



**Лошин Алексей Алексеевич**

**НОВЫЕ ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ,  
ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОМ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ, ДЛЯ  
ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ имени М.В.Ломоносова)

Научный руководитель: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
**Смоленков Александр Дмитриевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Яшин Яков Иванович**  
ООО «Интерлаб»

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
**Канатьева Анастасия Юрьевна**  
Институт нефтехимического синтеза  
имени А.В.Топчиева РАН

Ведущая организация: **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)»**

Защита состоится «27» апреля 2016 г. в 15 ч 00 мин в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова <http://chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.88,  
кандидат химических наук



Моногарова О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** На современном этапе развития хроматографии повышенный интерес вызывают сорбенты с поверхностно-привитым функциональным слоем, обладающие т.н. пелликулярной структурой. Перспективы использования такого типа сорбентов связаны, прежде всего, с тем, что диффузия аналитов в тонком слое, нанесенном на ядро матрицы, проходит с достаточно высокой скоростью, что в итоге обуславливает высокую эффективность и экспрессное определение.

В ионной хроматографии (ИХ) пелликулярную структуру имеют широко известные полиэлектролитные анионообменники (ПЭА), при получении которых ионообменный слой закрепляют за счет электростатических взаимодействий между четвертичными аммониевыми группами водорастворимых полимеров и отрицательно заряженными группами на поверхности матрицы - сульфосиликагеля. При всех достоинствах ПЭА (высокая эффективность, хорошая селективность, простота и воспроизводимость синтеза) применение их ограничивает недостаточная стабильность в процессе эксплуатации. Для устранения этого недостатка необходимо выявление факторов, повышающих срок службы колонок с ПЭА, либо поиск новых способов синтеза стабильных поверхностно-модифицированных (инкапсулированных) полимерами анионообменников.

В качестве перспективных вариантов создания новых инкапсулированных полимером анионообменников можно выделить: (1) применение новых матриц, например, немодифицированного силикагеля, так же как и сульфосиликагель обладающего катионообменными свойствами; (2) использование новых водорастворимых полимеров, таких как полиэтиленмин и поливинилпиридин; (3) реализацию ковалентного закрепления полимерного слоя на поверхности силикагеля. Выбор в данной работе в качестве матрицы силикагеля обусловлен отсутствием неионообменных взаимодействий между поляризуемыми ионами и матрицей. Данная особенность силикагеля обеспечивает получение сорбентов с более высокой эффективностью по сравнению с анионообменниками на полимерных носителях, что должно в большей степени продемонстрировать преимущества идеи о применении инкапсулированных анионообменников в ИХ. Понятно, что полученные новые сорбенты следует рассматривать как более перспективную альтернативу известным аналогам благодаря улучшению всех хроматографических свойств, обеспечивающих успешное применение в качестве неподвижных фаз: эффективность колонок, селективность и стабильность эксплуатации.

Таким образом, **целью данной работы** стало создание подходов к синтезу высокоэффективных и селективных инкапсулированных анионообменников на основе силикагеля с повышенной стабильностью в процессе эксплуатации. Для достижения цели были поставлены **следующие задачи**:

1. Разработка подходов и методик закрепления аминополимеров на поверхности силикагелевых матриц для синтеза анионообменников.
2. Оценка ионохроматографического поведения органических и неорганических анионов на синтезированных инкапсулированных анионообменниках в одноклоночном варианте ИХ с УФ-детектированием.
3. Оптимизация условий упаковки в колонки (подбор давления, температуры упаковки, состава суспензии, подвижной фазы) и эксплуатации ПЭА.

4. Изучение влияния структуры аминополимера и способа его закрепления на поверхности силикагелевой матрицы (адсорбционного, адсорбционного с дополнительной сшивкой, образование полиэлектролитного комплекса, ковалентного) на хроматографические свойства (емкость, селективность, эффективность, механизм удерживания) и эксплуатационные характеристики синтезированных инкапсулированных анионообменников.
5. Оценка воспроизводимости при синтезе ионохроматографических свойств поверхностно-модифицированных анионообменников.
6. Поиск реальных объектов для количественного анализа при использовании полученных в ходе работы сорбентов.

**Научная новизна.** Предложено использовать полиэтиленимин и неkwатернизованный поливинилпиридин для синтеза поверхностно-модифицированных анионообменников на основе силикагеля. Для получения анионообменников для ИХ предложены четыре варианта закрепления данных полиаминов на поверхности матрицы, основанные на адсорбции и образовании ковалентных связей. В одноклоночном варианте ИХ полученные поверхностно-модифицированные сорбенты обеспечивают почти двукратное преимущество в эффективности над сорбентами с объемно-пористой структурой.

Показано, что вариант, основанный на ковалентном закреплении слоя аминополимера за счет использования 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ) в качестве спейсера, минимизирует влияние матрицы на удерживание анионов за счет пространственного удаления функционального слоя от поверхности силикагеля.

Показано, что способ закрепления аминополимера на силикагелевой матрице в поверхностно-модифицированных анионообменниках влияет как на селективность разделения анионов, так и на эксплуатационные характеристики. Продемонстрировано, что лучшие хроматографические характеристики среди предложенных вариантов синтеза обеспечивают ковалентное закрепление на поверхности аминопропилсиликагеля и адсорбция с дополнительной сшивкой разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ). Анионообменники этих типов превосходят по селективности, эффективности и стабильности времен удерживания коммерчески доступные неподвижные фазы на основе силикагеля.

Показано, что при выборе условий хроматографического разделения анионов с разными временами удерживания на ПЭА, определяющим фактором изменения элюирующей силы подвижной фазы является природа арилкарбоновой или арилсульфоновой кислоты. Предложен ряд подвижных фаз с разным сродством элюирующего иона к ПЭА, что позволило в зависимости от задачи определять слабо-, средне- и/или сильноудерживаемые анионы за приемлемое время.

**Практическая значимость.** Предложен подход для получения ПЭА на основе немодифицированного силикагеля, обеспечивающий получение более доступных сорбентов по сравнению с аналогами на основе сульфо-и алкилсиликагеля.

Разработаны методики синтеза анионообменников с адсорбционным и ковалентным вариантом закрепления полиаминов на поверхности силикагеля.

Предложены новые поверхностно-модифицированные анионообменники, позволяющие одновременно определять до 10 органических и неорганических анионов за 25 минут с эффективностью до 80000 тт/м при работе в варианте одноклоночной ИХ с косвенным спектрофотометрическим детектированием в изократическом режиме.

Предложенные подходы к синтезу анионообменников с поверхностно-привитыми слоями полиэтиленimina и поливинилпиридина обеспечивают более высокий ресурс работы колонок. Найдены условия упаковки и разработаны рекомендации по эксплуатации колонок, заполненных ПЭА, обеспечивающие максимальные эффективность и срок эксплуатации. Продемонстрирована возможность использования поверхностно-модифицированных анионообменников с ковалентно-закрепленным слоем ПЭИ для анализа различных пищевых уксусов, антиобледенителя для покрытий и морской соли.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- Новые подходы к закреплению полиэтиленimina и поливинилпиридина на поверхности немодифицированного силикагеля и аминопропилсиликагеля для получения поверхностно-модифицированных анионообменников.
- Результаты изучения влияния способа закрепления слоя аминополимера на поверхности силикагелевой матрицы, а также структуры полимера, на селективность, эффективность и эксплуатационные характеристики инкапсулированных анионообменников.
- Результаты изучения ионохроматографического поведения анионов на новых анионообменниках и их сравнения с ранее известными аналогами.
- Рекомендации и условия разделения различных групп анионов (слабо-, средне- и сильноудерживаемых) на полиэлектролитных анионообменниках.
- Данные по практическому использованию синтезированных сорбентов для анализа пищевых уксусов, антиобледенителя для покрытий и морской соли.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2013), Втором съезде аналитиков (Московский, 2013), 40-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Хобарт, Австралия, 2013), XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2014), 19-м Международном симпозиуме по методам разделения (Пореч, Хорватия, 2013), 41-м Международном симпозиуме по методам разделения (Пореч, Хорватия, 2013), 41-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Новый Орлеан, США, 2014), 30-м Международном симпозиуме по хроматографии (Зальцбург, Австрия, 2014), XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2015).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и 8 тезисов докладов.

**Вклад автора в представленную работу.** В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период с 2010 по 2015 гг. Личный вклад соискателя состоит в планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертации, а также формулировке защищаемых научных положений и выводов. Работа выполнена автором в лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 5 глав обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 199 страницах машинописного текста, содержит 97 рисунков и 43 таблицы, в списке цитируемой литературы 129 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Обзор литературы

Рассмотрены различные подходы к модифицированию матриц на основе силикагеля для создания анионообменников для ИХ – ковалентная прививка функциональных групп, модифицирование ион-парными реагентами, инкапсулирование полимерами. Проанализированы их преимущества и недостатки. Обзорно рассмотрены данные по стабильности в процессе эксплуатации ПЭА на основе силикагеля.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на жидкостных изократических хроматографах:

- Dionex UltiMate 3000 («Thermo Fisher Scientific», США), укомплектованном спектрофотометрическим детектором UltiMate 3000 Variable Wavelength;

- Knauer Smartline («Knauer», Германия), укомплектованный насосом Knauer и спектрофотометрическим детектором UV 2500;

- Shimadzu («Shimadzu», Япония), укомплектованный насосом Shimadzu LC 10AD, Shimadzu LC 20AD и спектрофотометрическим детектором SPD-10Ai;

Кроме того, в работе использовали насосы «Стайер» («Аквилон», Россия).

Жидкостные коммуникации хроматографов изготовлены из инертных материалов, в качестве соединительных трубок применяли полиэфирэфиркетонные (ПЕЕК), полипропиленовые или металлические капилляры диаметром 0,36-0,4 мм. Ввод пробы осуществляли при помощи шестиходового крана Rheodyne, объем петли составлял 20 мкл.

Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения «Мультихром версия 1.5» (ЗАО «Амперсенд», Россия), «Chromeleon 6.8» («Thermo Fisher Scientific», США).

В процессе синтезов использовали следующее оборудование: термостат («Mettler», Германия), вакуумный насос серии «Laborport» («KNF Neuberger», Германия), ультразвуковую ванну «Сапфир 6580» («Сапфир», Россия), механическую мешалку «Eurostar» («IKA-Werke», Германия). Измерение pH проводили при помощи pH-метра «Sartorius PB-11» («Sartorius», Германия).

В работе использовали стальные колонки размерами 50×3, 50×4, 100×3, 100×4, 150×3 мм, заполнение которых осуществляли при помощи насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия).

Для получения ПЭА в качестве матриц были использованы немодифицированные силикагели Silasorb 600 («Lachema», Чехия) и Kromasil («AkzoNobel», Голландия), сульфированные Luna SCX («Phenomenex», США) и Nucleosil SA («Machery-Nagel», Германия), для получения ковалентно-привитых сорбентов - силикагели Диасорб-Амин с диаметром частиц 6 мкм с нерегулярной формой частиц и сферический Диасфер-Амин (все «Биохиммак СТ», Россия) с диаметром частиц 5 мкм (обе матрицы с привитыми аминопропильными радикалами). Для синтеза поверхностно-модифицированных анионообменников использовали: поли(4-винилпиридин) (ПВП) ( $M_w \sim 160000$ ), разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ) ( $M_w \sim 25000$ ;  $M_n \sim 10000$ ), разветвленный ПЭИ ( $M_w \sim 800$ ;  $M_n \sim 600$ ) и линейный ПЭИ ( $M_n \sim 5000$ ; PDI < 1,2) (все «Aldrich», США). Кватернизацию и сшивку полимерного слоя проводили этилбромидом (99,8%), 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ) (95%) и метилиодидом ( $\geq 99,0\%$ ) (все «Aldrich», США). Кроме того, для синтеза использовали триметиламин (45%-ный водный раствор, «Aldrich», США). Продукт кватернизации этилбромидом ПВП - поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭВП).

### Синтез сорбентов

В ходе работы было синтезировано более 50 анионообменников, которые можно разделить на четыре группы по способу закрепления аминополимера на поверхности: адсорбция кватернизованного полиамина (этот способ закрепления подразумевает в качестве основного механизма удерживания полиамина на поверхности матрицы электростатические взаимодействия между положительно заряженными четвертичными атомами азота и отрицательно заряженными диссоциированными силанольными группами), адсорбция некватернизованного полиамина, адсорбция и дополнительная сшивка некватернизованного полиамина, а также ковалентное закрепление полимера на поверхности матрицы (табл. 1).

**Таблица 1.** Типы анионообменников, полученных в ходе работы

Способ закрепления	Способ синтеза	Массовое соотношение матрица:полимер	Обозначение
Адсорбция кватернизованного полиамина (полиэлектролитный комплекс)	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ}$ (кватернизованный)	1:1	П-ПЭИ <sub>кв</sub> -1
	$\text{SiO}_2 + \text{ПВП}$ (кватернизованный 1,4 БДДГЭ)	1:0,08	П-ПВП <sub>кв</sub> -0,08
	$\text{SiO}_2 + \text{ПВП}$ (кватернизованный бромэтаном)	1:0,5	П-ПЭВП-0,5
		1:0,75	П-ПЭВП-0,75
	$\text{SiO}_2 + \text{ионен-3,6}$	1:0,5	П-ионен3,6-0,5
	$\text{SiO}_2 + \text{ионен-6,6}$	1:0,5	П-ионен6,6-0,5
Адсорбция некватернизованного полиамина	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ}$	1:1	А-ПЭИ-1
		1:3,5	А-ПЭИ-3,5
		1:7	А-ПЭИ-7
	$\text{SiO}_2 + \text{ПВП}$	1:0,02	А-ПВП-0,02
		1:0,04	А-ПВП-0,04
		1:0,08	А-ПВП-0,08
Адсорбция и сшивка полиамина	$\text{SiO}_2 + \text{ПВП} + 1,4\text{-БДДГЭ}$	1:0,08	А-С-ПВП-0,08
	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ} + 1,4\text{-БДДГЭ}$	1:1	А-С-ПЭИ-1
Ковалентное закрепление полиамина	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + \text{CH}_3\text{I}$	-	$\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$
	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ}$	-	К
	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ} + \text{ТМА}$	-	К-ТМА
	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ} + \text{ПВП}$	1:0,03	К-ПВП-0,03
	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ} + \text{ПЭИ (M=25000)}$	1:0,001	К-ПЭИ-0,001
		1:0,01	К-ПЭИ-0,01
		1:0,1	К-ПЭИ-0,1
		1:1	К-ПЭИ-1
$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ} + \text{ПЭИ (M=800)}$	1:0,1	К-ПЭИ(M=800)-0,1	
$\text{SiO}_2\text{-NH}_2 + 1,4\text{-БДДГЭ} + \text{ПЭИ (линейный)}$	1:0,1	К-ПЭИ(линейный)-0,1	
	1:0,5	К-ПЭИ(линейный)-0,5	

Отметим, что под сшивкой подразумевается образование ковалентных связей между молекулами аминополимера, приводящее к формированию жесткого каркаса полимерного покрытия на поверхности частицы, при этом не образуются ковалентных связей между матрицей и полимером. Синтез инкапсулированных анионообменников проводили при использовании различных силикагелевых матриц и двух полимеров-модификаторов - ПВП и ПЭИ (рис. 1). Емкости полученных анионообменников лежат в диапазоне 0,1-0,8 ммоль на мл сорбента.

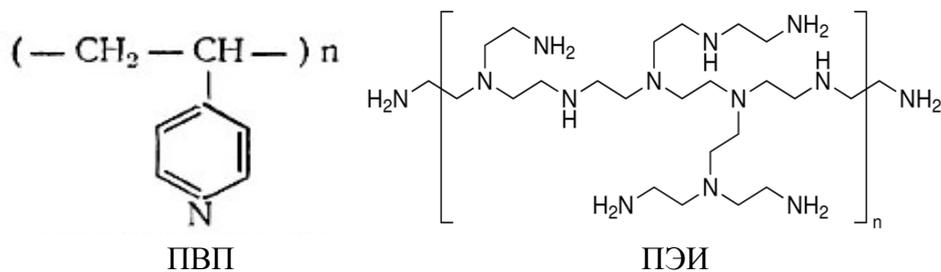


Рис. 1. Структуры ПВП и разветвленного ПЭИ.

### Полиэлектродитные сорбенты на основе силикагеля

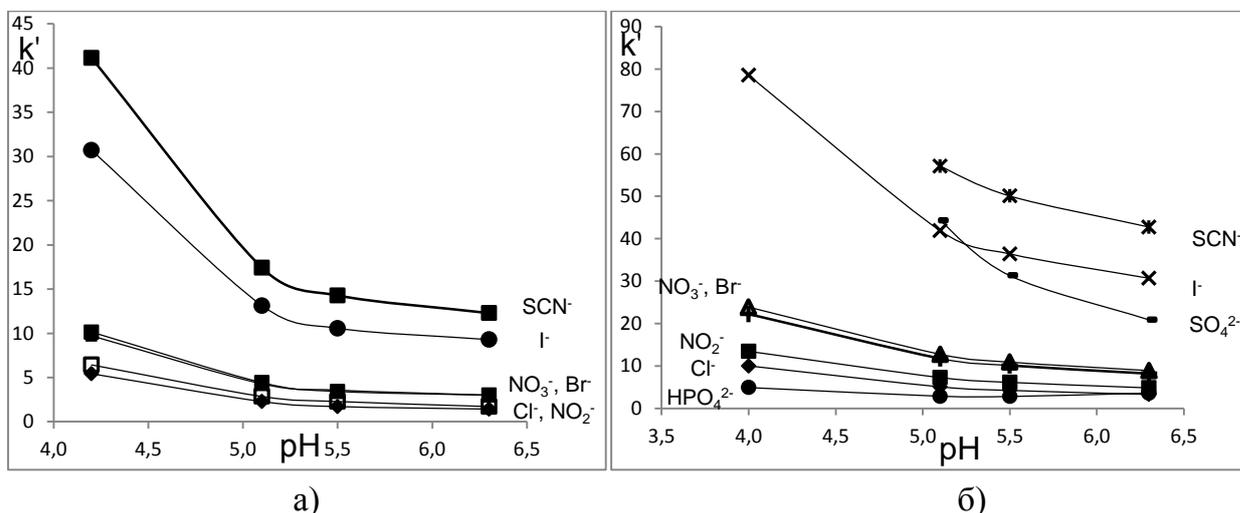
Ранее для получения ПЭА в качестве матриц использовали полистирол-дивинилбензол, силикагели с ковалентно-привитыми сульфогруппами, а также алкилсиликагели, динамически модифицированные анионными ПАВ<sup>1</sup>. В данной работе предложены ПЭА на основе коммерчески более доступного несulfированного силикагеля. В этом случае образование полиэлектролитного комплекса происходит за счет электростатического взаимодействия диссоциированных силанольных групп поверхности матрицы и положительно заряженных функциональных групп полимера-модификатора.

Изучение хроматографических свойств сорбентов проводили в варианте ИХ с косвенным спектрофотометрическим детектированием, поскольку данный вариант является универсальным и позволяет в наибольшей степени оценить селективность сорбентов. Для элюирования анионов с ПЭА обычно использовали бензойную или фталевую кислоты, чтобы расширить диапазон варьирования элюирующей силы, помимо ароматических карбоновых кислот предложили применять арилсульфонокислоты: толуолсульфоновую и сульфосалициловую. Исследованные подвижные фазы можно расположить в ряд по элюирующей силе: бензойная кислота (рН 6) < 4-толуолсульфоновая кислота (рН 6) < гидрофталат калия (ГФК) (рН 4) < гидрофталат калия (рН 6) < сульфосалициловая кислота (рН 6).

Было показано, что изменение элюирующей силы подвижной фазы за счет варьирования концентрации нецелесообразно, поскольку, с одной стороны, может приводить к увеличению предела обнаружения, с другой, – к снижению эффективности анионообменника. Оптимальным решением задачи по определению различных групп анионов, относящихся как к слабо-, так и к сильноудерживаемым, является выбор подвижной фазы с необходимой элюирующей силой. Например, для определения слабо- и среднеудерживаемых анионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) в качестве подвижной фазы оптимальными являются бензойная и толуолсульфоновая кислоты, а для экспрессного определения сильноудерживаемых анионов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) – сульфосалициловая кислота. Подвижной фазой, которая пригодна для элюирования

1. Крохин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Новые высокоэффективные способы ионообменного разделения. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1087-1095; Иванайнен Е.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Оптимизация условий эксплуатации и полиэлектролитных сорбентов. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 4. С. 245-251; Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Полиэлектродитные сорбенты для ионной хроматографии на основе полистирол-дивинилбензольной матрицы. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. С. 52-59.

различных групп анионов, является ГФК, элюирующую способность которого можно варьировать в зависимости от pH (рис. 2). При переходе от pH 4 к pH 6 элюирующая сила увеличивается за счет изменения соотношения концентраций двухзарядной и однозарядной форм фталата. При pH > 5,5 в растворе доминируют двухзарядные анионы фталата, а в диапазоне от 3 до 5,5 – однозарядные ионы гидрофталата (для фталевой кислоты  $pK_{a1}=2,95$ ,  $pK_{a2}=5,41$ ). При pH 6 элюирующая сила при переходе фталата в двухзарядное состояние сильно возрастает, что приводит к существенному уменьшению времен удерживания однозарядных ионов (табл. 2) и возможности элюирования двухзарядного сульфат-иона.



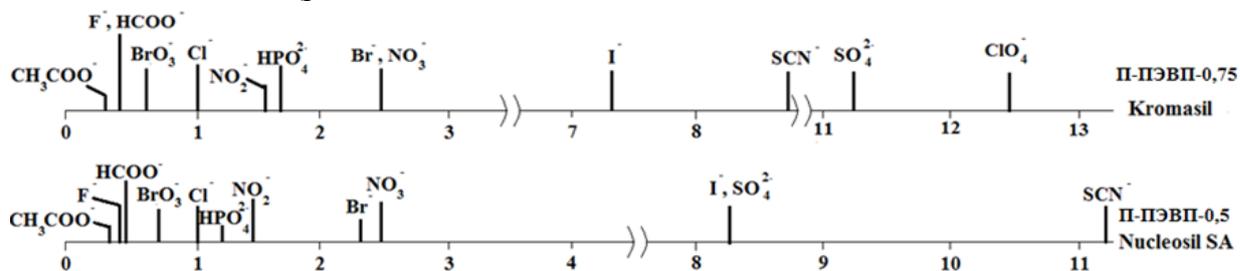
**Рис. 2.** Зависимости факторов удерживания анионов ( $k'$ ) от pH элюента. Сорбент П-ПЭВП-0,5. Матрицы: а - Kromasil, б - Nucleosil SA. Элюент: 2,5 мМ ГФК. F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=254$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

**Таблица 2.** Значения факторов удерживания анионов ( $k'$ ) на колонках, заполненных сорбентами П-ПЭВП-0,5, в зависимости от состава элюента. Матрицы: 1- Silasorb 600, 2 - Luna SCX. F=1,0 мл/мин. Размер колонки: 100×3 мм

Анион	$k'$									
	2 мМ бензойная кислота, pH 6		2 мМ толуолсульфоновая кислота, pH 6		2 мМ ГФК, pH 4		2 мМ ГФК, pH 6		2 мМ сульфосалициловая кислота, pH 6	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,8	4,7	1,3	1,8	0,5	0,2	-	0,2	-	-
F <sup>-</sup>	6,3	5,5	1,5	1,8	0,5	2,7	-	0,2	-	-
HCOO <sup>-</sup>	6,7	6,5	1,5	1,8	1,8	1,3	0,5	0,3	-	-
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11	11	1,7	2,0	2,5	1,8	0,5	0,8	-	-
Cl <sup>-</sup>	15	15	3,5	3,6	3,2	3,5	1,2	1,2	0,1	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	21	21	4,7	5,2	4,3	3,5	1,5	1,5	0,3	0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	37	38	7,0	8,0	5,3	5,3	2,8	2,7	0,4	0,7
I <sup>-</sup>	-	-	19	21	19	17	8,8	8,2	1,3	1,7
SCN <sup>-</sup>	-	-	25	32	24	23	9,7	11	1,9	2,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	-	-	>50	45	11	7,8	0,9	1,0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	31	34	14	18	2,4	2,9
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-	15	11	3,9	1,5	2,3	0,9	-	-

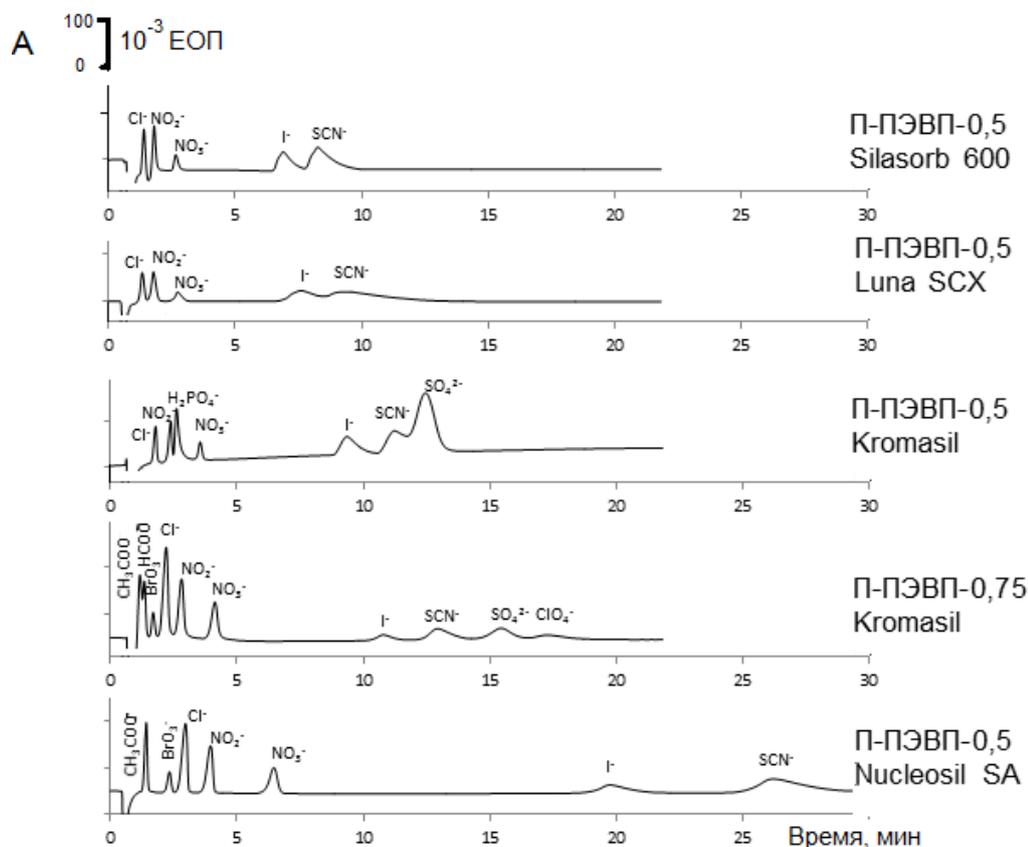
Сравнивая анионообменники типа П-ПЭВП на основе сульфированных (Luna SCX и Nucleosil SA) и несulfированных матриц (Silasorb 600 и Kromasil), имеющие одинаковую ионообменную емкость, можно сделать вывод о том, что природа матрицы

ПЭА не оказывает существенного влияния на порядок удерживания большинства исследуемых анионов (за исключением фосфата и сульфата) (табл. 2). Однако при изменении типа матрицы может происходить изменение селективности. Так, для пары ПЭА на основе Kromasil и Nucleosil SA при одинаковой емкости (0,09 ммоль/мл) сродство к двухзарядным анионам (фосфату и сульфату) больше для сорбента на несурфированной матрице, а для поляризуемых – удерживание выше для сорбента на основе Nucleosil SA (рис. 3).



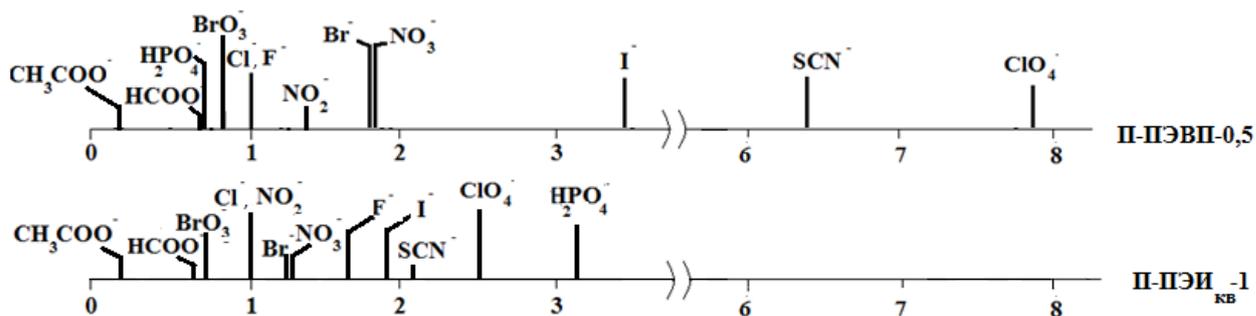
**Рис. 3.** Шкалы селективности относительно хлорида для колонок, заполненных ПЭА на разных матрицах (Kromasil, Nucleosil SA), модифицированных ПЭВП. Элюент: 1,5 мМ ГФК с pH 6, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=254$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Лучшей селективностью из всех полученных в работе ПЭА обладает анионообменник на основе немодифицированного силикагеля Kromasil, на котором возможно одновременное определение десяти анионов в течение 20 минут (рис. 4). Таким образом, продемонстрирована возможность использования немодифицированной матрицы для синтеза ПЭА с высокой селективностью и эффективностью.



**Рис. 4.** Хроматограммы смесей анионов на ПЭА с разными матрицами, модифицированными кватернизованным ПВП. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 1,5 мМ ГФК, pH 6. F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=254$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

В литературе для синтеза ПЭА описано использование в качестве полимеров-модификаторов ионенов, а также некоторых производных ПВП<sup>2</sup>. В данной работе впервые для модифицирования было предложено использование разветвленного ПЭИ, предварительно кватернизованного бромэтаном. Переход от использования в качестве полимеров-модификаторов при синтезе ПЭА от ПВП к ПЭИ оказывает влияние на селективность. Так, по сравнению с анионообменником, модифицированным кватернизованным ПВП, удерживание поляризуемых ионов на сорбенте П-ПЭИ<sub>кв</sub>-1 ослабляется, а фторид- и фосфат-иона - возрастает. Кроме того, обеспечивается увеличение коэффициента селективности для таких пар анионов как хлорид/фторид и фосфат/формиат (рис. 5). Таким образом, варьирование природы полимера-модификатора при синтезе ПЭА обеспечивает значительное изменение селективности.



**Рис. 5.** Шкалы селективности относительно хлорид-иона для колонок с П-ПЭИ<sub>кв</sub>-1 и П-ПЭВП-0,5 (матрица Kromasil). Элюент: ГФК, pH 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=254, 294$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Использование для модифицирования кватернизованного ПЭИ оказывается перспективным с точки зрения получения поверхностно-модифицированных сорбентов с высокой эффективностью. Значения эффективности ПЭА, известных из литературных данных, и группы сорбентов П-ПЭВП на несulfированных и sulfированных матрицах, полученных в ходе работы, в целом сопоставимы, но заметно ниже, чем для ПЭА, модифицированных кватернизованным ПЭИ (для ацетата и формиата более чем в 4 раза, для иодида и роданида в 5 и 8 раз, соответственно) (табл. 3).

**Таблица 3.** Эффективность ПЭА в зависимости от природы матрицы и полимера-модификатора

Анион	$N, \text{гг/м} \cdot 10^{-3}$		
	Сорбент П-ПЭВП-0,5		Сорбент П-ПЭИ <sub>кв</sub> -1
	Матрица Nucleosil SA	Матрица Kromasil	Матрица Kromasil
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	8	8	34
$\text{HCOO}^-$	10	8	35
$\text{BrO}_3^-$	12	13	35
$\text{Cl}^-$	9	7	16
$\text{NO}_2^-$	14	10	22
$\text{NO}_3^-$	20	18	37
$\text{I}^-$	16	15	80
$\text{SCN}^-$	11	11	94
$\text{ClO}_4^-$	-	10	92

<sup>2</sup> Pirogov A.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Deryugina Ya.I., Shpigun O.A. Ion chromatography selectivity of polyelectrolyte sorbents based on some aliphatic and aromatic ionenes. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 884. P. 31-39; Krokhin O.V., Smolenkov A.D., Svintsova N.V., Obrezkov O.N., Shpigun O.A. Modified silica as a stationary phase for ion chromatography // J. Chromatogr. A. 1995. V. 706. P. 93-98.

Для сорбентов типа П-ПЭВП и П-ионен на основе как сульфированной матрицы, так и немодифицированного силикагеля, характерен резкий и необратимый рост давления на колонке в течение относительно короткого периода времени, что приводит к невозможности дальнейшей ее эксплуатации. Для повышения стабильности ПЭА было изучено влияние различных факторов на максимальный срок эксплуатации колонки, заполненной сорбентом на основе несulfированного силикагеля, модифицированного ПЭВП (табл. 4). В частности, продемонстрировано, что использование деионизованной либо дистиллированной воды с добавкой 5 мМ ЭДТА, а также более плотная упаковка сорбента в колонку заметно увеличивает срок эксплуатации колонки. В результате изучения стабильности более 70 колонок, заполненных ПЭА, показано, что максимальный срок составил около 2,5 месяцев непрерывной работы.

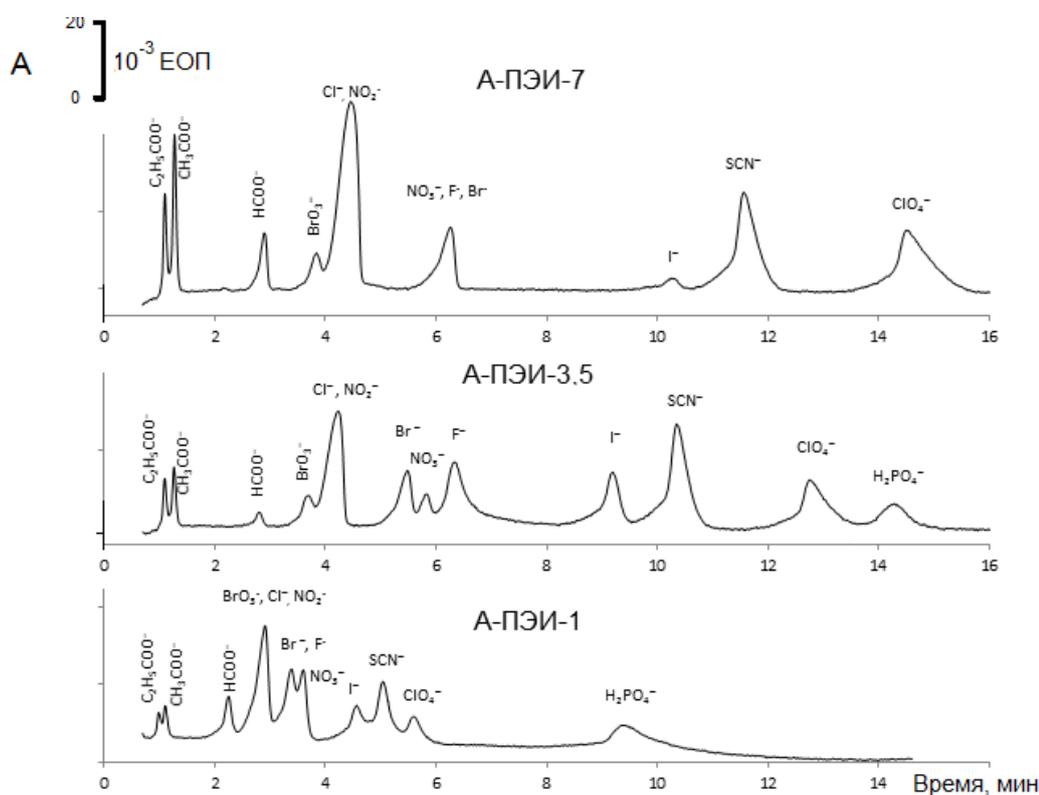
**Таблица 4.** Среднее количество часов непрерывной работы до конца эксплуатации колонки, заполненной анионообменником типа П-ПЭВП на основе немодифицированного силикагеля Silasorb 600, в зависимости от различных факторов

№	Факторы	Исследовано	Время эксплуатации, ч
1	Природа полимера-модификатора	ионен-3,6	50
		ионен-6,6	100
		ПЭВП	170
2	Тип кватернизирующего агента	этилбромид	420
		1,4-БДДГЭ	670
3	Природа подвижной фазы	бензойная кислота	30
		ГФК	170
4	Тяжелые металлы	дистиллированная вода	170
		дистиллированная вода, добавка 5 мМ ЭДТА	330
		деионизованная вода	420
5	Способ модифицирования матрицы полимером	динамические условия	330
		статические условия	420
6	Состав суспензии для упаковки	0,1 М КСl	80
		0,1М NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , pH 7	170
		0,1М NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , pH 4	170
		0,1 М КСl (50%), этанол (40%), диоксан (10%)	180
		50 мМ ГФК, pH 7	420
7	Состав подвижной фазы для упаковки	ацетонитрил	180
		вода	280
		1,5 мМ ГФК, pH 6	420
8	Давление подвижной фазы при упаковке	400 бар	330
		250 бар	420
9	Температура суспензии при упаковке	70°C	200
		25°C	330
10	Плотность упаковки сорбента в колонку	0,28 г/см <sup>3</sup>	130
		0,34 г/см <sup>3</sup>	150
		0,38 г/см <sup>3</sup>	370

## Анионообменники с адсорбированным и дополнительно шитым слоем полиамина

В литературе описаны сорбенты, полученные при адсорбции и дополнительной сшивке ПЭИ на поверхности силикагелевой матрицы, которые использовали для определения различных биомолекул<sup>3</sup>. Исследование ионохроматографического поведения анионов на неподвижных фазах типа А-полиамин и А-С-полиамин на основе несulfированного силикагеля Kromasil без и с дополнительной сшивкой, соответственно, показывает принципиальную возможность использования такого типа сорбентов для разделения анионов.

На сорбентах типа А-ПЭИ при увеличении количества полимера при синтезе увеличение ионообменной емкости не пропорционально увеличению количества полимера. По-видимому, количество ПЭИ, способного адсорбироваться на силикагеле, может достигать предельного значения, поэтому при увеличении соотношения матрица:полимер с 1:3,5 до 1:7 времена удерживания анионов на получаемых анионообменниках увеличиваются незначительно (рис. б).

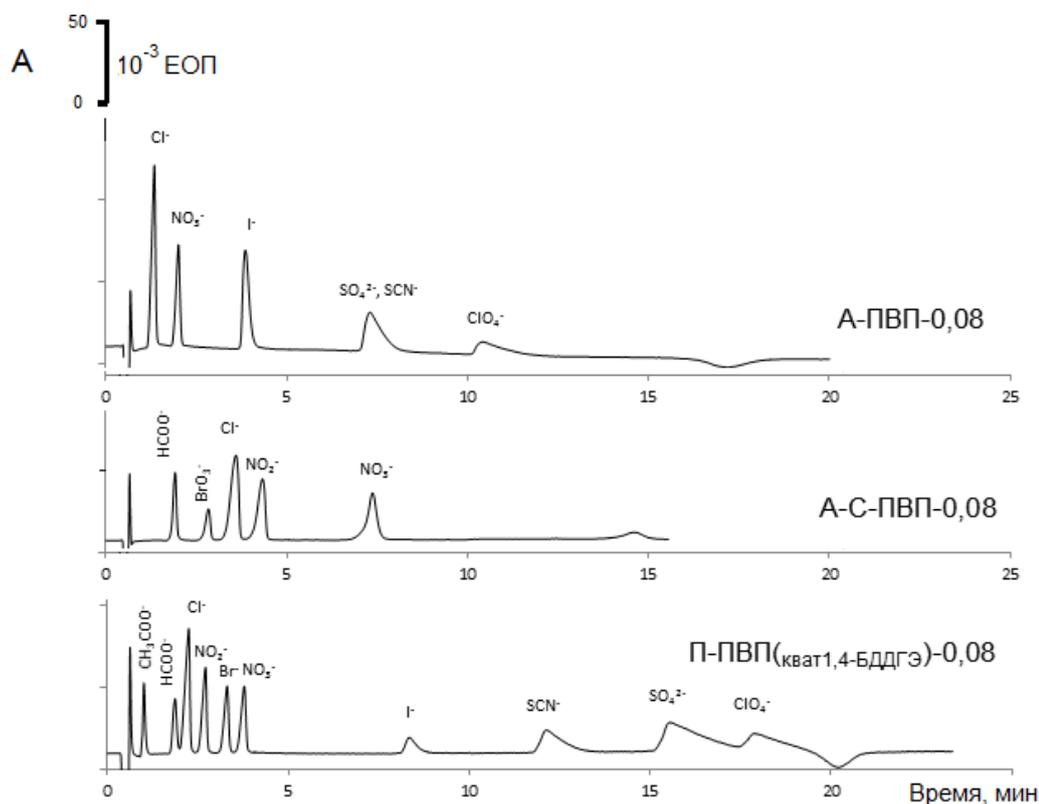


**Рис. 6.** Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А-ПЭИ-1, А-ПЭИ-3,5 и А-ПЭИ-7. Матрица: Kromasil. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4. F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Наилучшей разделяющей способностью обладает сорбент с массовым соотношением матрица:полимер 1:3,5, который позволяет проводить разделение не менее 12 анионов в течение 15 минут с эффективностью до 60000 тт/м для иодида и роданида. В то же время для всех анионообменников с адсорбированным слоем ПЭИ невозможно разделение хлорид- и нитрит-ионов, для пар анионов хлорид/бромат и нитрат/бромид пики

<sup>3</sup> Lawson T.G., Regnier F.E., Weith H.L. Separation of synthetic oligonucleotides on columns of microparticulate silica coated with crosslinked polyethyleneimine. // Anal. Biochem. 1983. V. 133. P. 85-93; Drager R.R., Regnier F.E. High-performance anion-exchange chromatography of oligonucleotides. // Anal. Biochem. 1985. V. 145. P. 47-56; Kennedy L.A., Kopaciewicz W., Regnier F.E. Multimodal liquid chromatography columns for the separation of proteins in either the anion-exchange or hydrophobic-interaction mode. // J. Chromatogr. A. 1986. V. 359. P. 73-84.

разделяются только частично. Кроме того, сорбенты с адсорбированным слоем ПЭИ характеризуются постепенным снижением времен удерживания в процессе эксплуатации, что вероятно связано с невысокой прочностью связи полимер-матрица. Отметим, что переход при адсорбции на немодифицированном силикагеле от ПЭИ к ПВП приводит к ухудшению разделяющей способности (в частности, невозможности определения слабоудерживаемых анионов) (рис. 7) и более низким значениям эффективности на получаемых анионообменниках. Однако сорбенты типа А-ПВП в целом обладают более высокой стабильностью, чем А-ПЭИ, что возможно обусловлено гидрофобностью данного полимера.

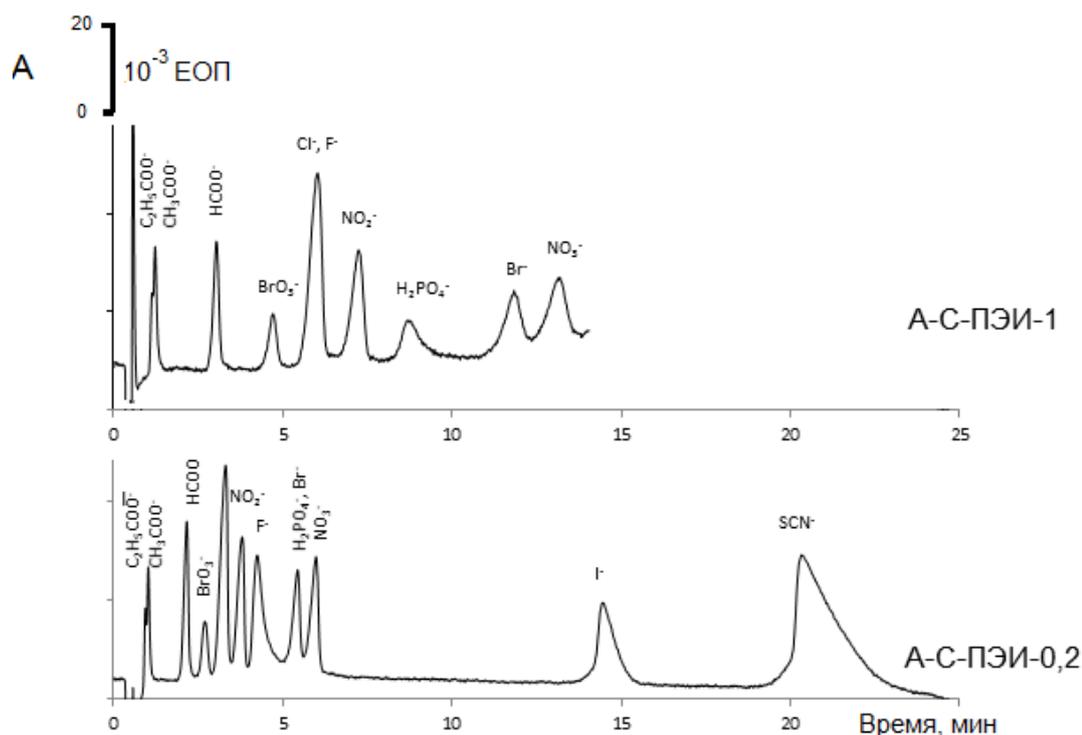


**Рис. 7.** Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А-ПВП-0,08, А-С-ПВП-0,08, П-ПЭВП-0,08 (кватернизация и сшивка ПВП проводилась 1,4-БДДГЭ). Матрица: Kromasil. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4. F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Для стабилизации времен удерживания применяли дополнительную сшивку полимерного слоя ПЭИ с помощью 1,4-БДДГЭ. Время стабильной работы колонки, заполненной сорбентом А-С-ПЭИ-1, составляло как минимум три месяца непрерывной эксплуатации.

Сшивка адсорбированного полимерного слоя приводит также к существенному повышению селективности как в случае использования в качестве модификатора разветвленного ПЭИ (рис. 8), так и в случае ПВП (рис. 7). Так, для А-С-ПЭИ-1 значительно повышается коэффициент селективности для пары формиат/хлорид, а также появляется возможность одновременного определения бромат-иона вместе с ними. Также повышается коэффициент селективности для пар хлорид/нитрит, хлорид/бромид и бромид/нитрат. При уменьшении количества полимера в 5 раз при синтезе уменьшается емкость сорбента, что позволяет при использовании 5 мМ раствора ГФК с рН 4

элюировать сильноудерживаемые анионы (иодид-, роданид-) в течение 25 минут. Кроме того, пик фторида отделяется от пиков соответствующих хлорид- и нитрит-ионам (рис. 8).



**Рис. 8.** Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А-С-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-0,2. Матрица: Kromasil. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4. F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

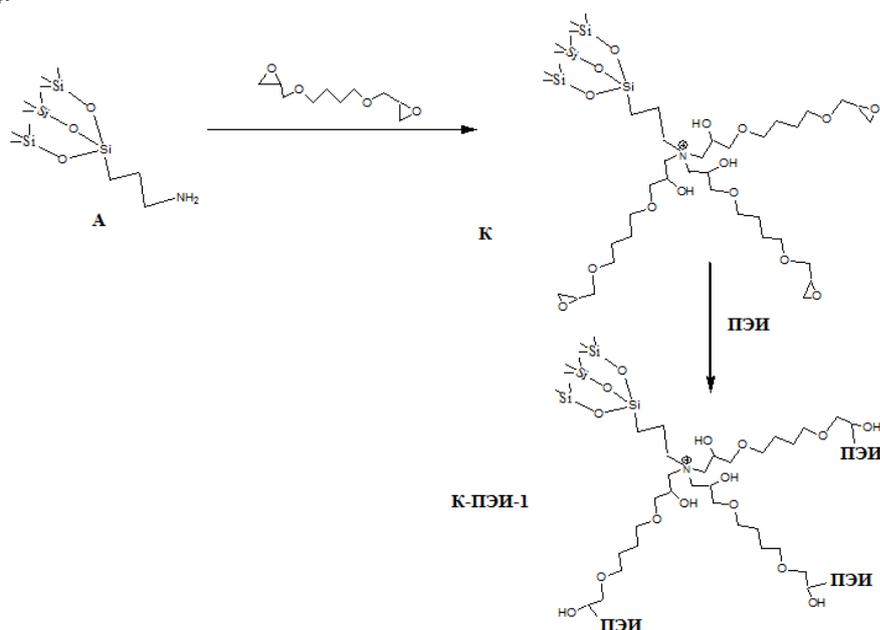
Таким образом, дополнительная сшивка 1,4-БДДГЭ адсорбированного слоя полиамина приводит не только к стабилизации времен удерживания анионов, но и позволяет также повысить селективность, как по слабоудерживаемым анионам (формиату, бромату), так и в паре бромид/нитрит, по сравнению с сорбентами типа А-полиамин и П-полиамин<sub>кв</sub>. Заметно вырастающую емкость при сшивке можно снизить за счет уменьшения количества полимера при синтезе.

### **Анионообменники с ковалентно-закрепленным слоем аминополимера**

Другим перспективным способом закрепления полимерного функционального слоя на поверхности силикагелевой матрицы с точки зрения стабильности во время эксплуатации является создание ковалентной химической связи полимер-матрица или полимер-спейсер-матрица. Синтез анионообменников этого типа включал в себя две стадии – алкилирование аминированного силикагеля 1,4-БДДГЭ и аминирование разветвленным ПЭИ (рис. 9).

Увеличение количества азота (а также углерода и водорода) на второй стадии реакции, о котором свидетельствуют данные элементного анализа (табл. 5), подтверждает факт закрепления аминополимера на модифицированной силикагелевой матрице в результате проведенного синтеза. Кроме того, протекание реакции модифицирования аминопропилсиликагеля косвенно подтверждается увеличением эффективности, селективности, ростом относительного удерживания для большинства анионов в ряду сорбентов А – К – К-ПЭИ-1 (табл.6). Массовое соотношение матрица:полимер 1:1 при синтезе ковалентно-модифицированного аминопропилсиликагеля, инкапсулированного ПЭИ через спейсер, обеспечивает максимальную эффективность и селективность

разделения исследуемых анионов при использовании элюентов на основе ГФК, а также 2 мМ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Рис. 9.** Схема синтеза ковалентно-привитого анионообменника К-ПЭИ-1.

**Таблица 5.** Данные элементного анализа для сорбентов К и К-ПЭИ-1 (n=4, P=0,95)

Элемент	Сорбент К	Сорбент К-ПЭИ-1
С, %	8,3±0,2	9,7±0,2
Н, %	1,4±0,2	2,7±0,2
Н, %	1,8±0,1	2,1±0,1

Улучшение качества матрицы, а именно использование вместо Диасорб-Амина сферического аминопропилсиликагеля Диасфер-Амина (который был получен производителем силанизацией аминопропилтриэтоксисиланом немодифицированной матрицы Kromasil) с размером частиц 5 мкм, позволяет получить сорбент с более высокой эффективностью по сильноудерживаемым анионам (иодид-, роданид-, перхлорат-) в данных условиях (табл. 6).

**Таблица 6.** Значения факторов удерживания и эффективности для колонок, заполненных сорбентами А, К (элюент – 2,5 мМ ГФК, рН 4) и К-ПЭИ-1 (5 мМ ГФК, рН 4) на разных типах матриц. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки: 50×4 мм

Анион	Сорбент А		Сорбент К		Сорбент К-ПЭИ-1		Сорбент К-ПЭИ-1	
	Диасорб-Амин		Диасорб-Амин		Диасорб-Амин		Диасфер-Амин	
	к'	N, тт/м·10 <sup>-3</sup>	к'	N, тт/м·10 <sup>-3</sup>	к'	N, тт/м·10 <sup>-3</sup>	к'	N, тт/м·10 <sup>-3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,1	17	2,2	20	2,2	22	2,3	20
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,6	17	2,7	20	2,8	22	2,9	25
HCOO <sup>-</sup>	7,7	26	8,5	30	9,4	35	7,2	30
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,6	34	7,2	32	11	49	7,9	50
Cl	7,6	20	9,1	19	14	33	9,8	28
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	9,0	33	13	36	17	53	13	55
Br <sup>-</sup>	7,9	34	12	39	20	57	15	57
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	38	16	44	24	59	17	58
I <sup>-</sup>	9,6	37	23	39	39	62	31	75
SCN <sup>-</sup>	12	29	37	22	55	50	44	78
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12	30	37	23	61	55	49	67

Традиционными анионообменниками для ИХ являются объемно-пористые сорбенты с мономерными четвертичными аммониевыми группами, строение и способ закрепления которых в значительной степени определяет селективность и эффективность колонки. Предложенный в работе анионообменник К-ПЭИ-1 превосходит по эффективности анионообменник, модифицированный мономерным амином (в качестве аминирующего агента был выбран гидрофобный триметиламин), а также Диасфер-Амин, модифицированный метилиодидом напрямую, без спейсера (1,4-БДДГЭ) (табл. 7). Это преимущество обеспечивается не только пелликулярной структурой К-ПЭИ-1, но и пространственным удалением функционального слоя от ядра матрицы, что, в частности, приводит к более высокой эффективности по фторид-иону.

**Таблица 7.** Значения факторов удерживания ( $k'$ ) и эффективности ( $N$ ,  $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$ ) для сорбентов  $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , К, К-ТМА, К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Условия разделения представлены на рис.10

Анион	Сорбент К		Сорбент К-ТМА		Сорбент $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$		Сорбент К-ПЭИ-1	
	$k'$	$N$ , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	$k'$	$N$ , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	$k'$	$N$ , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	$k'$	$N$ , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	1,4	5	1,4	4	1,4	5	1,3	5
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	1,8	2	1,9	4	1,8	3	1,8	3
$\text{HCOO}^-$	6,2	8	6,8	14	5,2	10	7,5	10
$\text{BrO}_3^-$	5,9	7	6,7	13	5,1	9	9,6	14
$\text{Cl}^-$	7,5	8	9,4	15	8,4	12	12	13
$\text{NO}_2^-$	10	9	13	17	10	11	15	19
$\text{Br}^-$	11	12	14	21	12	16	18	25
$\text{NO}_3^-$	15	17	22	14	14	5	22	28
$\text{I}^-$	24	19	41	17	25	11	37	50
$\text{SCN}^-$	38	9	56	29	27	12	55	50
$\text{F}^-$	12	2	19	1	17	1	16	5

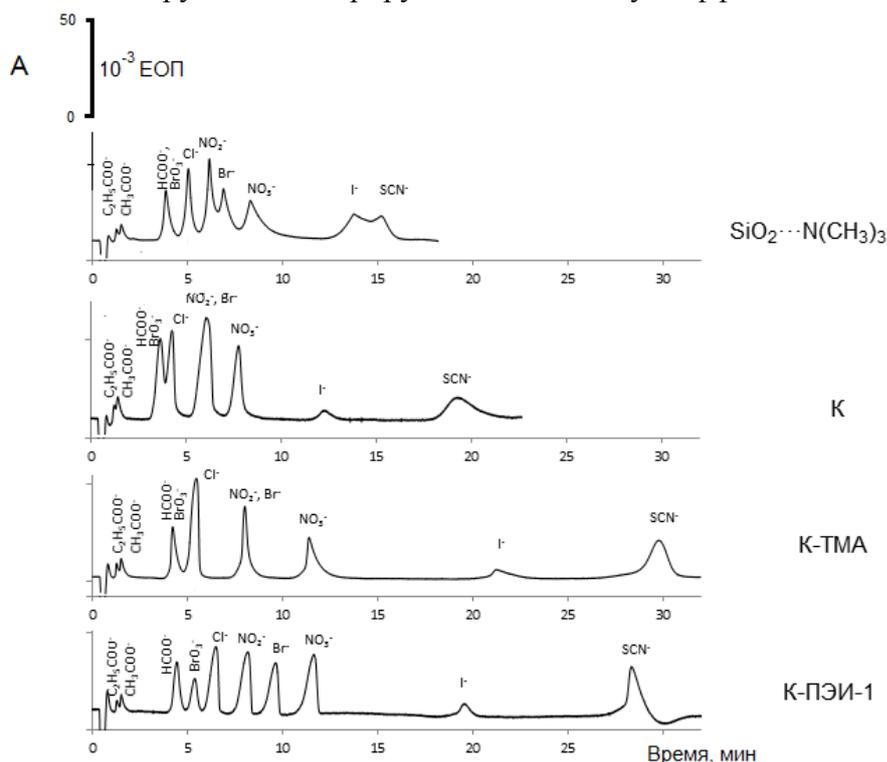
Кроме того, наибольшее количество анионов (лучшую селективность) в представленных условиях также позволяет разделить сорбент, модифицированный ПЭИ – до десяти (рис. 10).

Одной из главных целей перехода к ковалентному закреплению аминополимеров на поверхности силикагеля являлось решение проблемы низкой стабильности ПЭА. Срок непрерывной стабильной эксплуатации сорбента К-ПЭИ-1 составил как минимум четыре месяца. Другим достоинством анионообменника с ковалентно-закрепленным слоем ПЭИ является хорошая воспроизводимость синтеза. При сравнении хроматографических свойств сорбентов с массовым соотношением матрица:полимер 1:0,1 из трех разных партий было показано, что они характеризуются одинаковой селективностью, а разница времен удерживания лежит в пределах 5% для всех анионов за исключением сильноудерживаемых.

Ковалентное закрепление ПВП по аналогичной схеме в две стадии через спейсер не позволило улучшить хроматографические характеристики промежуточного сорбента К - продукта первой стадии синтеза. Наоборот, наблюдали ухудшение формы пиков, эффективности и селективности разделения анионов.

Анализируя хроматографические характеристики анионообменников с разным способом закрепления разветвленного ПЭИ на поверхности силикагелевых матриц, стоит отметить, что для сорбентов из группы А-ПЭИ и П-ПЭИ<sub>кв</sub> возникают затруднения с

селективным определением пар анионов бромат/хлорид, хлорид/нитрит и бромид/нитрат, тогда как сорбенты А-С-ПЭИ-1 и К-ПЭИ-1 позволяют решать такие задачи. Кроме того, анионообменники этих групп демонстрируют более высокую эффективность.



**Рис. 10.** Хроматограммы смесей анионов на сорбентах  $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , К, К-ТМА, К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Сравнивая стабильность поверхностно-модифицированных сорбентов с разным способом закрепления слоя ПЭИ, можно сделать вывод о том, что минимальные изменения исправленных времен удерживания анионов в период эксплуатации колонки со 100 до 200 часов наблюдаются для анионообменников А-С-ПЭИ-1 и К-ПЭИ-1, которые также меньше, чем у коммерческого сорбента Nucleosil 5 SB  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  (табл. 8).

**Таблица 8.** Эксплуатационные характеристики поверхностно-модифицированных анионообменников в зависимости от способа закрепления ПЭИ на поверхности силикагеля. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4. Размер колонки: 100×3 мм

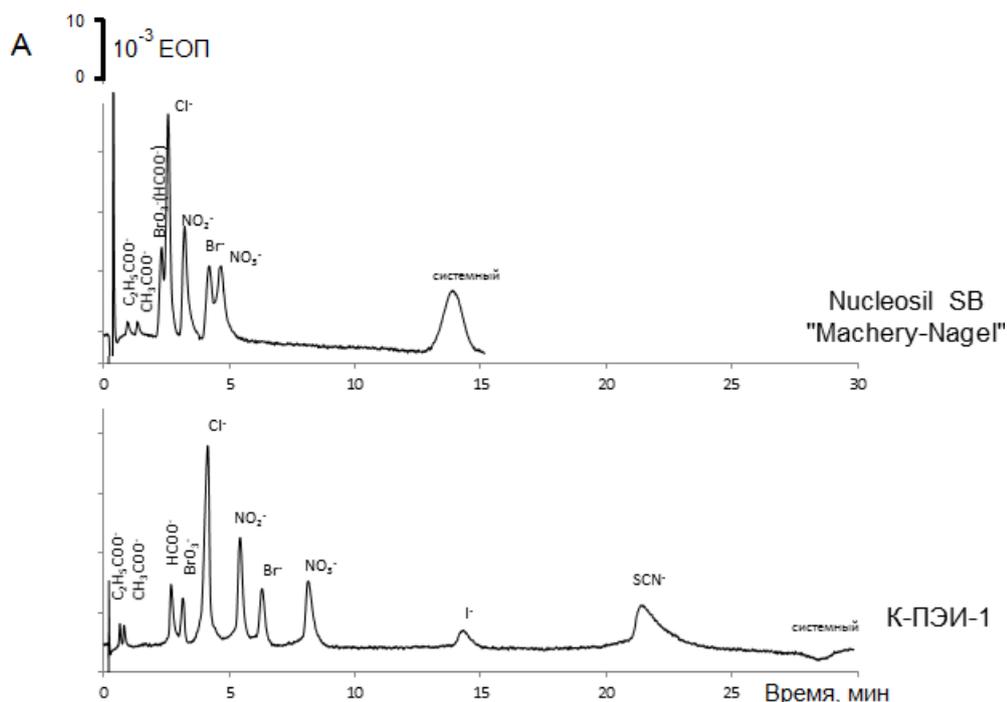
Анион	А-ПЭИ-1		А-С-ПЭИ-1		П-ПЭИ <sub>кв</sub> -1		К-ПЭИ-1		Nucleosil SB $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3^*$	
	$t'_r$ нач**, мин	$\delta t'_r$ ***, %	$t'_r$ нач, мин	$\delta t'_r$ , %	$t'_r$ нач, мин	$\delta t'_r$ , %	$t'_r$ нач, мин	$\delta t'_r$ , %	$t'_r$ нач, мин	$\delta t'_r$ , %
Cl	2,8	3	5,6	1	1,3	7	3,9	2	2,5	2
$\text{NO}_2^-$	-	-	6,9	1	1,9	5	5,0	2	3,5	5
Br	-	-	12	1	-	-	5,7	2	-	-
$\text{NO}_3^-$	3,8	3	13	2	3,3	6	7,3	2	5,6	5
I	5,3	5	-	-	-	-	12	5	-	-
SCN	6,0	6	-	-	15	7	16	6	-	-

\* - приобретенный ковалентно-модифицированный силикагель (Macherey-Nagel, Германия), 5 мкм

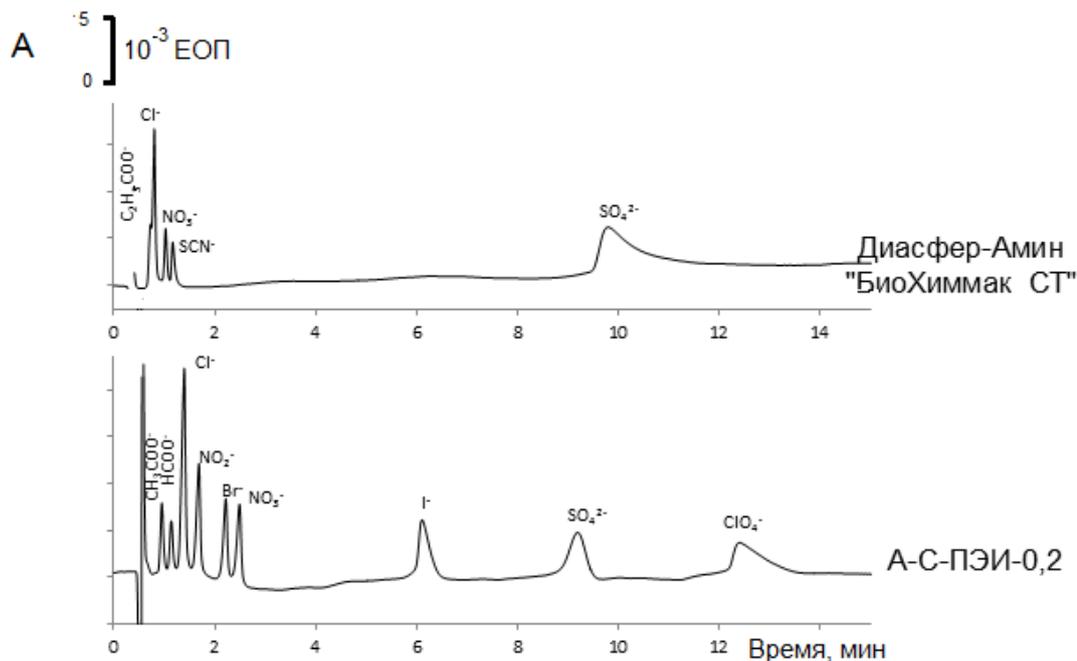
$t'_r$  нач\*\* - начальное исправленное время удерживания аниона, в минутах

\*\*\* $\delta t'_r$  - изменение исправленного времени удерживания в период от 100 до 200 часов эксплуатации колонки с сорбентом, в процентах.

Сравнивая лучшие полученные в ходе работы анионообменники с коммерчески доступными неподвижными фазами на основе силикагеля, можно отметить такие их преимущества как более высокую разделяющую способность и возможность определять большее количество анионов за приемлемое время в изократическом режиме (рис. 11, 12), что обеспечивается более высокой эффективностью (более чем в 3 раза) и в ряде случаев лучшей селективностью (табл. 9).



**Рис. 11.** Хроматограммы смесей анионов на сорбентах Nucleosil 5 SB  $N^+(CH_3)_3Cl^-$  («Macherey-Nagel», Германия) и К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4,  $F=1,0$  мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки:  $100 \times 3$  мм.



**Рис. 12.** Хроматограммы смесей анионов на сорбентах Диасфер-Амин и А-С-ПЭИ-0,2 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 6,  $F=1,0$  мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки:  $100 \times 3$  мм.

**Таблица 9.** Селективность относительно хлорид-иона ( $\alpha$ ) и эффективность по анионам (N,  $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$ ) для сорбентов Nucleosil 5 SB  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  («Macherey-Nagel», Германия), Диасфер-Амин и К-ПЭИ-1. Условия разделения представлены на рис. 11, 12

Анион	5 мМ ГФК, pH 4				5 мМ ГФК, pH 6			
	Сорбент Nucleosil 5 SB		Сорбент К-ПЭИ-1		Сорбент Диасфер-Амин		Сорбент А-С-ПЭИ-0,2	
	$\alpha$	N, $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	$\alpha$	N, $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	$\alpha$	N, $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	$\alpha$	N, $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	0,32	5	0,14	20	0,83	14	0,49	20
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,46	7	0,18	25	0,88	18	0,48	20
$\text{HCOO}^-$	0,89	5	0,64	30	1,0	16	0,70	19
$\text{BrO}_3^-$	0,89	20	0,75	50	0,83	17	0,71	26
$\text{Cl}^-$	1,0	20	1,0	28	1,0	13	1,0	16
$\text{NO}_2^-$	1,3	19	1,3	55	1,3	15	1,3	24
$\text{Br}^-$	1,6	20	1,5	57	1,2	16	1,9	37
$\text{NO}_3^-$	1,9	20	2,0	58	1,5	16	2,3	40
$\text{I}^-$	-	-	3,5	75	1,6	12	6,4	50
$\text{SCN}^-$	-	-	5,3	78	1,8	16	11	50
$\text{SO}_4^{2-}$	-	-	-	-	20	8	11	36

### Механизм удерживания

Для установления преобладающего механизма удерживания анионов для всех типов синтезированных инкапсулированных анионообменников были изучены зависимости логарифмов факторов удерживания ряда анионов от логарифма концентрации элюента и проанализированы значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых.

Как видно из табл. 10, полученные значения тангенсов углов наклона на всех синтезированных анионообменниках при использовании в качестве элюента ГФК с pH 6 для однозарядных анионов близки к 0,5, а для двухзарядного сульфата – к 1,0, что соответствует теоретическим представлениям для отношения зарядов элюируемого и элюирующего ионов. Таким образом, на всех синтезированных в нашей работе поверхностно-модифицированных анионообменниках преобладает ионообменный механизм, что свидетельствует об отсутствии заметного вклада других видов взаимодействия в удерживание анионов.

**Таблица 10.** Значения  $\text{tg}\alpha$  аппроксимирующих прямых  $\text{lgc}-\text{lgk}'$  при разделении на сорбентах с разным способом закрепления полимерного слоя. Элюент: ГФК, pH 6 ( $n=4$ ,  $R=0,95$ )

Анион	П-ПЭВП-0,5*	А-ПЭИ-1*	А-С-ПЭИ-1*	К-ПЭИ-1**
$\text{Cl}^-$	0,70±0,20	0,56±0,07	0,52±0,10	0,52±0,02
$\text{NO}_2^-$	0,59±0,11	-	0,48±0,05	0,52±0,03
$\text{Br}^-$	0,57±0,08	-	-	0,50±0,02
$\text{NO}_3^-$	0,58±0,08	0,55±0,09	0,50±0,06	0,51±0,04
$\text{I}^-$	0,50±0,04	0,51±0,06	-	0,48±0,03
$\text{SCN}^-$	0,48±0,05	0,51±0,11	-	0,49±0,04
$\text{SO}_4^{2-}$	1,00±0,03	0,92±0,08	0,92±0,10	1,1±0,1

\*Матрица: Kromasil. Размер колонки: 100×3.

\*\*Матрица: Диасфер-Амин. Размер колонки: 50×4

### Анализ реальных объектов

Отметим, что используемый в работе одноколоночный вариант ИХ уступает по чувствительности двухколоночному, однако перспективен с точки зрения возможности одновременного определения за приемлемое время в изократическом режиме как слабо-(ацетата, пропионата, бромата, формиата), так и сильноудерживаемых анионов (иодида, роданида, перхлората, сульфата), а также анализа реальных объектов, содержащих большое количество органического растворителя, вызывающего набухание органической матрицы.

Для анализа реальных объектов из всех синтезированных в работе поверхностно-модифицированных анионообменников был выбран сорбент К-ПЭИ-1, сочетающий в себе наилучшие хроматографические характеристики (селективность и эффективность) и высокую стабильность.

#### Уксус пищевой, яблочный и бальзамический

Поскольку чувствительность методики определения анионов в одноколоночном варианте ИХ относительно невысока, особенно при использовании косвенного УФ-детектирования и ГФК в качестве элюента, то интересным представляется анализ реальных объектов с большим содержанием того или иного аниона. Например, одним из возможных объектов может стать уксус.

На хроматограммах образцов различных типов уксусов при использовании в качестве подвижной фазы 5 мМ раствора ГФК с рН 4 по времени удерживания был идентифицирован ацетат-ион. Методом градуировочного графика было определено его количественное содержание во всех образцах.

Для проверки правильности определения количества ацетата было проведено потенциометрическое титрование объектов. Несмотря на то, что данный метод не является селективным по отношению к ацетату, его результаты, на наш взгляд, могут быть использованы для подтверждения правильности хроматографической методики, поскольку других анионов, которые могут оттитровываться вместе с ним, не обнаружено.

Данные, представленные в табл. 11, свидетельствуют о том, что результаты определения, полученные для разных методов, перекрываются в пределах доверительных интервалов, что говорит о правильности хроматографической методики определения ацетата.

**Таблица 11.** Результаты определения ацетат-ионов в различных уксусах, полученные хроматографическим методом и методом потенциометрического титрования. Сорбент К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин) (n=4, P=0,95). Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки: 50×4 мм. Объем вводимой пробы: 20 мкл

Метод определения	Пищевой уксус	Яблочный уксус	Бальзамический уксус
Хроматографический метод	930±50 мг/л	570±60 мг/л	540±30 мг/л
Потенциометрическое титрование	933,3±0,3 мг/л	610±30 мг/л	560±30 мг/л

Косвенный вариант детектирования является универсальным, поэтому высокая селективность полученных в работе анионообменников обеспечивает возможность их применения для анализа широкого спектра реальных объектов. Однако разработанные анионообменники позволяют решать и задачи, где необходимо разделение таких пар анионов, как нитрат/бромид и ацетат/формиат, для которых традиционно существуют проблемы их совместного определения.

### Антиобледенитель для покрытий

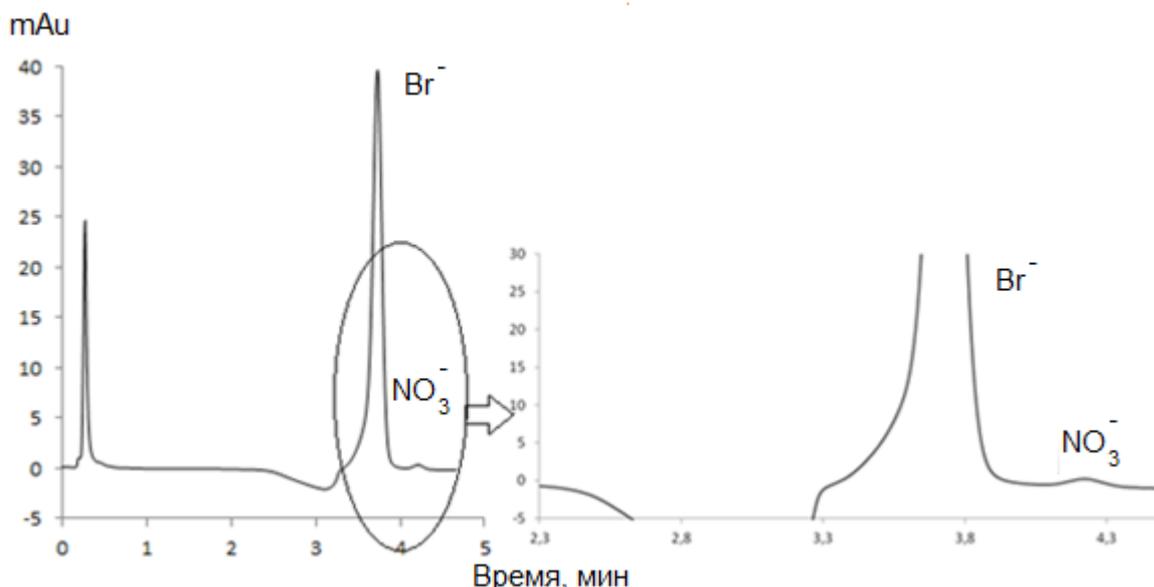
В состав большого числа антиобледенительных реагентов входят соли уксусной и муравьиной кислот, поэтому задача одновременного определения ацетата и формиата в таких объектах очень актуальна и требует использования селективных ионообменников. Результаты ионохроматографического исследования пробы антиобледенителя при использовании в качестве элюента 1 мМ раствора ГФК с рН 4 свидетельствуют о том, что воспроизводимость и правильность определения ацетат- и формиат- ионов не уступают полученным на коммерческих колонках (табл. 12).

**Таблица 12.** Результаты определения анионов в пробе антиобледенителя для покрытий с учетом разбавления ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ). Сорбент К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Элюент: 1 мМ ГФК, рН 4,  $F=1,5$  мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=294$  нм). Размер колонки: 50x4 мм. Объем вводимой пробы: 20 мкл

Анион	Предел обнаружения		Обнаружено в пробе, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$s_r$
	$C_{\min}$ , мг/л	$m$ , нг				
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,5	10	$2,8 \pm 0,3$	1,0	$3,3 \pm 0,2$	0,02
$\text{HCOO}^-$	1,5	30	$34 \pm 2$	20	$49 \pm 3$	0,03

### Соль Мертвого моря

Стоит отметить, что использование прямого варианта детектирования с сульфатом натрия в качестве элюента позволяет на порядок повысить чувствительность определения и избежать мешающего влияния хлорид- и сульфат- ионов в исследованном образце раствора минеральной соли Мертвого моря (рис. 13). Селективности сорбента достаточно для определения нитрата в присутствии более чем пятисоткратного избытка бромидов (табл. 13).

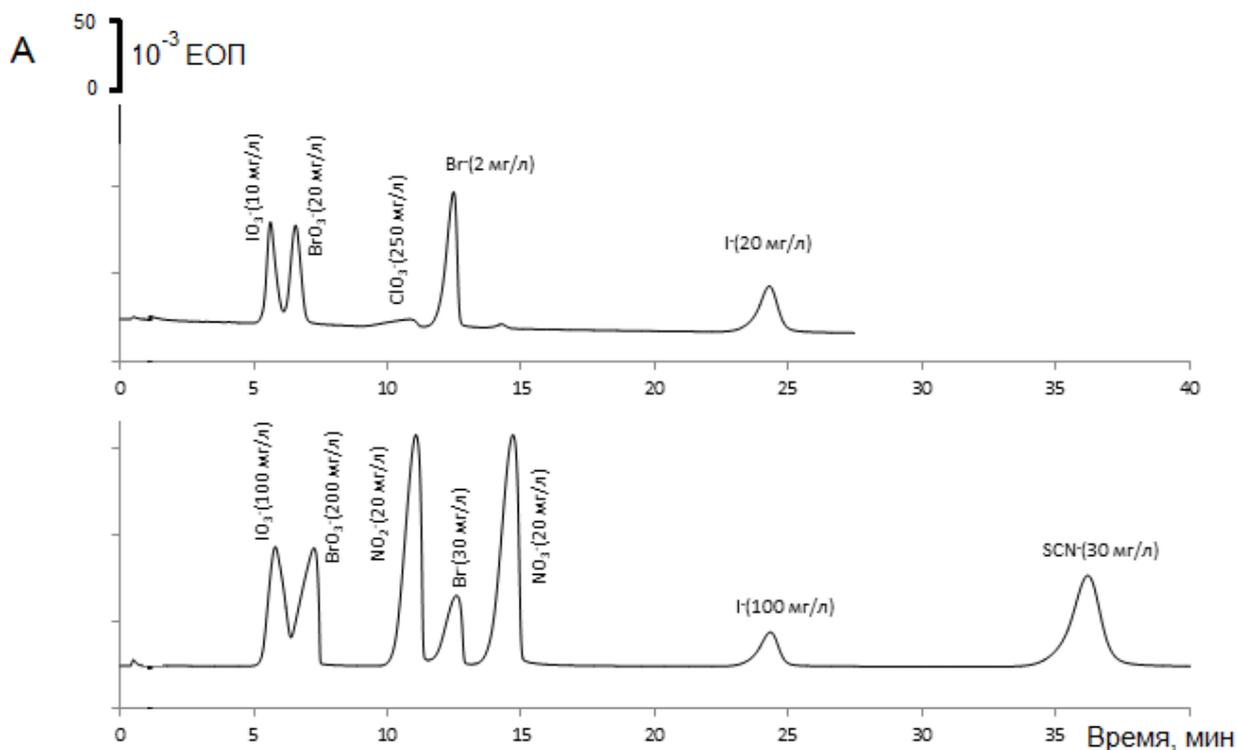


**Рис. 13.** Хроматограмма раствора кристаллической соли Мертвого моря. Сорбент К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Элюент: 2 мМ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $F=1,5$  мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=210$  нм). Размер колонки: 50x4 мм. Объем вводимой пробы: 20 мкл.

**Таблица 13.** Результаты определения анионов в кристаллической соли Мертвого моря ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ). Условия анализа приведены на рис. 13

Анион	Предел обнаружения		Обнаружено в пробе, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	$S_r$
	$C_{min}$ , мг/кг	$m$ , нг				
$Br^-$	2,3	47	$40 \pm 3$	17	$57 \pm 3$	0,01
$NO_3^-$	0,03	0,7	$0,07 \pm 0,03$	0,03	$0,13 \pm 0,04$	0,01

При использовании прямого варианта УФ-детектирования на поверхностно-модифицированном анионообменнике К-ПЭИ-1 возможно одновременное определение галогенидов и оксигалогенидов, что может способствовать решению задач их совместного определения в реальных объектах (рис. 14, табл. 14).



**Рис. 14.** Хроматограммы смесей анионов галогенидов и оксигалогенидов на колонке, заполненной сорбентом К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Элюент: 0,5 мМ  $Na_2SO_4$ ,  $F=1,0$  мл/мин. УФ-детектирование ( $\lambda=210$  нм). Размер колонки: 100×3 мм. Объем вводимой пробы: 20 мкл.

**Таблица 14.** Пределы обнаружения ( $C_{min}$ , мг/л) и минимальное количество определяемого компонента ( $m$ , нг) на анионообменнике К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Условия анализа см. рис. 14

Анион	$IO_3^-$	$BrO_3^-$	$ClO_3^-$	$NO_2^-$	$Br^-$	$NO_3^-$	$I^-$	$SCN^-$
$C_{min}$ , мг/л	0,1	0,2	0,3	0,01	0,04	0,01	0,3	0,04
$m$ , нг	2	4	6	0,2	0,8	0,2	6	0,8

Таким образом, показано, что анионообменник с ковалентно-закрепленным слоем разветвленного ПЭИ на поверхности аминопропилсиликагелевой матрицы через спейсер (1,4-БДДГЭ) может быть использован для определения анионов в различных объектах с правильностью и воспроизводимостью получаемых результатов, характерными для ИХ при использовании коммерческих колонок.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен новый способ получения полиэлектролитных анионообменников с использованием в качестве матрицы немодифицированного силикагеля, что позволило получить сорбенты, превосходящие по своим хроматографическим свойствам (эффективности (до 90000 тт/м для роданид- и перхлорат-ионов) и селективности разделения органических и неорганических анионов) ранее известные на основе силикагеля с ковалентно-привитыми сульфогруппами и алкилсиликагеля, динамически модифицированного додецилбензолсульфоновой кислотой.
2. В результате изучения стабильности более 70 колонок, заполненных полиэлектролитными анионообменниками на основе силикагелевых матриц различной природы, показано, что максимальный срок эксплуатации составляет не более 2,5 месяцев непрерывной работы. Продемонстрировано, что использование деионизованной либо дистиллированной воды с добавкой 5 мМ ЭДТА, а также более плотная упаковка сорбента в колонку заметно увеличивают срок эксплуатации колонки.
3. Для разделения различных групп органических и неорганических анионов (слабо-, средне- и сильноудерживаемых) на полиэлектролитных анионообменниках предложены подвижные фазы с подходящей элюирующей силой, что является оптимальным путем решения подобной задачи.
4. Разработаны хорошо воспроизводимые методики синтеза поверхностно-модифицированных анионообменников с использованием в качестве полимеров-модификаторов полиэтиленimina и поливинилпиридина с различными способами закрепления полимерного функционального слоя (адсорбция, адсорбция с дополнительной сшивкой, ковалентное закрепление) на силикагелевых матрицах для одноколоночного варианта ионной хроматографии. Показано, что природа аминополимера, его количество при синтезе и способ закрепления на силикагелевой матрице влияют как на эксплуатационные характеристики, так и на селективность разделения анионов.
5. Выявлено почти двукратное преимущество в эффективности и лучшая селективность полученных поверхностно-модифицированных анионообменников над коммерчески доступными неподвижными фазами на основе силикагеля с объемно-пористой структурой. Продемонстрировано, что лучшие хроматографические характеристики анионообменников обеспечивает адсорбция с дополнительной сшивкой, а также ковалентное закрепление разветвленного полиэтиленimina на поверхности силикагеля.
6. Для ковалентного закрепления аминополимера на поверхности аминопропилсиликагеля предложен новый подход к синтезу за счет использования 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира в качестве спейсера. Показано, что данный вариант минимизирует влияние матрицы на удерживание анионов за счет пространственного удаления функционального слоя от поверхности силикагеля.
7. Показано, что наиболее стабильными временами удерживания и максимальными сроками эксплуатации характеризуются сорбенты с адсорбированным слоем полимера, сшитым 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (минимум 3 месяца), и аминополимером, ковалентно закрепленным на поверхности аминопропилсиликагеля (минимум 4 месяца).
8. На полученных в ходе работы поверхностно-модифицированных сорбентах изучено ионохроматографическое поведение следующих анионов: пропионат-, ацетат-, иодат-, формиат-, бромат-, хлорид-, фторид-, нитрит-, бромид-, нитрат-, иодид-, роданид-, сульфат-, перхлорат-. В одноколоночном варианте ионной хроматографии с

УФ-детектированием найдены условия для определения максимального количества анионов в модельной смеси на каждом типе анионообменников (до 12 для силикагеля с адсорбированным слоем полиэтиленimina), а также показано, что доминирующим механизмом удерживания является ионный обмен.

9. Продемонстрирована возможность использования поверхностно-модифицированных анионообменников с ковалентно-закрепленным слоем разветвленного полиэтиленimina для анализа различных пищевых уксусов, антиобледенителя для покрытий и морской соли с правильностью и воспроизводимостью получаемых результатов, характерными для ионной хроматографии при использовании коммерческих колонок.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Лошин А.А., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Новый анионообменный сорбент для ионной хроматографии на основе ковалентно-модифицированного аминированного силикагеля. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55. № 6. С. 327-336.
2. Лошин А.А., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Хроматографическое поведение анионов на полиэлектролитных сорбентах на основе силикагеля. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 1. С. 12-22.
3. Лошин А.А., Глазков Е.С., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Хроматографические свойства анионообменников на основе силикагеля, поверхностно-модифицированных полиэтиленiminом. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 3. С. 390-403.
4. Лошин А.А., Буслакова А.Н., Дьячков И.А. Полиэлектролитные сорбенты на основе немодифицированного силикагеля. / Материалы XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2013», Москва, 13 - 17 апреля, 2013.
5. Zatirakha A.V., Loshin A.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Novel stationary phases based on covalently modified silica for ion chromatography. / Materials of 19th International Symposium on Separation Sciences, Porec, Croatia, September, 25-28, 2013.
6. Лошин А.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Эксплуатационные характеристики полиэлектролитных анионообменников. / Материалы Второго съезда аналитиков России, Московский, Россия, 23-27 сентября 2013.
7. Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Loshin A.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Novel ways of increasing the performance of the stationary phases for ion chromatography. / Materials of 40th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Hobart, Tasmania, November, 18-21, 2013.
8. Лошин А.А. Новые пелликулярные анионообменники на основе силикагеля для ионной хроматографии. / Материалы XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2014», Москва, 7 - 11 апреля 2014.
9. Zatirakha A.V., Loshin A.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Novel silica-based anion exchangers for ion chromatography. / Materials of 41th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, New Orleans, USA, May 11-15, 2014.
10. Zatirakha A.V., Loshin A.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Novel anion exchangers with covalently attached aminopolymers for ion chromatography. / Materials of 30th International Symposium on Chromatography, Salzburg, Austria, September, 14-18, 2014.

11. Лошин А.А., Глазков Е.С. Новые ковалентно-привитые анионообменники на основе силикагеля с полимерным анионообменным функциональным слоем для ионной хроматографии. / Материалы XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2015», Москва, 13 - 17 апреля, 2015.