

УДК 543.544.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОВЫШЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОСТИ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО УДАЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АНИОНООБМЕННИКОВ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О.И. Щукина, А.В. Затираха, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: spigun@analyt.chem.msu.ru)

Для повышения эффективности анионообменников на основе сополимеров стирола и дивинилбензола в ионной хроматографии предложен новый метод пространственного удаления и гидрофиллизации функциональных групп с использованием эпихлоргидрина. Синтез включает ацилирование матрицы уксусным ангидридом, восстановительное аминирование гидрохлоридом метиламина, алкилирование аминированной фазы эпихлоргидрином, аминирование диметиламином по концевому атому хлора и кватернизацию концевой аминогруппы эпихлоргидрином. Полученные анионообменники позволяют одновременно определять 8 анионов (F^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) и демонстрируют хорошую эффективность (более 62000 мг/м по HPO_4^{2-}) при работе в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности.

Ключевые слова: анионообменники, ионная хроматография, полистирол-дивинилбензол, определение анионов.

Разработка неподвижных фаз для высокоэффективного и селективного разделения неорганических анионов – актуальная задача современной ионной хроматографии. Для анионообменников на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) особенно важен вопрос повышения эффективности по поляризуемым анионам, в частности по бромиду и нитрату. Неионообменные взаимодействия этих анионов с ароматическими кольцами матрицы приводят к возрастанию удерживания и уширению их пиков, более низкой эффективности колонки по поляризуемым анионам по сравнению с неполяризуемыми сульфат- и фосфат-ионами [1]. Из литературных данных известны два подхода снижения взаимодействия анионов с матрицей сорбентов и повышения эффективности анионообменников, применяемые на этапе синтеза ионообменников: пространственное удаление функциональных групп (ФГ) от матрицы и повышение гидрофильности сорбента путем внедрения гидрофильных радикалов в структуру функциональной группы.

Пространственное удаление ФГ за счет введения спейсеров между ароматической основой и функциональной группой способствует повышению эффективности анионообменника [2–4] как по неполяризуемым, так и по поляризуемым анионам. Для последних наблюдается также снижение относительного удерживания.

Кроме того, при увеличении длины спейсера возрастает селективность сорбента. Наиболее распространенные способы введения спейсеров – ацилирование ω -хлорацилхлоридами или алкилирование матрицы *n*-бромалкенами [2, 5–10].

Увеличение гидрофильности функциональной группы и спейсера также приводит к повышению эффективности анионообменника. Установлено, что среди полученных сорбентов наилучшей эффективностью и селективностью обладает анионообменник с наиболее гидрофильной функциональной группой *N,N*-диметилгидразина [3], что подтверждает перспективность поиска новых гидрофильных функциональных групп. Существует ряд способов введения в структуру сорбента гидрофильных фрагментов. Наиболее часто используют вариант введения в структуру сополимера гидрофильных функциональных четвертичных аммониевых групп через аминирование галоген-функционализированных матриц гидрофильными аминами, например диметилэтаноломином (ДМЭА) или метилдиэтаноломином (МДЭА) [2, 3, 5–7, 11]. Анионообменники с высокой эффективностью по поляризуемым анионам были получены в работах [5, 6] при использовании ДМЭА для аминирования двух ПС-ДВБ-матриц (алкилированной 5-бромпентеном-1 и ацилированной 4-бром-

бутирилхлоридом), а в работе [7] в аналогичных схемах синтеза был использован МДЭА. Сорбенты, модифицированные таким образом, проявляют высокую селективность, а эффективность по поляризуемым анионам сопоставима с эффективностью по неполяризуемым.

Перспективным путем получения гидрофильных функциональных групп является алкилирование вторичных и третичных аминогрупп соединениями класса оксиранов [2,8,12-15]. Такой подход весьма удобен, поскольку соединения класса оксиранов обладают высокой реакционной способностью, и их использование делает синтез анионообменника более экспрессным и воспроизводимым, а также позволяет получить более гидрофильные ФГ. При этом апробация пространственного удаления ФГ с одним и двумя гидрофильными заместителями при атоме азота от матрицы алкилкарбонильным спейсером [2] продемонстрировала возможность улучшения свойств анионообменников при сочетании повышения гидрофильности ФГ с ее пространственным удалением от матрицы сорбента. Дальнейшая гидрофилизация поверхности сорбента может быть достигнута путем введения в структуру спейсера более гидрофильных (по сравнению с карбонильными группами) гидроксигрупп.

Цель данной работы – получение новых анионообменников для ионной хроматографии с использованием эпихлоргидрина для пространственного удаления и гидрофилизации ФГ, а также изучение их хроматографических свойств в изократическом и градиентном режимах ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности при использовании разных подвижных фаз.

Экспериментальная часть

Приборы и материалы. Эксперименты проводили с использованием карбонатных, гидрокарбонатных и буферных растворов в качестве элюентов на ионном изократическом хроматографе «Стайер» («Аквилон», Россия), укомплектованном кондуктометрическим детектором (модель CD-510) и электромембранным подавителем фонового сигнала элюента «Стайер», модель Emces 21 («Аквилон», Россия), ионном хроматографе «Dionex ICS 3000» («Thermo Scientific», США) с использованием гидроксидного элюента при градиентном режиме элюирования (0–5 мин 5 мМ КОН; 5–7 мин 20 мМ КОН) и при скорости потока элюента 0,5 мл/мин. Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения

Мультихром версия 1.5 (ЗАО «Амперсенд», Россия), Chromeleon 6.8 («Thermo Scientific», США).

В качестве матрицы для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%, диаметром зерен $3,3 \pm 0,2$ мкм, площадью поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$, общим объемом пор $0,64 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор 6 нм (лаборатория хроматографии химического факультета МГУ).

Для модифицирования матрицы применяли следующие реактивы: AlCl_3 («ч.д.а.», «Aldrich», США), $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ («Aldrich», США), CS_2 (99,9%, «AcrosOrganics», Бельгия), NaBH_3CN («Aldrich», США), $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ («Aldrich», США), EtOH («ч.д.а.», «Лабтех», Россия), эпихлоргидрин (ЭХГ) ($\geq 98,0\%$, «Fluka», Германия), NaOH («х.ч.», «Химмед», Россия), HCl («х.ч.», «Химмед», Россия), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (ДМА) (45%-й раствор, «Aldrich», США).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали следующие реактивы: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , Na_2HPO_4 , KBr, KNO_3 , NH_4Cl все «ч.д.а.», NaF «х.ч.», NaCOONa «х.ч.» (все «Химмед» и «Лабтех», Россия). Исходные растворы солей (10 мМ) готовили растворением их точных навесок. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных. Элюенты готовили из 200 мМ растворов карбоната натрия и гидрокарбоната натрия.

Результаты и их обсуждение

Синтез анионообменников. Существенными недостатками известных подходов к удалению ФГ являются большое число побочных реакций и образование дополнительных сшивок в процессе синтеза.

Избежать протекания побочных реакций позволяет представленная в работах [8, 12, 13, 15] схема, включающая ацилирование матрицы уксусным ангидридом с последующим восстановительным аминированием гидрохлоридом метиламина или диметиламина. Еще одно важное преимущество данного подхода – возможность получения на поверхности вторичных аминогрупп, пригодных для дальнейшего модифицирования. Эпихлоргидрин, использованный для повышения гидрофильности ФГ [8, 12, 13, 15], одновременно может быть использован для пространственного удаления ФГ. Для этого после алкилирования аминогрупп ЭХГ по схеме, представленной в работе [8], необходимо аминирование по концевому атому хлора и повторное алкилирование ЭХГ. В результате получается структура, в которой четвертичная аммониевая ФГ пространственно удалена от

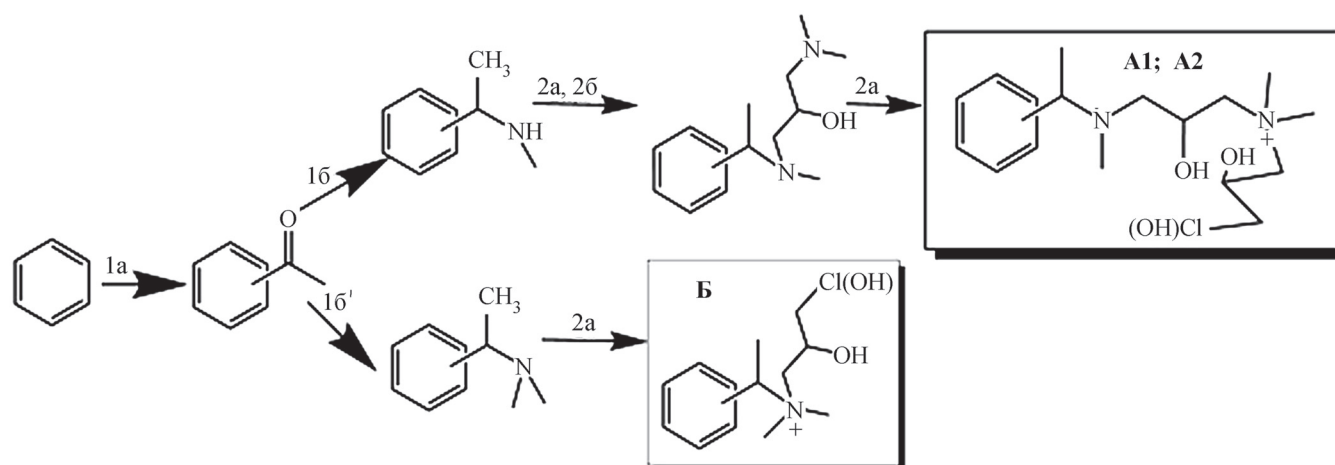


Рис. 1. Схема синтеза анионообменников А1, А2 и Б: 1а – ацилирование уксусным ангидридом, 1б – восстановительное аминирование гидрохлоридом метиламина, 1б' – восстановительное аминирование гидрохлоридом диметиламина, 2а – алкилирование эпихлоргидрином, 2б – аминирование диметиламином. (концевой атом хлора в процессе набивки сорбента из раствора гидроксида натрия гидролизуеться с образованием гидроксогруппы)

матрицы сорбента и содержит гидрофильные фрагменты в своей структуре. Полученный таким образом спейсер содержит дополнительные гидрофильные фрагменты – амино- и гидроксогруппы, что в сочетании с гидрофильной ФГ позволяет еще больше повысить «общую» гидрофильность поверхности сорбента. Схема синтеза и наиболее вероятная структура полученных анионообменников приведены на рис. 1.

Синтез включает ацилирование матрицы уксусным ангидридом, восстановительное аминирование гидрохлоридом метиламина, алкилирование вторичных аминогрупп эпихлоргидрином, аминирование диметиламином по концевому атому галогена, кватернизацию концевых третичных аминогрупп эпихлоргидрином.

При использовании методики ацилирования, восстановительного аминирования и алкилирования, взятой из работы [12], получается сорбент с очень высокой ионообменной емкостью (табл. 1, сорбент А1), что затрудняет его использование в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности, который применяется при использовании концентрированных элюентов для приемлемого по продолжительности анализа разделения анионов. Оптимизировав исходные количества реагентов и условия проведения синтеза, мы получили анионообменник с приемлемой для ионной хроматографии емкостью в диапазоне 0,02–0,08 ммоль/г (табл. 1, сорбент А2). Условия синтеза анионообменников и емкости приведены в табл. 1.

В результате дальнейшего модифицирования сорбентов А1 и А2 с помощью повторения стадий 2б и 2а были получены сорбенты А1* и А2*. Предполагалось, что они будут иметь удлиненный более гидрофильный спейсер и большую емкость по сравнению с сорбентами А1 и А2, поскольку в спейсере при этом появляется дополнительный четвертичный атом азота. Но исходя из представленных значений емкостей анионообменников А1 и А1*, а также А2 и А2* (табл. 1), которые попарно совпадают в пределах погрешности, можно предположить, что из-за стерических препятствий дальнейшего наращивания цепи и удлинения спейсера при переходе от сорбентов структуры А к сорбентам структуры А* не происходит, и все сорбенты имеют структуру А.

Как упоминалось выше, удлинение спейсера происходит за счет алкилирования концевой атома азота эпихлоргидрином, однако из-за высокой реакционной способности оксиранов на каждой из стадий 2а существует вероятность алкилирования и кватернизации неконцевых атомов азота. В работе [13] при алкилировании вторичной аминогруппы эпихлоргидрином изучали зависимость емкости анионообменника от условий алкилирования. Показано, что после алкилирования в течение 3 ч при температуре 60°C емкость сорбента составляет лишь 0,009±0,001 ммоль/г, т.е. введение двух молекул ЭХГ в структуру ФГ в таких условиях затруднено. Для присоединения двух молекул эпихлоргидрина и получения емкости

Т а б л и ц а 1
Условия синтеза и ионообменные емкости полученных сорбентов

Сорбент	Ацилирование уксусным ангидридом(1а)	Восстановительное аминирование гидрохлоридом метиламином (1б)	Алкилирование 1 ЭХГ(2а)	Аминирование 1 ДМА(2б)	Алкилирование 2 ЭХГ	Аминирование 2 ДМА	Алкилирование 3 ЭХГ	Емкость, ммоль/г
A1		0,02 50 ⁰ С, 16 ч	0,01 50 ⁰ С, 3 ч	0,55 50 ⁰ С, 16 ч	0,0054 50 ⁰ С, 1,5 ч	–	–	0,24±0,09***
A2	0,01** 42 ⁰ С, 5 ч	0,006 50 ⁰ С, 16 ч	0,0025 50 ⁰ С, 1 ч	0,014 50 ⁰ С, 16 ч	0,0016 40 ⁰ С, 0,5 ч	–	–	0,067±0,007
A1*		0,02 50 ⁰ С, 16 ч	0,01 50 ⁰ С, 3 ч	0,55 50 ⁰ С, 16 ч	0,0054 50 ⁰ С, 1,5 ч	0,022 50 ⁰ С, 16 ч	0,0054 50 ⁰ С, 1 ч	0,22±0,09
A2*		0,006 50 ⁰ С, 16 ч	0,0025 50 ⁰ С, 1 ч	0,014 50 ⁰ С, 16 ч	0,0016 40 ⁰ С, 0,5 ч	0,014 50 ⁰ С, 16 ч	0,0016 40 ⁰ С, 0,5 ч	0,071±0,006

*Анионообменники, для которых были проведены дополнительные стадии алкилирования и аминирования 2б,2а.

**Количество моль реагента на 1 г матрицы

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

не менее $0,06 \pm 0,006$ ммоль/г необходимо проводить реакцию в течение 12 ч при температуре 65°C . Таким образом, можно предположить, что в предложенных условиях алкилирования ЭХГ (табл. 1) на стадии 2а степень алкилирования промежуточных атомов азота невелика.

Изучение хроматографических свойств анионообменников. Хроматографические свойства всех синтезированных анионообменников изучали в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности. Анионообменник А1, имеющий высокую емкость, характеризуется хорошей селективностью и позволяет проводить разделение восьми неорганических анионов при использовании гидрокарбонатного и карбонатного элюентов (рис. 2). Большим достоинством данного анионообменника является возможность отделения пика фторида от пика ввода пробы, а также возможность разделения фторида и формиата, чего не удастся добиться для многих коммерческих сорбентов. Следует отметить, что для сорбента А1 при использовании всех изученных элюентов характерны аномальное удерживание поляризуемых анионов (бромид, нитрата и слабополяризуемого ни-

трида), а также сильное размывание их пиков и, как следствие, низкая эффективность (табл. 2). Как видно из табл. 2, самые высокие значения эффективности на анионообменнике А1 получены для неполяризуемого фосфат-иона, они составили 35000 и 62000 тт/м при использовании в качестве элюентов 17 мМ NaHCO_3 и 8 мМ Na_2CO_3 соответственно, что сопоставимо с эффективностью коммерческих анионообменников. Однако эффективность по поляризуемому нитрат-иону при использовании данных элюентов составила 8500 и 10000 тт/м соответственно, при этом коэффициент асимметрии пика превышает соответствующее значение для фосфат-иона в 2,5–4,0 раза. Как уже было отмечено, высокая ионообменная емкость сорбента А1 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 синтезирован сорбент А2 (А2*) с меньшей емкостью.

В изократическом режиме на сорбенте А2 возможно разделение шести анионов за 18 мин при ис-

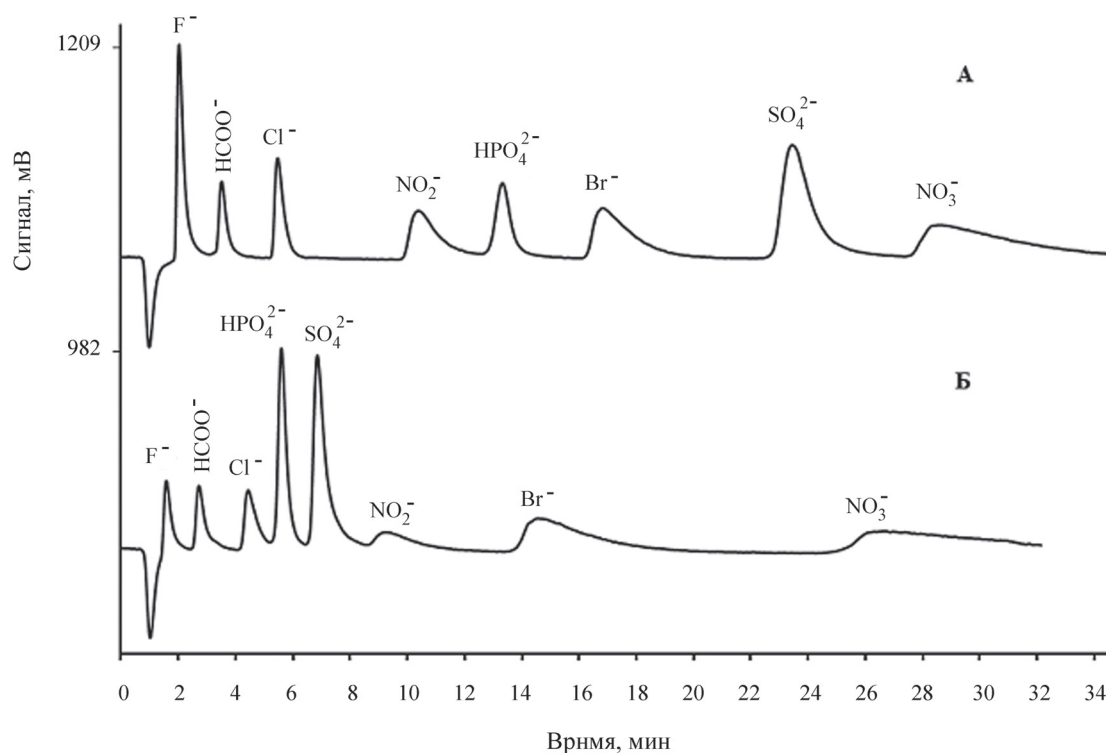


Рис. 2. Хроматограммы смеси неорганических анионов на сорбенте А1 (А – элюент 17 мМ NaHCO_3 , Б – элюент 8 мМ Na_2CO_3 , $F = 1,15$ мл/мин)

Т а б л и ц а 2
Факторы удерживания, эффективность колонки по неорганическим анионам, коэффициенты асимметрии для сорбента А1 при использовании различных элюентов

Анион	Элюент 17 мМ NaHCO ₃			Элюент 8 мМ Na ₂ CO ₃		
	<i>k'</i>	<i>N</i> ·10 ⁻³ , гт/м	<i>A_s</i>	<i>k'</i>	<i>N</i> ·10 ⁻³ , гт/м	<i>A_s</i>
F ⁻	1,4	3,0	3,5	0,5	6,0	3,2
HCOO ⁻	3,3	7,0	2,4	1,6	7,0	3,5
Cl ⁻	5,5	13,0	2,7	2,5	12,0	2,2
NO ₂ ⁻	10,3	6,0	3,2	5,8	7,0	3,7
Br ⁻	18,1	5,0	5,1	9,6	5,0	4,5
NO ₃ ⁻	30,9	6,0	5,7	17,9	6,0	4,6
HPO ₄ ²⁻	13,6	35,0	1,4	3,9	62,0	1,9
SO ₄ ²⁻	24,2	24,0	2,6	4,1	41,0	3,3

пользовании карбонатного элюента и менее, чем за 5 мин при использовании гидроксидного элюента (рис. 3). Применение последнего сопровождается низкой селективностью для пары сульфат/нитрат, а также невозможностью разделения пиков фторида и формиата.

В отличие от А1 на сорбенте А2, обладающем меньшей емкостью, при использовании всех элюентов не наблюдается аномального удерживания поляризуемых анионов, при этом значительно улучшается симметрия пиков как поляризуемых, так и неполяризуемых анионов (табл. 3). При переходе к сорбенту с меньшей емкостью наблюдается также увеличение эффективности по поляризуемым и неполяризуемым анионам (табл. 2, 3).

Для оценки влияния пространственного удаления ФГ гидрофильным спейсером полученные результаты сравнивали с характеристиками сорбента Б [15] (ем-

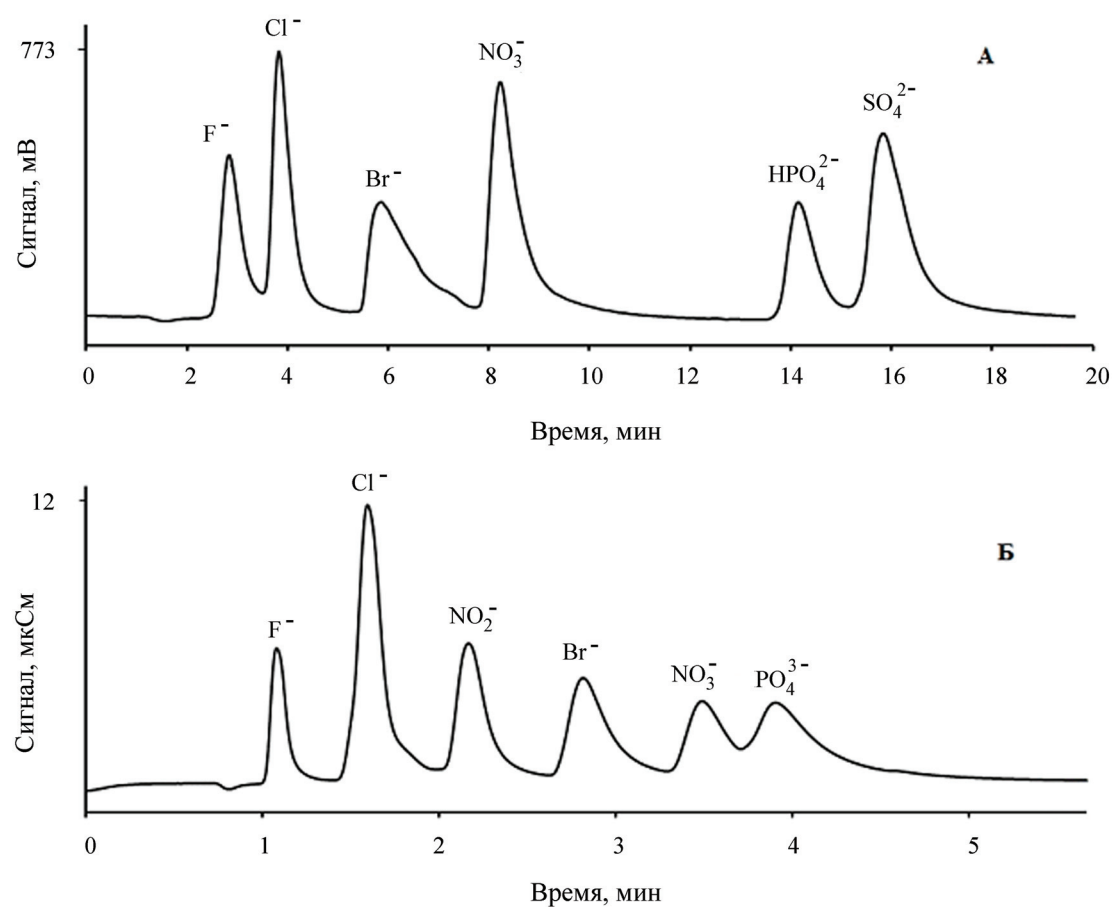


Рис. 3. Хроматограммы смесей неорганических анионов в изократическом режиме элюирования на сорбенте А2 (А – элюент 0,5 мМ Na₂CO₃, *F* = 0,7 мл/мин; Б – элюент 7 мМ КОН, *F* = 0,5 мл/мин)

Таблица 3

Факторы удерживания, эффективность колонки по неорганическим анионам, коэффициенты асимметрии для сорбентов А2, Б при использовании разных элюентов

Анион	Сорбент А2 Элюент 7 мМ КОН			Сорбент А2 Элюент 0,5 мМ Na ₂ CO ₃			Сорбент Б [15] Элюент 5 мМ NaHCO ₃		
	$N \cdot 10^{-3}$, гт/м	k'	A_s	$N \cdot 10^{-3}$, гт/м	k'	A_s	$N \cdot 10^{-3}$, гт/м	k'	A_s
F ⁻	17,0	0,3	1,2	6,0	0,5	1,2	12,0	1,2	–
Cl ⁻	19,0	1,0	1,6	12,0	1,5	1,9	17,0	2,9	–
NO ₂ ⁻	22,0	1,7	1,9	7,0	2,5	2,5	15,0	4,9	1,9
Br ⁻	16,0	2,4	2,2	5,0	2,8	4,5	10,0	7,1	2,3
NO ₃ ⁻	15,0	3,1	2,5	18,0	4,4	2,6	8,5	11,7	2,4
PO ₄ ³⁻ (HPO ₄ ²⁻)	39,0	3,7	2,4	68,0	7,9	2,2	35,0	15,9	1,1
SO ₄ ²⁻	31,0	3,2	1,7	41,0	9,0	2,6	25,0	21,7	0,9

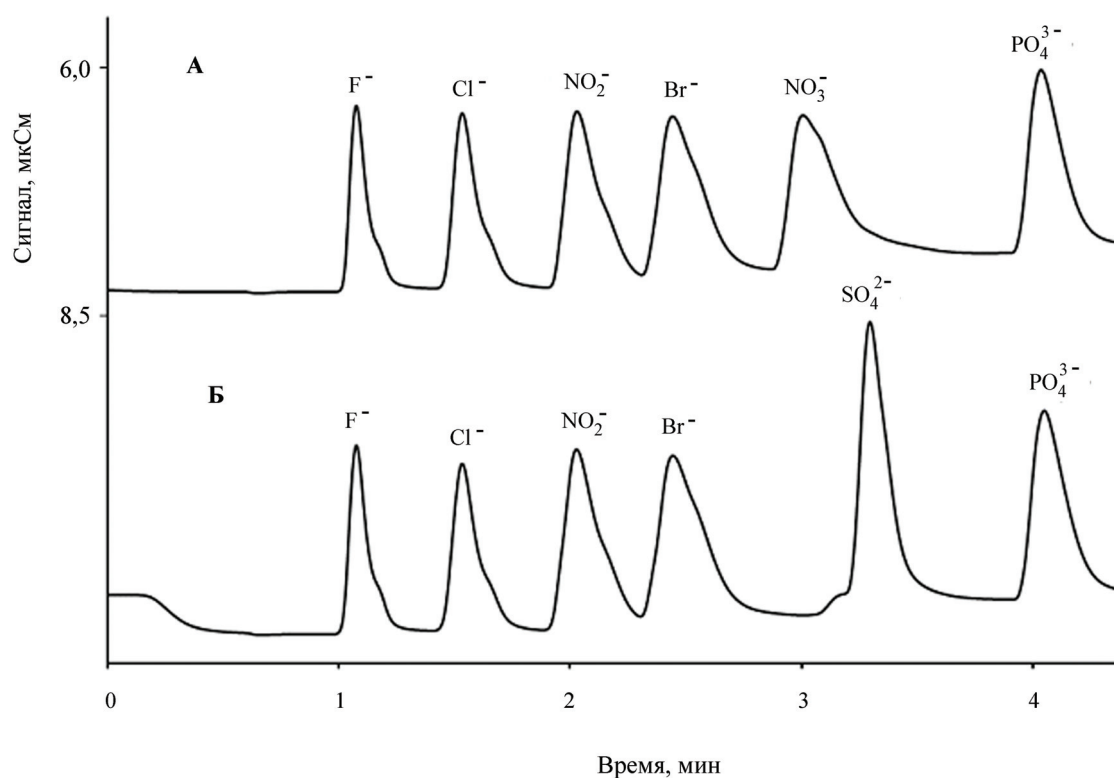


Рис. 4. Хроматограммы смесей неорганических анионов в градиентном режиме элюирования на сорбенте А2 (градиентное элюирование; $F = 0,5$ мл/мин)

кости анионообменников А2 и Б близки, что позволяет их сравнивать). В случае сорбента Б четвертичные аммониевые группы закреплены непосредственно на поверхности матрицы, а для сорбента А2 ФГ аналогичной структуры удалены от матрицы спейсером, содержащим amino- и гидроксогруппы (рис. 1).

В табл. 3 приведены данные по эффективности, симметрии и удерживанию анионов для сорбентов А2 и Б [15]. На гидроксидном элюенте анионообменник А2 проявляет 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 А2, причем для фосфат-иона на данном элюенте достигнута максимальная эффективность, составляющая 68000 тт/м.

Улучшение эффективности для А2 по сравнению с Б связано с тем, что пространственное удаление ФГ в сочетании с повышением гидрофильности поверхности сорбента приводит к снижению неионообменных взаимодействий анионов с матрицей. Важно также отметить, что на сорбенте А2 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 А2 с меньшей емкостью разделение шести анионов возможно за 5 мин. При этом, как и в случае изокра-

тического элюирования, наблюдается низкая селективность пары нитрат/сульфат (рис. 4).

Таким образом, в результате работы получены анионообменники разной емкости на основе полистирол-дивинилбензола, содержащие один гидрофильный радикал в структуре функциональной группы, удаленной от матрицы гидрофильным спейсером. Удлинение спейсера возможно только до двух атомов азота в цепи, а дальнейшее наращивание цепи по представленной схеме синтеза невозможно из-за стерических препятствий.

Анионообменник с большей емкостью А1 характеризуется высокой селективностью и высокой эффективностью определения неполяризуемых анионов (62000 тт/м для фосфат-иона), однако эффективность по поляризуемым анионам для него сопоставима с эффективностью сорбента с аналогичной функциональной группой, лежащей на поверхности матрицы.

Оптимизация емкости в случае сорбента А2 позволяет достичь наилучшей эффективности по поляризуемым (18000 тт/м для нитрат-иона) и неполяризуемым анионам (68000 тт/м для фосфат-иона). Улучшение хроматографических свойств анионообменников малой емкости демонстрирует перспективность дальнейшего развития подхода к модифицированию полимерных матриц, заключающегося в одновременном пространственном удалении ФГ и повышении гидрофильности сорбента. Разработанный в рамках предложенного подхода вариант синтеза в настоящее время является наиболее оптимальным и позволяет получать анионообменники, обладающие хроматографическими характеристиками, сравнимыми с коммерческими аналогами по неполяризуемым ионам, и достичь существенного улучшения эффективности по поляризуемым анионам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. // J. Chromatogr. A. 2003. **987**. P. 67.
2. Кузнецова О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А., Татаурова О.Г. // Сорб. и хром. пр-сы. 2012. **12**. Вып. 6. С. 940.
3. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2008. **63**. № 1. С. 47.
4. Fritz J.S. // J. Chromatogr. A. 2005. **1085**. P. 8.
5. Nowak M., Seubert A. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. **366**. P. 341.
6. Nowak M., Seubert A. // J. Chromatogr. A. 1999. **855**. P. 91.
7. Biesaga M., Schmidt N., Seubert A. // J. Chromatogr. A. 2004. **1026**. P. 195.
8. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Дьячков И.А., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. С. 375.
9. Luis S.V., Burguete M.I., Altava B.A. // Reac. and Func. Polym. 1995. **26**. P. 75.
10. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. **48**. С. 347.
11. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Изв. вузов Сев.-Кавк. региона. Естеств. науки. Приложение. 2006. № 8. С. 24.

12. *Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.* // Сорб. и хром. пр-сы. 2011. **11**. Вып. 2. С. 235.
13. *Затираха А.В.* // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. С. 83.
14. *Buszevsky B., Jackovska M., Bocain S., Kosobucki P., Gawdzick B.* // J. Sep. Sci. 2011. **34**. P. 601.
15. *Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* // J. Chromatogr. A. 2014. **1323**. P. 104.

Поступила в редакцию 26.12.13

USING OF EPICHLOROHYDRIN FOR SIMULTANEOUS INCREASE OF FUNCTIONAL GROUPS HYDROPHILICITY AND THEIR SPATIAL MOVING AWAY FROM THE MATRIX OF ANION EXCHANGERS FOR ION CHROMATOGRAPHY

O.I. Shchukina, A.V. Zatirakha, A.D. Smolenkov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

Novel method of synthesis of the anion exchangers for ion chromatography using epichlorhydrin for hydrophilisation of functional groups and for moving them away from the matrix is proposed. New approach includes the following steps: acylation with acetic anhydride, reductive amination with methylamine hydrochloride, alkylation with epichlorhydrin, amination with dimethylamine and quaternization of terminal aminogroups with epichlorhydrin. The obtained anion exchangers with hydrophilic spacers and hydrophilic functional groups allow to determine eight inorganic anions (F^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) simultaneously and demonstrate good selectivity and efficiency of more than 62000 theoretical plates per meter for phosphate ion in the suppressed ion chromatography mode.

Key words: anion exchangers, ion chromatography, polystyrene-divinylbenzene, determination of anions.

Сведения об авторах: *Шукина Ольга Игоревна* – аспирант химического факультета МГУ (olgakdance@gmail.com); *Затираха Александра Валерьевна* – сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (a-zatirakha@yandex.ru); *Смоленков Александр Дмитриевич* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук, доцент (smolenkov@analyt.chem.msu.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (shpigun@analyt.chem.msu.ru).