, мг/л	Введено, мг/л	Найдено (всего), мг/л	s _r	Обнаружено в пробе, мг/л	Введено, мг/л	Найдено (всего), мг/л	s _r
F ⁻	-*	6,0	5,6±0,6	0,02	7,2±0,7	3,0	10,1±1,0	0,01
Cl ⁻	11±1	5	15±2	0,02	3,6±0,4	2,0	6,0±0,5	0,02
NO ₂ ⁻	-	10,0	9,3±0,8	0,02	-	10	10±1	0,03
Br ⁻	-	10,0	9,1±0,9	0,02	-	10	10±1	0,02
NO ₃ ⁻	1,2±0,1	0,5	2,0±0,2	0,03	13±1	5	16±2	0,02
HPO ₄ ²⁻ (PO ₄ ³⁻)	-	10	10±1	0,01	-	10,0	9,1±0,9	0,02
SO ₄ ²⁻	44±5	20	65±6	0,02	23±2	10	33±3	0,02

* ниже предела обнаружения

6.3. Анализ водной вытяжки из почвы

На сорбенте с Б-ТМА определяли содержание неорганических анионов в двух водных почвенных вытяжках (рис. 78).

Пробоподготовка: К 15 г предварительно высушенной и измельченной почвы добавляли 75 мл деионизованной воды и 5 минут встряхивали на вибросмесителе. Затем отстаивали в течение 10 мин и фильтровали через фильтр «Синяя лента».

Результаты ионохроматографического определения анионов и оценка правильности ионохроматического определения представлены в табл. 36, 37.

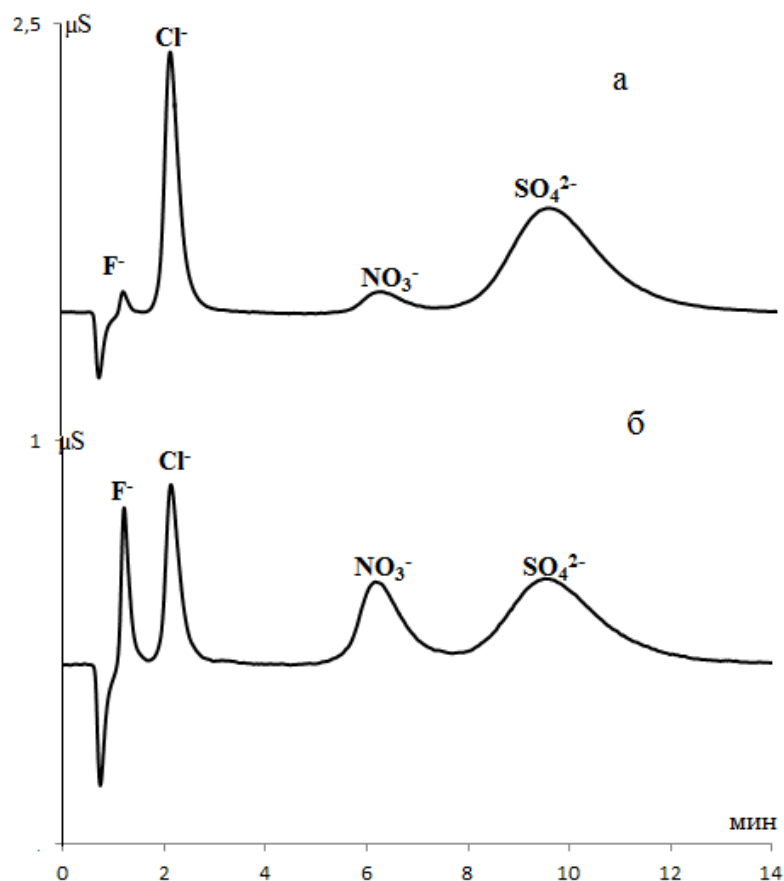


Рис. 78. Хроматограммы водных почвенных вытяжек на сорбенте Б-ТМА. Элюент: 1 мМ Na₂CO₃ + 4 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 1,5 мл/мин. 45°С. (а) – почва 1, (б) – почва 2.

Таблица 36. Результаты определения анионов в водных вытяжках из почв (n=3, P=0,95)

Анион	Предел обнаружения		Почва 1		Почва 2	
	C _{min} , мкг/л	m, нг	C, мг/л	s _r	C, мг/л	s _r
F ⁻	3	0,1	4,6±0,5	0,01	-*	-
Cl ⁻	7	0,2	13±1	0,02	38±4	0,02
NO ₃ ⁻	17	0,5	38±4	0,03	17±2	0,03
SO ₄ ²⁻	60	1,6	55±6	0,03	165±17	0,02

* ниже предела обнаружения, объем петли 25 мкл.

Таблица 37. Оценка правильности ионохроматографического определения неорганических анионов в водной вытяжке почвы (n=3, P=0,95)

Анион	Почва 1			
	Обнаружено в пробе, мг/л	Введено, мг/л	Найдено (всего), мг/л	s_r
F ⁻	4,6±0,5	2,0	5,3±0,5	0,01
Cl ⁻	13±1	5	16±2	0,02
NO ₂ ⁻	—*	10	10±1	0,03
Br ⁻	—	10,0	9,3±0,9	0,02
NO ₃ ⁻	38±4	15	50±5	0,03
HPO ₄ ²⁻	-	10,0	9,7±0,9	0,02
SO ₄ ²⁻	55±6	20	78±8	0,03

* ниже предела обнаружения

6.4 Анализ искусственной морской воды

На сорбенте с Б-ТМА определяли содержание неорганических анионов в образце искусственной морской воды (рис. 79). Пробу предварительно разбавляли в 100 раз деионизованной водой. Результаты ионохроматографического определения анионов представлены в табл. 38.

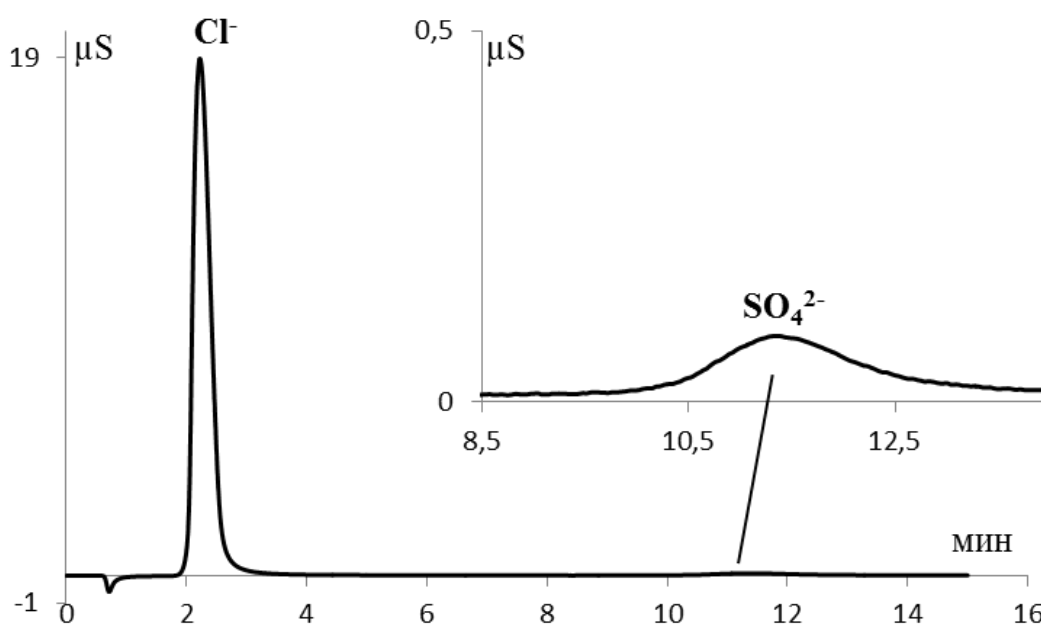


Рис. 79. Хроматограмма искусственной морской воды на сорбенте Б-ТМА. Разбавление исходного образца в 100 раз. Элюент: 1 мМ Na₂CO₃ + 4 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 1,5 мл/мин. 45°С.

Таблица 38. Результаты определения анионов в образце искусственной морской воды (n=3, P=0,95)

Анион	Предел обнаружения		Искусственная морская вода		
	C _{min} , мкг/л	m, нг	C, мг/л	C, г/л (с учетом разбавления)	s _r
Cl ⁻	7	0,2	66±7	6,6±0,7	0,02
SO ₄ ²⁻	60	1,6	2,1±0,2	0,21±0,02	0,03

объем петли 25 мкл.

Таким образом, показано, что анионообменники с разветвленным ионообменным слоем, полученные при использовании диглицидиловых эфиров, могут быть использованы для определения анионов в различных объектах. Результаты определения анионов характеризуются правильностью и воспроизводимостью, характерной для ионной хроматографии при использовании коммерческих колонок.

ВЫВОДЫ

1. Предложены новые подходы для синтеза ковалентно привитых анионообменников для ионной хроматографии на основе ПС-ДВБ, обеспечивающие возможность ковалентного закрепления на поверхности матрицы разветвленного ионообменного функционального слоя различной структуры и гидрофильности.
2. Разработан метод пространственного удаления ФГ, их гидрофилизации и создания разветвленного ионообменного слоя с использованием ЭХГ. Показано, что данный метод позволяет вводить в структуру ФГ не более трех четвертичных атомов азота, а полученные таким способом сорбенты характеризуются максимальной эффективностью по поляризуемому нитрат-иону до 15000 тт/м.
3. Предложен метод синтеза анионообменников с разветвленным ионообменным слоем, позволяющий одновременно вводить в структуру слоя гидрофильный спейсер и триметиламмониевую ФГ за счет алкилирования аминосополимера ГТМА и ХТМА. Отмечено, что ГТМА является более перспективным алкилирующим агентом, чем ХТМА, поскольку обеспечивает лучшую воспроизводимость и экспрессность синтеза. Полученные с использованием ГТМА и ХТМА сорбенты характеризуются высокими значениями эффективности по поляризуемым анионам (до 56000 тт/м для нитрат-иона) в изократическом режиме элюирования.
4. Предложено использование соединений класса диэпоксидов для ковалентного закрепления гидрофильного разветвленного ионообменного слоя. Показано, что создание разветвленного функционального слоя позволяет добиться более значительного снижения неионообменных взаимодействий между матрицей и поляризуемыми анионами за счет экранирования поверхности матрицы.
5. Изучено влияние структуры и гидрофильности ФГ и спейсера на селективность и эффективность анионообменников, полученных с использованием диглицидиловых эфиров. Установлено, что для сорбентов с 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера при увеличении числа гидрофильных заместителей в структуре ФГ от 0 до 2 происходит снижение селективности и рост эффективности по поляризуемым анионам, тогда как для сорбентов,

модифицированных РДГЭ, гидрофильность ФГ практически не влияет на хроматографические свойства.

6. Показано, что наилучшими хроматографическими свойствами характеризуются сорбенты с разветвленным ионообменным слоем, полученным при использовании 1,4-БДДГЭ и третичных аминов, содержащих 1 или 2 гидрофильных заместителя. Такие анионообменники позволяют проводить разделение семи неорганических анионов менее чем за 8-14 мин с эффективностью по поляризуемому нитрат-иону до 51000 тт/м в изократическом режиме элюирования.
7. Установлено, что наилучшие результаты обеспечивают схемы синтеза, включающие ацилирование ПС-ДВБ уксусным ангидридом – восстановительное аминирование метиламином – алкилирование ГТМА или диглицидиловыми эфирами с дальнейшим аминированием по концевому оксирановому циклу аминами различной гидрофильности. Продемонстрировано, что полученные сорбенты стабильны и могут применяться для одновременного определения восьми анионов (фторида, формиата, хлорида, нитрита, бромида, нитрата, сульфата и фосфата) в градиентном режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности.

Список литературы

1. Bruggink C., Wuhrer M., Koeleman C. A. M., Barreto V., Liu Y., Pohl C., Ingendoh A., Hokke C.H., Deelder A.M. Oligosaccharide analysis by capillary-scale high-pH anion-exchange chromatography with on-line ion-trap mass spectrometry. // *J. Chromatogr. B.* 2005. V.829. P.136–143.
2. Borba B.M., Rohrer J.S., Pohl C.A., Saini C. Determination of trace concentrations of bromate in municipal and bottled drinking waters using a hydroxide-selective column with ion chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V.1085. P.23–32.
3. Lin R., Borba B.M., Srinivasan K., Woodruff A., Pohl C. Matrix diversion methods for improved analysis of perchlorate by suppressed ion chromatography and conductivity detection. // *Anal. Chim. Act.* 2006. V.567. P.135–142.
4. Karu N., Hutchinson J.P., Dicoski G.W., Hanna-Brown M., Srinivasan K., Pohl C.A., Haddad P.R. Determination of pharmaceutically related compounds by suppressed ion chromatography: IV. Interfacing ion chromatography with universal detectors. // *J. Chromatogr. A.* 2012. V.1253. P.44– 51.
5. Weitzhandler M., Barreto V., Pohl C., Jandik P., Cheng J., Avdalovic N. CarboPack PA20: a new monosaccharide separator column with electrochemical detection with disposable gold electrodes. // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 2004. V.60. P.309–317.
6. Lu Z., Liu Y., Barreto V., Pohl C., Avdalovic N., Joyce R., Newton B. Determination of anions at trace levels in power plant water samples by ion chromatography with electrolytic eluent generation and suppression. // *J. Chromatogr. A.* 2002. V.956. P.129–138.
7. Liu X., Pohl C.A. Comparison of reversed-phase/cation-exchange/anion-exchange trimodal stationary phases and their use in active pharmaceutical ingredient and counterion determinations. // *J. Chromatogr. A.* 2012. V.1232. P.190– 195.
8. Schminke G., Seubert A. Comparison of ion chromatographic methods based on conductivity detection, post-column-reaction and on-line-coupling IC-ICP-MS for the determination of bromate Fresenius. // *J. Anal. Chem.* 2000. V.366. P.387–391.

9. Grimm A., Seubert A. Influence of modifier-free hydroxide eluents on the separation of carbohydrates by anion exchange chromatography. // *Microchim. Acta*. 2004. V.146. P.97–102.
10. Köhler K., Nowak M., Seubert A. Determination of nitrite and bromate in disinfected water sample at the low mg/L level by means of a high-capacity anion exchanger. // *J. Anal. Chem.* 1997. V.358. P.551–553.
11. Karu N., Dicoski G.W., Hanna-Brown M., Haddad P.R. Determination of pharmaceutically related compounds by suppressed ion chromatography: I. Effects of organic solvent on suppressor performance. // *J. Chromatogr. A*. 2011. V.1218. P.9037– 9045.
12. Karu N., Dicoski G.W., Hanna-Brown M., Haddad P.R. Determination of pharmaceutically related compounds by suppressed ion chromatography: II. Interactions of analytes with the suppressor. // *J. Chromatogr. A*. 2012. V.1224. P.35– 42.
13. Karu N., Hutchinson J.P., Dicoski G.W., Hanna-Brown M., Srinivasan K., Pohl C.A., Haddad P.R. Determination of pharmaceutically related compounds by suppressed ion chromatography: III. Role of electrolytic suppressor design. // *J. Chromatogr. A*. 2012. V.1233. P.71– 77.
14. Weiss J, *Handbook of ion chromatography*. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2004. P.47-86.
15. Lucy C. A., *Chromatography*. New York. Elsevier. 2004. P.175–178.
16. Yang B., Zhang F., Liang X. A simplified ion exchange bead-based KOH electro-dialytic generator for capillary ion chromatography. // *Talanta*. 2009. V.79. P.68–71.
17. Liu Y., Barreto V., Cheng J., Jandik P., Pohl C.A. New developments in capillary ion chromatography systems using on-line electrolytic eluent generation. // *White Paper* 70461.
18. Lucy C.A., Wahab M.F. Advances in high-speed and high-resolution ion-chromatography // *Advances in ion chromatography*. V.31. N. S4b. (2013) 38.
19. Tyrrell E., Shellie R.A., Hilder E.F., Pohl C.A., Haddad P.R. Fast ion chromatography using short anion columns // *J. Chromatogr. A*. 1216 (2009) 8512–8517.

20. Ng B.K., Shellie R.A., Dicoski G.W., Bloomfield C., Liu Y., Pohl C.A., Haddad P.R. Methodology for porting retention prediction data from old to new columns and from conventional-scale to miniaturised ion chromatography systems. // *J. Chromatogr. A*. 2011. V.1218. P.5512– 551.
21. Tyrrell E., Hilder E.F., Shalliker R.A., Gisinovsky R.W., Shellie R.A., Breadmore M.C., Pohl C.A., Haddad P.R. Methodology for porting retention prediction data from old to new columns and from conventional-scale to miniaturised ion chromatography systems. // *J. Chromatogr. A*. 2011. V.1218. P.5512– 5519.
22. Kuban P., Dasgupta P.K. Capillary ion chromatography. // *J. Sep. Sci.* 2004. V.27. P.1441–1457.
23. Tyrrell E., Hilder E.F., Shalliker R.A., Gisinovsky R.W., Shellie.A., Breadmore M.C., Pohl C.A., Haddad P.R. Packing procedures for high efficiency, short ion-exchange columns for rapid separation of inorganic anions// *J. Chromatogr. A*. 2008. V.1208. P.95–100.
24. Wahab M.F., Pohl C.A., Lucy C.A. Colloidal aspects and packing behaviour of charged microparticulates in high efficiency ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2012. V.1270. P.139– 146.
25. Buszevski B., Jackowska M., Bocain S., Kosobucki P., Gawdzik B. Functionalized polymeric stationary phases for ion chromatography. // *J. Sep. Sci.* 2011. V.34. P.601-608.
26. Pohl C., Saini C. New developments in the preparation of anion exchange media based on hyperbranched condensation polymers. // *J. Chromatogr. A*. 2008. V.1213. P.37-44.
27. <http://www.chromatographyonline.com/node/221342>.
28. Pohl C.A., Recent Developments in Ion-Exchange Columns for Ion Chromatography, *LC-GC Europe*, 31 (2013) 16-22.
29. Pohl C.A., Saini C. Agglomerated ion exchange particle bed and method. // US Patent. No.0062854A1. 2007.
30. Pohl C.A., Saini C. Coated resins ion exchange composition. // US Patent. No.4376047. 1983.
31. Chambers S.D., Pohl C.A., Lucy C.A. Agglomerated carbon based phases for anion exchange chromatography. // *J. Chromatogr. A*. 2011. V.1218. P.263–269.

32. Pohl C.A. Handbook of Pharmaceutical analysis by HPLC. New York. Elsevier. 2005. P.222-230.
33. Haddad P.R., Jackson P.E. Ion chromatography: principles and application. New-York. Elsevier, 1990. 776p.
34. Nair L.M., Saari-Nodhaus R., Montgomery R.M. Applications of a new methacrylate-based anion stationary phase for the separation of inorganic anions. // J. Chromatogr. A. 1997. V.789. P.127-134.
35. Haldna U., Palvadre R., Pentshuk J., Kleemeier T. Preparation of low-capacity anion-exchange resin for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix. // J. Chromatogr. 1985. V.350. P.296-298.
36. Saari-Nordhaus R., Henderson I.K., Anderson J.M. Universal stationary phase for the separation of anion on suppressor-based and single-column ion chromatographic systems. // J. Chromatogr. 1991. V.546. P.89-99.
37. Иванов В.А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.1. С.5-31.
38. Srinivasan K., Zakaria P., Avdalovic N., Pohl C.A., Haddad P. Anion exchange particle-bound flow-through porous monolith. // US Patent. No.1303671B2. 2007.
39. Srinivasan K., Zakaria P., Avdalovic N., Pohl C.A., Haddad P. Anion exchange particle-bound flow-through porous monolith. // US Patent. No.0173346A1. 2005.
40. Huang Z., Zhu Z., Subhani Q., Yan W., Guo W., Zhu Y. Simultaneous determination of iodide and iodate in povidone iodine solution by ion chromatography with homemade and exchange capacity controllable columns and column-switching technique. // J. Chromatogr. A. 2012. V.1251. P.154–159.
41. Kazarian A., Taylor M. R., Haddad P.R., Nesterenko P.N., Paull B. Ion-exchange and hydrophobic interactions affecting selectivity for neutral and charged solutes on three structurally similar agglomerated ion-exchange and mixed-mode stationary phases. // Analyt. Chim. Act. 2013. V.803. P.143–153.
42. Gokmen M T., Prez F.E. Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. // Progr. Polym. Scien. 2012. V.37. P.365–405.

43. Lungfiel K., Seubert A. Varying the porous structure of polystyrene/divinylbenzene beads prepared by Ugelstads activated swelling technique and examining its reversed phase HPLC properties. // *J. Chromatogr. A* 2014. V.1358. P.117-127.
44. Pirogov A.V., Chernova M.V., Nemtseva D.S., Shpigun O.A. Sulfonated and sulfoacylated poly(styrene-divinylbenzene) copolymers with different degree of cross-linking as matrices for cation and anion chromatography. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V.376. No.5. P.745-752.
45. Kulin L.-I., Flodin P. Monosized polymer particles in size-exclusion chromatography. // *J. Chromatogr.* 1990. V.514. P.1-9.
46. Füllner R., Schäfer H., Seubert A. Effect of the porosity of PS–DVB-copolymers on ion chromatographic behavior in inverse size-exclusion and ion chromatography. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V.372. P.705–711.
47. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. // *Reactive and Functional Polymers.* 2002. V.53. P.193-203.
48. Penner N.A., Nesterenko P.N., Ilyin M.M., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Investigation of the properties of hypercrosslinked polystyrene as a stationary phase for high-performance liquid chromatography. // *Chromatographia.* 1999. V.50. No.9/10. P.611-620.
49. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material. Mechanisms of retention // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 987. P.67-75.
50. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review. // *J. Chromatogr. A.* 2002. V.965. P.65-73.
51. Penner N.A., Nesterenko P.N. Anion-exchange ability of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene. // *Anal. Commun.* 1999. V.36. P.199-201.
52. Davankov V., Tsyurupa M. Preparative frontal size-exclusion chromatography of mineral ions on neutral hypercrosslinked polystyrene. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V.1087. P.3-12.

53. Penner N.A., Nesterenko P.N., Khryashevsky A.V., Stranadko T.N., Shpigun O.A. A novel stationary phase for the high performance liquid chromatographic separation and determination of phenols. // *Mendeleev Commun.* 1998. P.24-27.
54. Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Обьедкова Е.В., Даванков В.А. Использование сверхсшитого полистирола как сорбента для твердофазной экстракции при анализе лекарств в биологических объектах методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ). // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2010. Т.10. Вып.1. С.5-14.
55. Stillian J.R., Pohl C.A. New latex-bonded pellicular anion exchangers with multi-phase selectivity for high-performance chromatographic separations. // *J. Chromatogr.* 1990. V.499. P.249-266.
56. Jaeger W., Bohrisch J., Laschewsky A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms - Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes. // *Progr. Polym. Sc.* 2010. V.35. P.511–577.
57. Huang Z., Xi L., Subhani Q., Yan W., Guo G., Zhu Y. Covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with quaternary ammonium groups and its application in ion chromatography. // *Carbon.* 2013. V.62. P.127–134.
58. Huang Z., Wu H., Wang F., Yan W., Guo W., Zhu Y. Polystyrene-divinylbenzene stationary phases agglomerated with quaternized multi-walled carbon nanotubes for anion exchange chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 2013. V.1294. P.152–156.
59. Maa Y., Horvath C. Rapid analysis of proteins and peptides by reversed-phase chromatography with polymeric micropellicular sorbents. // *J. Chromatogr.* 1988. V.445. P.71-86.
60. Rounds M.A., Regnier F.E. Synthesis of a non-porous, polystyrene-based strong anion-exchange packing material and its application to fast high-performance liquid-chromatography of proteins. // *J. Chromatogr.* 1988. V.443. P.73-83.
61. Bonn G., Huber C., Oefner P. Nucleic acid separation on alkylated nonporous polymer beads. // *US Patent No. 5 585 236.* 1996.
62. Buchmeiser M.R. New synthetic ways for the preparation of high-performance liquid chromatography supports. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V.918. P.233-266.

63. Sharlene R. Williams, Timothy E. Long Recent advances in the synthesis and structure–property relationships of ammonium ionenes Progress in Polymer Science 34 (2009) 762–782
64. Пирогов А.В. Полиэлектrolитные сорбенты для ионной хроматографии. // Журн. анал. химии. 2000. Т.55. №12. С.1285-1291.
65. Е.В. Иванайнен, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун. Оптимизация условий эксплуатации полиэлектролитных сорбентов. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2009. Т.50. №4. С.245-251.
66. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Полиэлектrolитные сорбенты для ионной хроматографии на основе полистирол-дивинилбензольной матрицы. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.1. С.52-59.
67. Savina I.N., Galaev I.Y., Mattiasson B. Anion-exchange super macroporous monolithic matrices with grafted polymer brushes of N,N-dimethylaminoethyl-methacrylate. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1092 P.199–205.
68. Okubo M., K. Ikegami, and Y. Yamamoto. Preparation of micron-size monodisperse polymer microspheres having chloromethyl group. // Colloid. Polym. Sci. 1989. V.267. P.193-200.
69. Subramonian S. Anion-exchange resins from vinylbenzyl chloride: control of hydrolysis during polymerization. // Reactive and Functional Polymers. 1989. V.29. P.129-133.
70. McMaster E.L. Resinous insoluble nitrogen-containing polymers derived from vinylbenzyl chloride and vinylpyridines. // US Patent. №3022253. 1962.
71. Ezzeldin H.A., Apblett A., Foutch G.L. Synthesis and properties of anion exchangers derived from chloromethyl styrene codivinylbenzene and their use in water treatment. // Int. J. Polym. Sci. 2010. V.2010. P.1-9.
72. Дудин А.А., Кузнецов П. В., Халахин В.В., Сухих А.С. Эпоксиреагент Хуберта в конструировании адсорбентов аффинного типа, используемых в хроматографии лекарственных веществ и природных соединений. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 4. С.481-500.

73. Yang R., Jiang S., Liu X., Chen L. Chloromethylstyrene encapsulated and quaternized silica anion exchanger in high performance liquid chromatography. // *Talanta*. 1999. V.48. P.1045–1050.
74. Yang R., Jiang S., Chen L. Maleic acid–styrene encapsulated silica cation exchanger in high performance liquid chromatography. // *Talanta*. 2001. V.55. P.1091–1096.
75. Ztirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Preparation and characterisation of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups. // *J. Chromatogr. A*. 2014. V.1323. P.104-114.
76. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Дьячков И.А., Шпигун О.А. Влияние алкилирующего агента на селективность и эффективность новых полимерных анионообменников. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*. 2011. Т.52. №5. С.375-381.
77. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Влияние строения функциональной группы на свойства новых полистирол-дивинилбензолных анионообменников // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. Вып. 4. С.235-277.
78. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Подвижные фазы для определения поляризуемых анионов на полистирол-дивинилбензолных анионообменниках. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2007. Т.48. №5. С.352-356.
79. Bauman W.C., Kellar R. Anion-exchange resin. U.S. 2614099 (1953). // *Chem. Abstr*. 1953. V.47. P.2401.
80. Laskin S., Drew R.T., Cappiello V. Inhalation carcinogenicity of alpha halo ethers. II. Chronic inhalation studies with chloromethyl methyl ether. // *Arch. Environ. Health*. 1975. V.30. P.70-72.
81. Fussler R., Schafer H., Seubert A. Effect of the porosity of PS-DVB-copolymers on ion chromatographic behavior in inverse size-exclusion and ion chromatography. // *Anal. Bioanal. Chem*. 2002. V.372. P.705-711.

82. Schminke G., Seubert A. Simultaneous determination of inorganic disinfection by-products and seven standart anions by ion chromatography. // J. Chromatogr. A. 2000. V.890. P.295-301.
83. Li J., Fritz J.S. Novel polymeric resins for anion-exchange chromatography. // J. Chromatogr. A. 1998. V.793. P.231-238.
84. Kitahara K., Hirai Y., Toshihama I., Hanada T., Nagashima K., Arai S., Yamashita Y. Preparation of monodispersed porous polymer resins and their application to stationary phases for high-performance liquid chromatographic separation of carbohydrates. // Anal. Sci. 2001. V.17. P.1225-1228.
85. Barron R.E., Fritz J.S. Effect of functional group structure on the selectivity of low-capacity anion exchangers for monovalent anions. // J. Chromatogr. 1984. V.284. P.13-25.
86. Ford W.T., Yacoub A. A carbon-13 NMR method to determine the origin of crosslinked chloromethyl polystyrenes used in polymer-supported synthesis. // J. Org. Chem. 1981. V.46. P.819-821.
87. Corradini C., Corradini D., Huber C.G., Bonn G.K. Synthesis of a polymeric-based stationary phase for carbohydrate separation by high-pH anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. // J. Chromatogr. A.1994. V.685. P.213-220.
88. Corradini C., Corradini D., Huber C.G., Bonn G.K. High performance anion-exchange chromatography of carbohydrates using a new resin and pulsed amperometric detection. // Chromatographia. 1995. V.41. №9/10. P.511-515.
89. Tumelty D., Schwarz M.K., Needels M.C. Solid-phase synthesis of substituted 1-phenyl-2-aminomethyl-benzimidazoles and 1-phenyl-2-thiomethyl-benzimidazole. // Tetrahedron Letters. 1998. V.39. P.7467-74708.
90. Schwars M.K., Tumelty D., Gallop M.A. Solid-phase synthesis of 1,5-benzodiazepin-2-ones. // Tetrahedron Letters. 1998. V.39. P.8397-8400.
91. Scheuerman R.A., Tumelty D. The reduction of aromatic nitro groups on solid supports using sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). // Tetrahedron Letters. 2000. V.41. P.6531-6535.
92. Neudachina L.K., YatlukYu.G., Baranova N.V., Pestov A.V., Vshivkov A.A., PlekhanovaA.Yu., Zorina M.V. Synthesis and physicochemical properties of

- chelating sorbents containing functional groups of N-aryl-3-aminopropionic acids.
// Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2006. V.55. №5. P.829-834.
93. Phillips G. B., Wei G.P. Solid phase synthesis of benzimidazoles // Tetrahedron Letters. 1996. V.37. P.4887-4890.
94. Hari A., Miller B.L. A new method for the mild and selective reduction of aryl nitrogroups on solid supports // Tetrahedron Letters. 1999. V.40. P.245-248.
95. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Синтез новых полимерных анионообменников с использованием реакции нитрования. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. Вып.4. С.473-481.
96. Wutcher R.B. Direct acylaminomethylation of aromatic polymers. // US Patent 3791996. 1974.
97. Nowak M., Seubert A. Spacer-modified stationary phases for anion chromatography: Alkyl- and carbonylalkylspacers - A comparison. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V.366. P.341-345.
98. Arata K., Nakamura H., Shouji M. Friedel-Crafts acylation of toluene catalyzed by solid superacids. // Applied Catalysis A: General. 2000. V.197. P.213-219.
99. Gao Y., Li H.-M. Synthesis and characterization of acetylated syndiotactic polystyrene. // Polym. Int. 2004. V.53. P.1436-1441.
100. Zikos C., Alexiou G., Ferderigos N. Lewis acid-nitromethane complex-promoted Friedel-Crafts reactions of PS-DVB resins. // Tetrahedron Letters. 2006. V.47. P.8711-8715.
101. Gao B., Wang L., Du R. Studies on chloroacylation reaction process of crosslinked polystyrene microspheres with ω -chloroacylchloride as reagent. // Journal of macromolecular science. Part A. 2010. V.47. P.927-934.
102. Warth L.M., Fritz J.S. Effect of length of alkyl linkage on selectivity of anion-exchange resins. // J. Chromatogr. Sci. 1988. V.26. P.630-635.
103. Schmidt N., Biesaga M., Seubert A. Trace anion determination in concentrated nitric acid by means of two coupled ion chromatography systems. // Microchim. Acta. 2004. V.146. P.119-128.
104. Nowak M., Seubert A. Application of experimental design for the characterisation of a novel elution system for high-capacity anion chromatography with suppressed conductivity detection. // J. Chromatogr. A. 1999. V.855. P.91-109.

105. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Влияние ацилирующего агента на селективность анионообменников и эффективность разделения. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2007. Т.48. №5. С.347-351.
106. Caze C., Hodge P. Friedel-Crafts acylations of crosslinked polystyrenes using ω -halogenoacyl chlorides. // Macromol. Chem.1990. V.191. P.1633-1640.
107. Xu H., Hu X. Preparation of anion exchangers by reductive amination of acetylated crosslinked polystyrene. // Reactive and Functional Polymers.1999. V.42. P.235-242.
108. Xu H., Hu X. A novel way to prepare anion exchangers based on crosslinked polystyrene. // Polym. Bulletin. 1998. V.40. P.47-53.
109. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Синтез и хроматографические свойства новых полимерных анионообменников. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2011. Т.52. №3. С.194-198.
110. Li Y., Yang J., Jin J., Sun X., Wang L., Chen J. New reversed-phase/anion-exchange/hydrophilic interaction mixed-mode stationary phase based on dendritic polymer-modified porous silica. // J. Chromatogr. A. 2014. V.1337. P.133-139.
111. Slingsby R.W., Pohl C.A., Jagodzinski J.J., Narayanan L.P., Weizhandler M. Anion-exchange resin including ion-exchange groups with at least two nitrogen groups, and methods of making and using same. // US Patent. No. 6248698B1. 2001.
112. Pohl C.A., Saini C. Coated ion-exchanged substrate and method of forming. // US Patent. No.7291395. 2007.
113. Pohl C.A., Saini C. Coated ion-exchanged substrate and method of forming. // US Patent. No.0181224A1. 2005.
114. Studzińska S., Rola R., Buszewski B. Determination of nucleotides in infant milk formulas using novel dendrimer ion-exchangers. // J. Chromatogr. B. 2014. V.949. P.87-93.
115. Bocian S., Studzińska S., Buszewski B. Functionalized anion exchange stationary phase for separation of anionic compounds. // Talanta. 2014. V.127. P.133-139.
116. Jackowska M., Bocian S., Gawdzik B., Grochowicz M., Buszewski B. Influence of chemical modification on the porous structure of polymeric adsorbents. // Mat. Chem. Phys. 2011. V.130. P.644–650.

117. Jackowska M., Bocian S., Buszewski B. Dendrimer modified silica gel for anion exchange chromatography: synthesis, characterization and application. // *Analyst*. 2012. V.137 P.4610-4622.
118. <http://www.dionex.com/en-us/products/ion-chromatography/ic-rfic-systems/ics-5000/lp-72594.html>
119. Kuban P., Dasgupta P.K., Pohl C.A. Open tubular anion exchange chromatography. Controlled layered architecture of stationary phase by successive condensation polymerization. // *Anal. Chem.* 2007. V.79. P.5462-5467.
120. Schottel B.L., Chifotides H.T., Dunbar K.R. Anion-p interactions. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V.37. P.68–83.
121. Gjedre D.T., Fritz J.S. Sodium and potassium benzoate and benzoic acid as eluents for ion chromatography. // *Anal. Chem.* 1981. V.53. P.2324-2327.
122. Fritz J.S. Factors affecting selectivity in ion chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V.1085. P.8-17.
123. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Синтез и сравнение хроматографических свойств полимерных анионообменников с диметилгидразиниевыми и алкиламмониевыми функциональными группами. // *Журн. Аналит. Химии.* 2008.Т.63. №1.
124. Liang C., Lucy C.A. Characterization of ion chromatography columns based on hydrophobicity and hydroxide eluent strength. // *J. Chromatogr. A.* 2010. V.1217. P.8154-8160.
125. Bruzzoniti M., Mentasti E., Pohl C., Riviello J., Sarzanini C. Effect of ion-exchange site and eluent modifiers on the anion-exchange of carboxylic acids. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V.925. P.99-108.
126. <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitedl.htm>. 2013.
127. Madden J.E., Avdalovic N., Haddad P.R., Havel J. Prediction of retention times for anions in linear gradient elution ion chromatography with hydroxide eluents using artificial neural networks. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V.910. P.173-179.
128. Madden J.E., Haddad P.R. Critical comparison of retention models for the optimisation of the separation of anions in ion chromatography II. Suppressed anion chromatography using carbonate eluents. // *J. Chromatogr. A.* 1999. V.850. P.29-41.
129. Madden J.E., Avdalovic N., Jackson P.E., Haddad P.R. Critical comparison of retention models for optimisation of the separation of anions in ion

chromatography III. Anion chromatography using hydroxide eluents on a Dionex AS11 stationary phase. // J. Chromatogr. A. 1999. V.837. P.65-74.

130. Havel J., Madden J.E., Haddad P.R. Prediction of retention times for anions in ion chromatography using artificial neural networks. // J. Chromatogr. A. 1999. V.49. P. 481-488.

131. Madden J.E., Haddad P.R. Critical comparison of retention models for optimisation of the separation of anions in ion chromatography I. Non-suppressed anion chromatography using phthalate eluents and three different stationary phases. // J. Chromatogr. A. 1998. V.829. P.65-80.

132. Затираха А.В. новые полистирол–дивинилбензолные анионообменники с повышенной гидрофильностью для ионной хроматографии. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. 2011. 121 с.