

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Лошин Алексей Алексеевич

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

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., в.н.с. Смоленков А.Д.

Москва-2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Анионообменники для ионной хроматографии	11
1.1.1. Матрицы анионообменников в ионной хроматографии	11
1.1.1.1. Полимерные матрицы	11
1.1.1.2. Неорганические оксиды.....	12
1.1.1.3. Силикагель	14
1.1.2. Структура и расположение функциональной группы.....	18
1.1.3. Модифицирование силикагелевой матрицы.....	21
1.1.3.1. Силикагель, с ковалентно-привитыми функциональными группами	21
1.1.3.2. Силикагель, модифицированный ион-парными реагентами	29
1.1.3.3. Силикагель, поверхностно-модифицированный полимерами (инкапсулированный).....	32
1.1.3.3.1. Закрепление полимера за счет образования полиэлектролитного комплекса	33
1.1.3.3.2. Анионообменники с адсорбированным и дополнительно сшитым полимерным слоем	36
1.1.3.3.3. Ковалентное закрепление анионообменного полимерного слоя	39
1.2. Особенности упаковки анионообменников в колонки.....	48
1.3. Стабильность в процессе эксплуатации поверхностно-модифицированных сорбентов.....	51
1.4. Аминополимеры, используемые для модифицирования силикагеля	56
1.4.1. Ионены.....	56
1.4.2. Поливинилпиридины	57
1.4.3. Полиэтиленимины	59
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	62
2.1. Аппаратура.....	62
2.2. Реактивы и материалы	62
2.3. Техника эксперимента	64
2.3.1. Синтез анионообменников	64
2.3.2. Приготовление растворов подвижных фаз и модельных смесей анионов....	69

2.3.3. Заполнение хроматографических колонок	70
2.3.4. Определение емкости анионообменников	70
ГЛАВА 3. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ	73
3.1. Методика синтеза	73
3.2. Изучение хроматографических свойств анионообменников	77
3.3. Влияние природы полимера-модификатора и кватернизирующего агента на хроматографические свойства анионообменников	90
3.4. Изучение стабильности	98
3.4.1. Оптимизация условий синтеза	101
3.4.2. Оптимизация условий заполнения сорбентов в колонки	105
3.4.3. Оптимизация условий эксплуатации	109
ГЛАВА 4. АНИОНООБМЕННИКИ С АДСОРБИРОВАННЫМ И ДОПОЛНИТЕЛЬНО СШИТЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ	114
4.1. Методика синтеза	114
4.2. Изучение хроматографических свойств анионообменников	115
4.3. Влияние природы полимера-модификатора на хроматографические свойства анионообменников	122
4.4. Изучение стабильности	126
ГЛАВА 5. АНИОНООБМЕННИКИ С КОВАЛЕНТНО-ЗАКРЕПЛЕННЫМ СЛОЕМ АМИНОПОЛИМЕРА	130
5.1. Методика синтеза, воспроизводимость и изучение хроматографических свойств анионообменников	130
5.2. Сравнение хроматографических свойств аминопропилсиликагеля ковалентно-модифицированного мономерным амином и полимером	140
5.3. Влияние толщины полимерного покрытия на хроматографические свойства анионообменников	150
5.4. Влияния структуры полимера-модификатора на хроматографические свойства анионообменников	155
5.5. Влияние способа закрепления разветвленного полиэтиленimina на поверхности силикагелевой матрицы на хроматографические свойства анионообменников	160
5.6. Изучение стабильности	166

ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА УДЕРЖИВАНИЯ АНИОНОВ.....	173
6.1. Механизм удерживания на анионообменнике с ковалентно-закрепленным слоем полиэтиленimina.....	173
6.2. Механизм удерживания на анионообменниках с закрепленным полимерным слоем за счет образования полиэлектролитного комплекса.....	175
6.3. Механизм удерживания на анионообменниках с адсорбированным и стабилизированным сшивкой слоем полиэтиленimina.....	177
ГЛАВА 7. АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ	179
7.1. Уксус пищевой, яблочный и бальзамический	179
7.2. Антиобледенитель для покрытий	181
7.3. Соль Мертвого моря.....	183
ВЫВОДЫ	185
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	187

Список сокращений

- ИХ – ионная хроматография
- ПС-ДВБ – сополимер полистирола и дивинилбензола
- ТБА - тетрабутиламмоний
- ДТМА - додецилтриметиламмоний
- ЦТМА - цетилтриметиламмоний
- ПВП – поли(4-винилпиридин)
- ПЭВП – поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид
- ПЭА – полиэлектролитные анионообменники
- ПЭИ – полиэтиленимин
- ТМА – триметиламин
- 1,4-БДДГЭ – 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир
- ДБСК – додецилбензолсульфоновая кислота
- ГФК – гидрофталат калия
- ПЭГ – полиэтиленгликоль
- ПАВ – поверхностно активное вещество
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
- ДМСО – диметилсульфоксид
- УФ-детектор – ультрафиолетовый детектор
- УЗ – ультразвук

ВВЕДЕНИЕ

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 полиэтиленимин 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 демонстрировать 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 некватернизованный 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 полиэтиленimina (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 средством 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 полиамина 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 одноколоночной 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 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Анионообменники для ионной хроматографии

Основой для успешной реализации всех преимуществ ИХ является использование высокоэффективных и селективных неподвижных фаз, поэтому синтез новых сорбентов является актуальной научной и практической задачей [1,2,3,4,5]. Среди факторов, влияющих на хроматографические свойства ионообменника, можно выделить:

- природу матрицы,
- строение и расположение функциональной группы,
- способ закрепления функциональной группы [6].

Рассмотрим каждый фактор отдельно.

1.1.1. Матрицы анионообменников в ионной хроматографии

Все многообразие производимых сорбентов для ИХ можно разделить на группы по химической природе матрицы: анионообменники на основе полимерных материалов (органические), оксидов металлов и силикагеля (неорганические).

1.1.1.1. Полимерные матрицы

Полимерные матрицы – наиболее распространенный тип материалов, используемых для получения ионообменных колонок. В свою очередь подавляющее большинство полимерных неподвижных фаз состоят из сополимеров стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ), метакрилата или поливиниловых спиртов [7,8]. Эти материалы могут быть изготовлены с широким диапазоном пористости и размеров частиц. Основная причина популярности такого типа матриц заключается в их гидролитической стабильности в широком диапазоне pH. В частности, матрицы на основе ПС-ДВБ стабильны во всем диапазоне pH от 0 до 14, сорбенты на основе полиметакрилатных и поливиниловых смол можно использовать при pH 1-12.

Большинство современных синтетических органических ионообменников имеют каркас ПС-ДВБ. Их отличает высокая механическая и химическая

стабильность, что обеспечивает возможность использования широкого круга подвижных фаз и работы в режиме ИХ с подавлением, которая позволяет выиграть в чувствительности два порядка по сравнению с одноколоночной хроматографией [9].

В то же время, сорбенты на полимерной основе, в частности, анионообменники, имеют ряд недостатков: ограниченная устойчивость этих фаз к высоким давлениям, склонность к набуханию в некоторых подвижных фазах из-за низкой степени сшивки [10], сопротивление массопереносу в пористой структуре из-за значительного влияния адсорбционных эффектов [11], а также значительный вклад неионообменных взаимодействий в удерживание поляризуемых анионов (нитрат, нитрит, бромид, иодид, перхлорат), что приводит к размыванию их пиков и значительному снижению эффективности [12].

Кроме того, серьезным недостатком ПС-ДВБ матриц по сравнению, например, с силикагелевыми, является высокая трудоемкость их синтеза и, соответственно, стоимость.

1.1.1.2. Неорганические оксиды

Наиболее ранняя форма ионообменников - алюмосиликаты или цеолиты. Их ионообменные свойства обусловлены нескомпенсированным отрицательным зарядом матрицы минерала. Известно, что в качестве неподвижной фазы для ИХ могут выступать неорганические матрицы на основе оксидов алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), титана ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и циркония ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [13,14]. Отличительная особенность структуры поверхности оксидов состоит в наличии центров Льюисовской кислотности и основности, определяющих сорбционные и каталитические свойства такого типа материалов, а также процессы химического модифицирования рассматриваемых оксидных поверхностей [15].

По ряду своих физических свойств, таких как устойчивость к высоким давлениям и высокая скорость массообмена, неорганические матрицы не уступают матрицам на основе силикагеля, а по гидролитической стабильности в широком диапазоне рН 1-13 [16] они похожи на полимерные матрицы, что делает неорганические оксиды хорошим альтернативным материалом для получения сорбентов [17,18,19]. В зависимости от значения рН элюента, поверхность оксидов

может быть заряженной положительно или отрицательно, что позволяет данные матрицы использовать в качестве анионо- или катионообменников. Однако, как и в случае с другими матрицами, для возможности получения сорбентов с необходимыми свойствами, а также уменьшения влияния активной поверхности оксидов требуется модифицирование матрицы.

Поскольку принципы модифицирования для неорганических оксидов в целом универсальны, обзорно остановимся на наиболее распространенном после кремнезема среди минеральных носителей - оксиде алюминия. Первоначально модифицирование поверхности оксида алюминия осуществляли при использовании кремнийорганических соединений (например, аминопропилтриэтоксисилана) с образованием связи Al-O-Si [20]. Однако данная связь легко гидролизуется в кислых средах [21], что значительно ухудшает стабильность подобного рода сорбентов. Стабильность связи Al-O-Si возможно повысить, сначала обработав оксид алюминия триалкилоксисиланом, а затем алкеном с концевой двойной группой, закрывая тем самым поверхность оксида длинной алкильной цепочкой (рис. 1) [22].

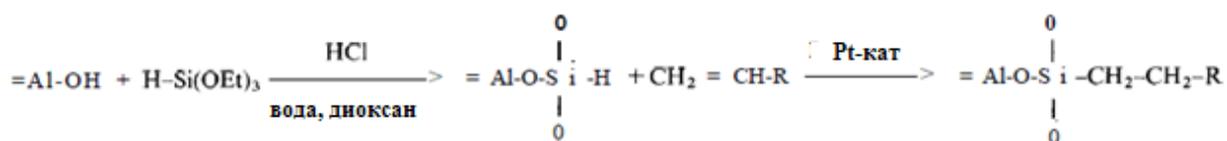


Рис. 1. Схема двухстадийного процесса модифицирования оксида алюминия алкеном с концевой двойной связью.

Для модифицирования поверхности алюминия возможно использование органофосфорных соединений, приводящее к образованию связи Al-O-P-R, которая устойчива лишь при использовании щелочных подвижных фаз, но разрушается в фосфатном буфере при pH 7 [23]. Существует способ ковалентного модифицирования поверхности алюминия, в котором в две стадии создается связь Al-C, более стабильная, нежели Al-O-Si-R или Al-O-P-R [21].

Для упрощения процесса прикрепления органических лигандов к активной поверхности оксидов был предложен иной способ модифицирования, при котором влияние природы поверхности сведено к минимуму, – нанесение слоя функционального полимера (например, полибутадиена), сшитого за счет

термической обработки или с помощью гамма-излучения [24]. Показано, что полученный сорбент может быть использован при рН подвижной фазы 12,3 и не меняет своих хроматографических свойств в течение 100 часов непрерывной работы. Толщина покрытия поверхности оксида алюминия может контролироваться простым варьированием концентрации пре-полимеров. Однако связь полимера с основой матрицы слабая, не химическая, и даже его сшивка не может полностью решить проблему стабильности покрытия.

В альтернативном способе закрепления полимерного слоя сначала на поверхности оксида алюминия закрепляется малеиновая кислота, за счет образования водородных связей, после чего проводится ее сополимеризация с 1-октадеценом [25].

Однако, в целом, широкого применения в качестве ионообменников, сравнимого с полимерными или силикагелевыми матрицами, неорганические оксиды не нашли. Это в первую очередь связано с высокой стоимостью материалов, активностью их поверхности и отсутствием прямой процедуры синтеза ковалентно связанных с оксидами лигандов [26].

1.1.1.3. Силикагель

Оксид кремния ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) выделяют в особую группу неорганических матриц, поскольку он получил наиболее широкое распространение благодаря своим физико-химическим характеристикам, - механической прочности, устойчивости к органическим растворителям и высоким температурам (до 80°C), отсутствию неионообменных взаимодействий между поляризуемыми анионами и матрицей, что обеспечивает получение сорбентов с более высокой эффективностью по сравнению с анионообменниками на полимерной основе [10]. Кроме того, полезные свойства силикагеля определяются возможностью получения материалов с требуемым размером частиц, диаметром пор и площадью удельной поверхности [15,27].

Согласно данным Снайдера [28], на поверхности силикагеля в различном соотношении находится несколько типов групп, которые могут участвовать в процессе хроматографического разделения или модифицирования неподвижной фазы: силанольные группы, силоксановые мостики. Кроме того, силанольные

группы за счет образования водородных связей могут присоединять молекулы воды (рис. 2). В свою очередь силанольные группы подразделяются на: изолированные (со свободным гидроксилом), геминальные (гидроксильные группы, связанные с одним атомом кремния) и вицинальные (соседние, близко расположенные силанольные группы, связанные между собой водородной связью).

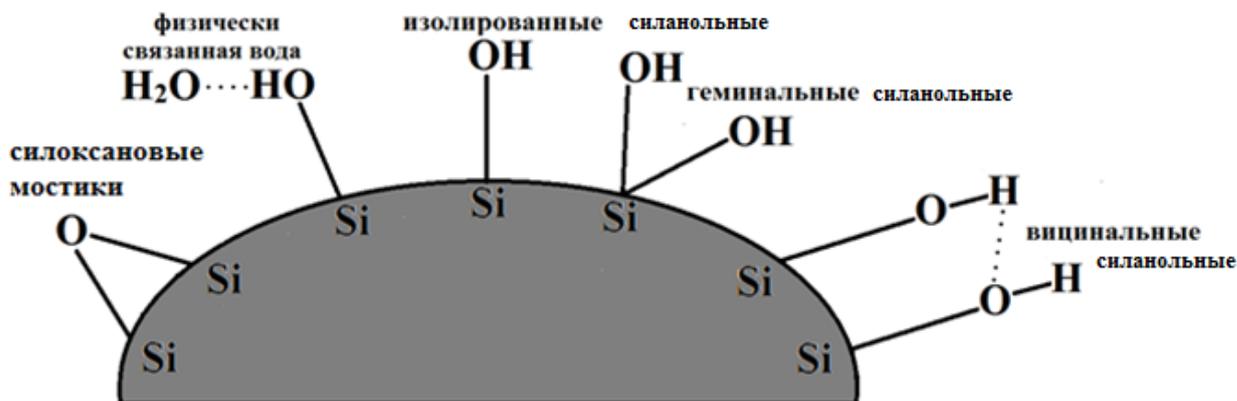


Рис. 2. Схема строения поверхности немодифицированного силикагеля.

Силосановые группы - нереакционноспособны, в то время как силанольные группы обладают слабокислыми свойствами, способны удерживать вещества с основными свойствами. На реакционную способность силикагеля могут оказывать влияние как примеси металлов в матрице, так и адсорбированная вода [29].

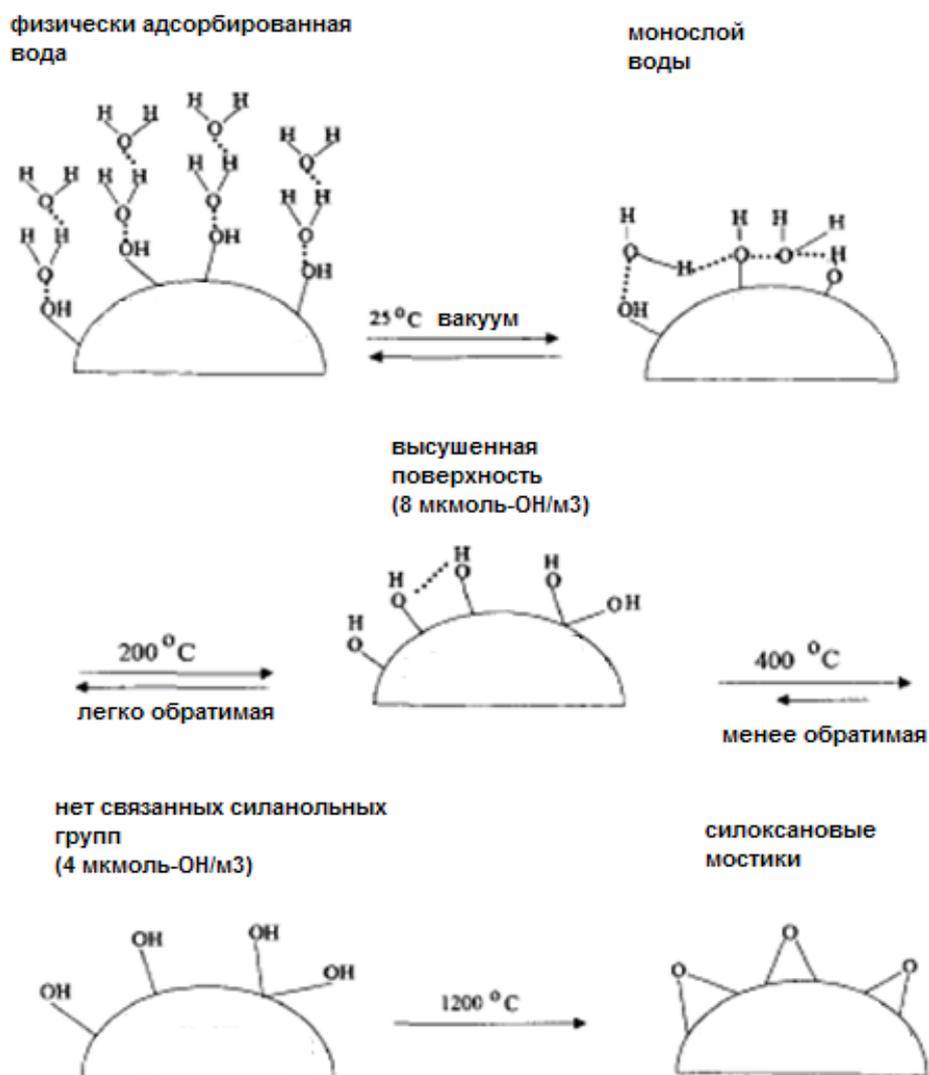


Рис. 3. Изменение структуры поверхности немодифицированного силикагеля при повышении температуры.

Количество силанольных и силосановых групп на единицу массы силикагеля зависит от ряда факторов. Так, чем больше удельная поверхность силикагеля, тем больше групп обоих типов находится на сорбенте и, следовательно, сильнее удерживание взаимодействующих с ними веществ. Также соотношение силосановых и силанольных групп на поверхности зависит от условий сушки силикагеля при его синтезе (длительности, температуры и т.п.). При нагревании до 200°C вся физически сорбированная вода удаляется, а поверхность остается полностью гидроксильной, т.е. количество силанольных групп будет максимальным, а силосановых – минимальным (рис. 3). При продолжении нагревания, силанольные группы начинают отщеплять воду с образованием

силоксановых, а поверхность силикагеля постепенно становится менее гидрофильной. При 1200°C поверхность силикагеля практически не содержит силанольные группы. Дальнейшее нагревание приводит к спеканию частиц силикагеля. Превращение силанольных групп в силоксановые - процесс обратимый. Силоксановые группы при кипячении в воде или при длительной эксплуатации матрицы за счет гидролиза переходят в силанольные, также их разрушению способствуют щелочные среды [6].

Точное количество изолированных групп на поверхности силикагеля установить достаточно трудно, поскольку используемые методы зачастую неселективны к различным типам гидроксильных групп. Например, Ван дер Вурт и коллеги [30] методом ИК спектроскопии показали, что количество изолированных гидроксильных групп от общего числа на поверхности силикагеля составляет около 6 %. Другое же исследование [31] показывает, что изолированных групп около 19%. Такая значительная разница в количестве силанольных групп также может быть обусловлена разницей в условиях синтеза силикагеля. А наиболее надежным и точным методом определения поверхностной концентрации силанолов является метод изотопного обмена [32].

При $\text{pH} < 2$ поверхность немодифицированного силикагеля заряжена положительно, что позволяет его использовать в качестве анионообменника, а при $\text{pH} > 2$, отрицательно. Такое низкое значение изоэлектрической точки предопределяет наиболее широкое применение силикагелевой матрицы, как катионообменника. В частности, в работе [33] авторы использовали силикагелевую неподвижную фазу для разделения катионов щелочных, щелочноземельных металлов и лантанидов (рис. 4).

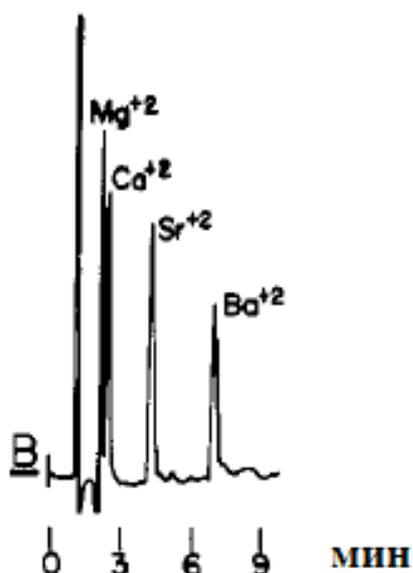


Рис. 4. Хроматограмма смеси катионов щелочноземельных металлов на силикагелевой неподвижной фазе. Элюент: метанол:вода (1:4), 3 мМ раствор цитрата натрия, рН 7,4, F=1 мл/мин. Кондуктометрическое детектирование. Размер колонки: 150×4,6 мм [33].

Авторы отмечают, что емкость сорбента растет с увеличением рН элюента, что обусловлено ростом степени ионизации силанольных групп. Кроме того, элюотропный ряд катионов для данного катионообменника соответствует традиционному порядку элюирования.

1.1.2. Структура и расположение функциональной группы

Перед использованием в качестве ионообменника в каркас силикагелевой матрицы вводят необходимые ионообменные группы, для чего используют реакции сульфирования, хлорметилирования с последующим аминированием, а также другие методы. Однако даже если поверхность силикагеля полностью покрыта кремнийорганическими соединениями, остается большое число непрореагировавших поверхностных ОН-групп, которые ведут себя как слабые кислоты в ионообменном процессе, поэтому ионообменники, привитые на силикагель, являются бифункциональными.

Чаще всего для ионохроматографического определения анионов используют анионообменники с азотсодержащими функциональными группами. В зависимости от степени замещения атома азота функциональной группы различают слабые

(первичные и вторичные) и сильные основания (четвертичные). Последние наиболее широко распространены для ионохроматографического разделения анионов. В табл. 1 представлены характеристики некоторых коммерчески доступных сорбентов на основе силикагеля.

Таблица 1. Промышленно выпускаемые сорбенты для ионной хроматографии на основе силикагеля [10].

Колонка	Тип силикагеля	Катионо-/анионо-обменник	Размер частиц, мкм	Ионообменная емкость, мкг-экв/г
Vydac 302.IC	Ковалентно-модифицированный	Анионо-	8	100
Vydac 300.IC	-''-''	-''-''	5,5	-
Wescan Anion/S	-''-''	-''-''	10	250
TSKgel IC Anion SW	-''-''	-''-''	5-8	400
Nucleosil SB	-''-''	-''-''	5	1000
Partisil 10SAX	-''-''	-''-''	10	500
Zorbax NH ₂	-''-''	-''-''	10	-
Zipax SAX	Модифицированный полимером	-''-''	25-37	12
Vydac 400.IC	Ковалентно-модифицированный	Катионо-	4,5	-
Vydac SC	-''-''	-''-''	30-44	100
Wescan Cation/S	-''-''	-''-''	10	-
TSKgel IC Cation	-''-''	-''-''	5	450
Nucleosil SA	-''-''	-''-''	10	1000
Partisil 10SCX	-''-''	-''-''	10	500
Zipax SCX	Модифицированный полимером	-''-''	15-37	5
Nucleosil-5-100-PBDMA	-''-''	-''-''	5	-

Скорость разделения анионов ограничена скоростью обменных реакций с функциональными группами ионообменника, а также диффузией ионов в объеме частицы матрицы. По характеру протекания диффузионных процессов сорбенты

разделяют на поверхностно-пористые (пелликулярные), объемно-пористые и центрально-привитые. В последних функциональные группы располагаются в центре зерна ионообменника и окружены тонким слоем отрицательно заряженного полимера [34,35]. По своим хроматографическим характеристикам центрально-привитые сорбенты уступают пелликулярным анионообменникам, которые состоят из твердого непроницаемого ядра, а функциональные группы находятся на внешней поверхности частиц, в тонком приповерхностном слое (0,1-1 мкм). Такие сорбенты отличаются высокой скоростью массопереноса и, соответственно, высокой эффективностью [36,37]. Объемно-пористые сорбенты пронизаны порами, так что функциональные группы располагаются во всем объеме частицы. Такие анионообменники характеризуются медленным массопереносом и сильным размыванием хроматографических зон. Для улучшения хроматографических характеристик объемно-пористых сорбентов используют небольшие размеры частиц 5-10 мкм.

При модифицировании объемно-пористых сорбентов полимерными молекулами, последние распределяются как на поверхности частиц матрицы, так и проникают в поры. Зависимость преобладания того или иного механизма распределения полимерного покрытия от способа модифицирования матрицы описана авторами работы [38]. При обработке пористого силикагеля расплавом полиэтиленоксида, вне зависимости от молярной массы полимера, большая часть функциональных привитых групп оказывается внутри пор, тогда как при модифицировании силикагеля раствором полистирола, функциональные группы располагаются в основном на поверхности матрицы. Авторы публикации [39] изучали распределение сополимера полистирола и винилсилана в порах модифицируемых неорганических матриц – SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 . Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что распределение пор по размеру практически не изменяется при модифицировании, в то же время сшивка иммобилизованного полимерного слоя приводит к образованию дополнительной пористости сорбента. В другой работе [40] на примере модифицирования силикагеля сополимером стирола и винилсилана показано, что заметные изменения в структуре пор матрицы наблюдаются только при их размере менее 10 нм. Хансен

и коллеги [41,42] в своих работах показали, что при адсорбции полибутадиена на поверхности как пористой так и не пористой силикагелевой матрицы, образуется неомогенное полимерное покрытие. Кроме того, в случае пористой матрицы основная часть полимера заполняет именно поры, а увеличение количества полибутадиена при синтезе ведет не к увеличению толщины пленки полимера на поверхности, а к увеличению объема полимера в порах. Однако авторы подчеркивают, что исследование хроматографических свойств демонстрирует хорошие результаты при разделении на такого типа сорбентах полипептидов (чувствительных к силанольным группам поверхности), из чего они делают предположение о том, что на поверхности сорбента все-таки образуется тонкая полимерная пленка.

В данной работе нами были использованы объемно-пористые силикагелевые матрицы, модифицированные полимерными молекулами. Изучение механизма распределения полимера на таких матрицах, - задача отдельного исследования. Однако, хроматографические свойства, в частности эффективность, могут являться косвенным подтверждением допущения об отнесении такого типа сорбентов к пелликулярным, в которых процессы ионного обмена происходят на поверхности в тонком полимерном слое, экранирующем пористую структуру ядра матрицы.

1.1.3. Модифицирование силикагелевой матрицы

Для ионохроматографического определения анионов используют модифицированный силикагель. Существует несколько способов закрепления функциональных групп на силикагеле (они закрепляются одновременно на поверхности и в порах матрицы), как с образованием, так и без образования ковалентной химической связи между частицами сорбента и модификатором.

1.1.3.1. Силикагель, с ковалентно-привитыми функциональными группами

Традиционно используемые способы ковалентного закрепления анионообменного слоя на силикагелевой матрице, - хлорметилирование силанольных групп поверхности, а также их взаимодействие с органохлорсиланами или органоалкоксиланами. Наиболее распространенные коммерчески доступные

неподвижные фазы на основе модифицированного силикагеля – аминопропилсиликагель и триметиаминобензил-4-пропилсиликагель – получают взаимодействием немодифицированной матрицы с соответствующим силаном (рис. 5).

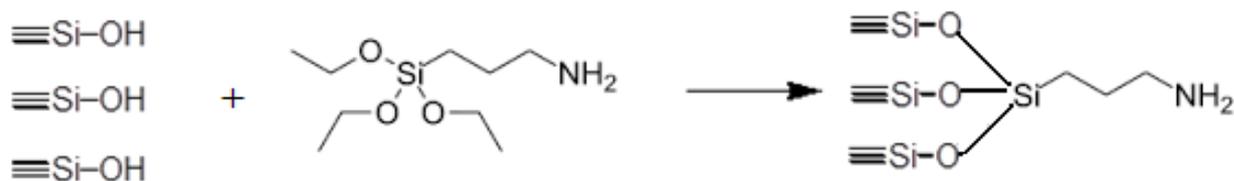


Рис. 5. Схема получения аминопропилсиликагеля.

В последнее время предложены несколько новых подходов для ковалентного закрепления аминогрупп на силикагеле.

Обработка силикагеля органосиланами наиболее широко используется при синтезе неподвижных фаз для обращенно-фазовой хроматографии. Однако, Жан и коллеги [43] использовали так называемую горизонтальную сополимеризацию силанов для получения анионообменника с четвертичными аммониевыми группами (рис. 6).

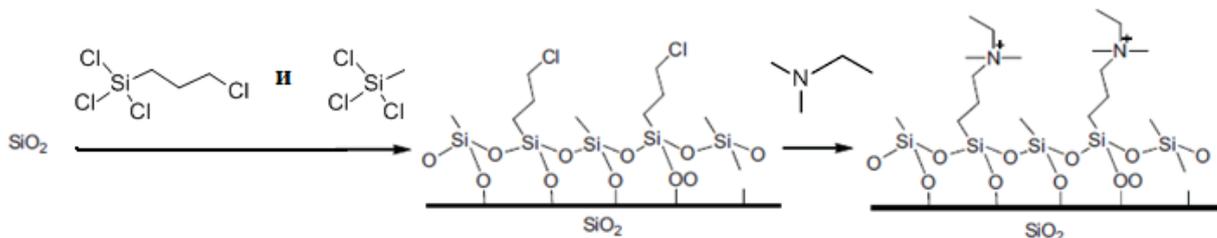


Рис. 6. Схема синтеза анионообменника, полученного в процессе горизонтальной сополимеризации.

Силикагель обрабатывали смесью 3-хлорпропил-трихлорсилана и метилтрихлорсилана. В структуре модифицированного сорбента хлорпропильные группы чередуются с метильными. На второй стадии синтеза в результате взаимодействия хлорпропильных групп поверхности с 1,1-диметилэтиламином образуются анионообменные центры – положительно заряженные четвертичные аминогруппы. Метильные группы сорбента выполняют экранирующую функцию, снижая влияния силанольных групп матрицы на процессы удерживания анионов.

Емкость полученного сорбента может регулироваться за счет варьирования соотношения силанов в реакционной смеси. На полученном анионообменнике продемонстрирована возможность совместного разделение шести неорганических анионов в течение 10 минут (рис. 7).

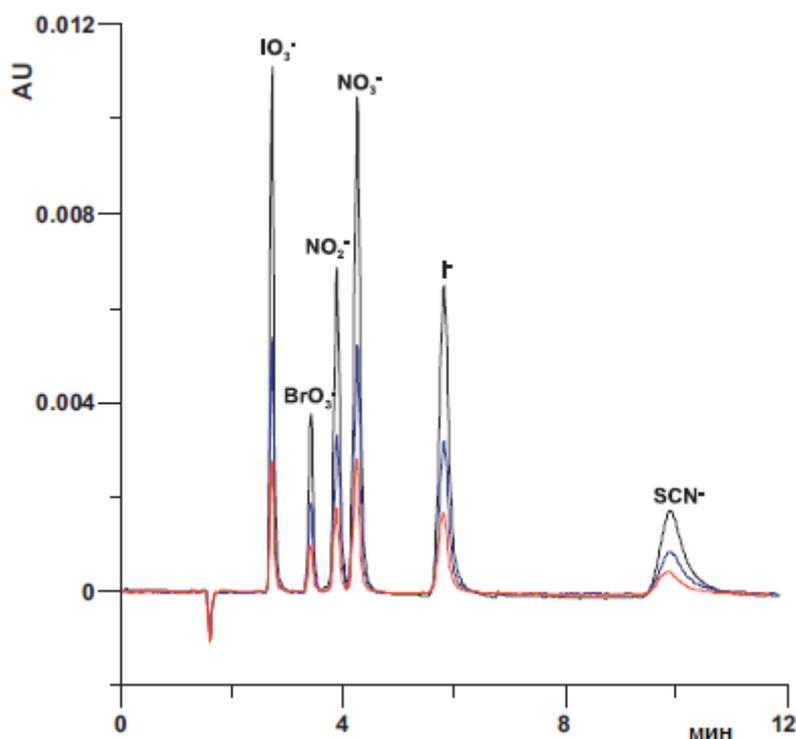


Рис. 7. Хроматограммы смесей анионов на сорбенте, полученном в процессе горизонтальной сополимеризации. Верхняя хроматограмма – концентрация каждого иона в смеси 0,05 мМ, средняя – 0,025 мМ, нижняя – 0,0125 мМ. Элюент: 30 мМ NaCl, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 250×4,6 мм [43].

Лиу и коллеги [44] предложили анионообменник с аминогруппами на основе силикагеля, полученный в две стадии с иммобилизованным на матрицу N-метиламидазолом – ионной жидкостью (рис. 8).

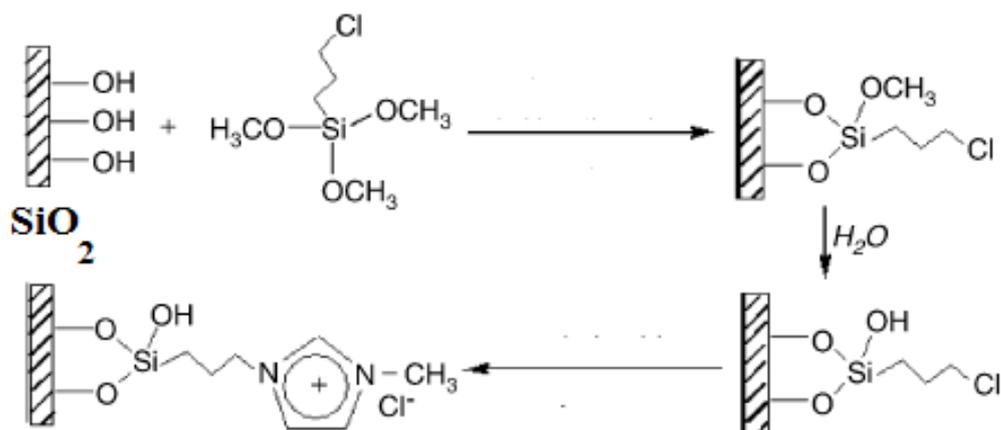


Рис. 8. Схема двухстадийного синтеза сорбента на основе силикагеля, модифицированного ионной жидкостью.

На первой стадии силикагель обрабатывали 3-хлорпропилтриметоксисиланом, после чего продукт реакции промывали избытком воды для того, чтобы произошел гидролиз непрореагировавших метокси-групп силана. После чего, модифицированный силикагель обрабатывали избытком N-метиламидазола (ионной жидкостью), для получения заряженной аминогруппы. Образование ковалентной связи в синтезированном сорбенте авторами подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрических исследований. Полученный анионообменник позволяет успешно разделять органические и неорганические анионы с высокой эффективностью (до 53000 тт/м для бромид-иона) (рис. 9).

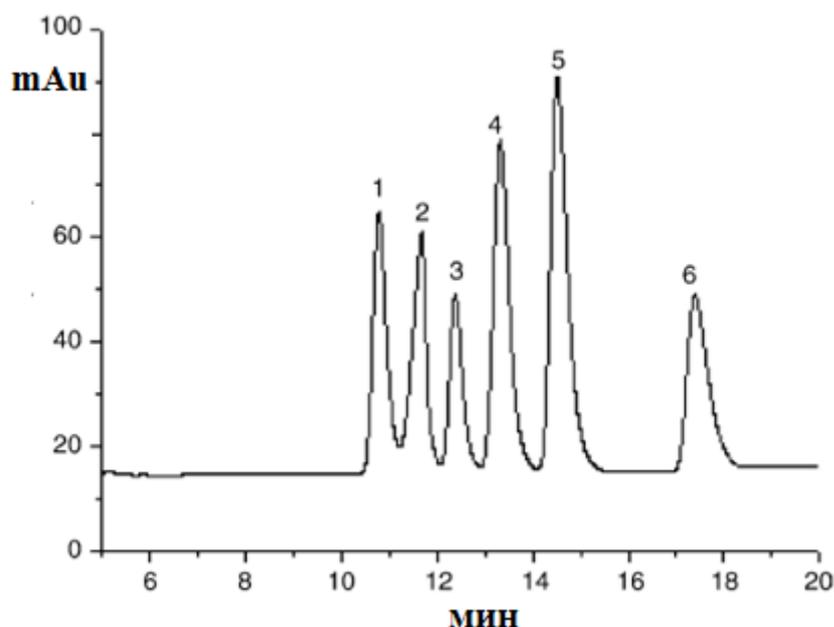


Рис. 9. Хроматограмма смеси анионов на сорбенте на основе силикагеля, модифицированного N-метиламидазолом. 1 – хлорид, 2 – бромид, 3 – нитрат, 4 – иодид, 5 – роданид. Элюент: 20 мМ KH_2PO_4 , рН 4,6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=200$ нм). Размер колонки: 200×4,6 мм [44].

В современной ИХ большой интерес вызывают ионообменники, содержащие как катионообменные, так и ионообменные группы одновременно (цвиттерионные сорбенты). Помимо того, что такие неподвижные фазы обладают уникальной селективностью, позволяя проводить совместное определение катионов и анионов, положительно и отрицательно заряженные группы сорбента создают такую структуру слоя, которая препятствует проникновению ионов внутрь частицы, что приводит к значительному росту эффективности.

Цвиттерионные сорбенты можно синтезировать при взаимодействии силикагеля с глицидилтриэтоксисиланом, что приводит к закреплению эпоксидных колец на матрице, которые затем раскрывают различными агентами, содержащими электронодонорные заместители [45,46].

В работе [47] авторами был проведен синтез сорбента (HEMPAS) с использованием N-(2-гидроксиэтил)-N-(2-[фосфометил)амино]уксусной кислоты (РМА) в качестве модификатора для раскрытия эпоксидных колец (рис. 10).

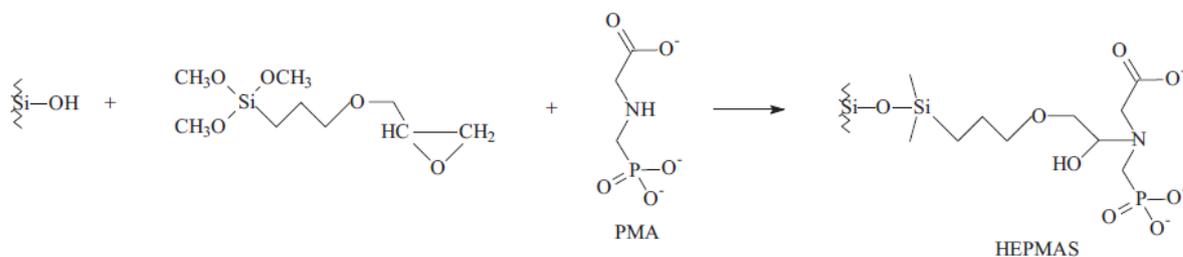


Рис. 10. Схема синтеза сорбента HEMPAS.

После присоединения аминокислоты было обнаружено, что структура ионообменного слоя организовывается путем образования двух слоев на поверхности силикагеля: положительно заряженного внутреннего слоя, состоящего из протонированных вторичных или третичных аминогрупп, и отрицательно заряженного внешнего слоя, содержащего диссоциированную карбоновую кислоту. В зависимости от pH полученный сорбент может проявлять либо катионообменные (pH 8-10), либо смешанные анион-катионообменные свойства (pH 5-6). Однако образование противоположно заряженных слоев ионообменников протекает лишь отчасти, но этого достаточно для повышения разделяющей способности хроматографических колонок за счет улучшения симметрии пиков и селективности разделения. На таком сорбенте при использовании элюентов с двухзарядным анионом возможно одновременное разделение катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

В работе [48] в качестве модификатора аминопропилсиликагелевой матрицы для получения цвиттерионного сорбента была выбрана полиаспарагиновая кислота. При использовании элюента 0,3 мМ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,2$ мМ Li_2SO_4 такой сорбент (Polycat) позволяет проводить разделение смеси трех анионов (Cl^- , H_2PO_4^- , NO_3^-) и четырех катионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) за 9 мин (рис. 11).

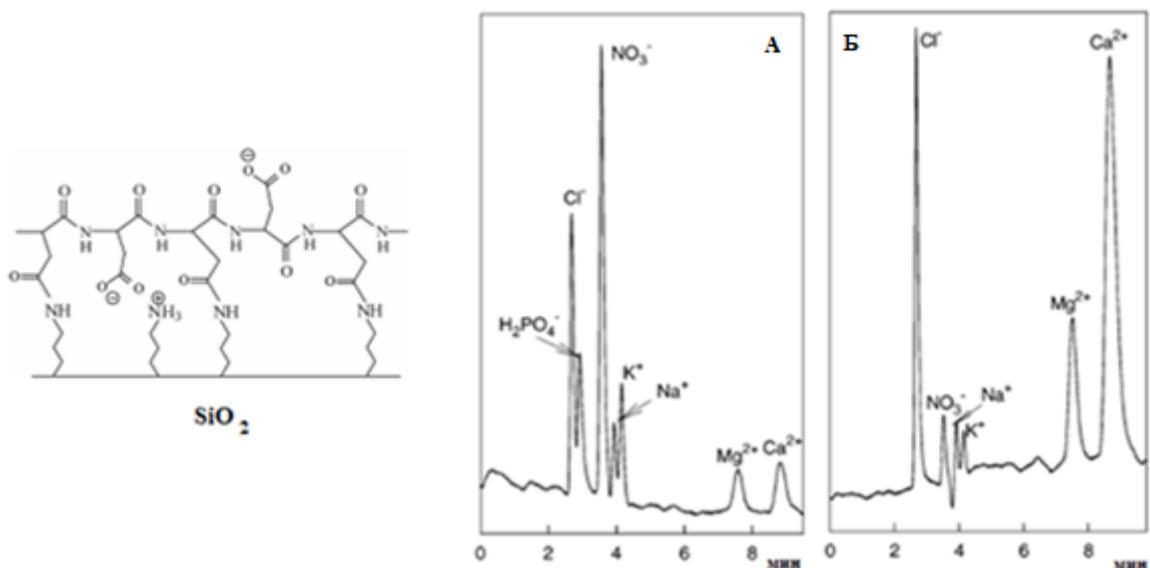


Рис. 11. Строение сорбента Polycat и хроматограммы модельной смеси катионов и анионов (А) и водопроводной воды (Б). Элюент: 0,3 мМ H_2SO_4 +0,2 мМ Li_2SO_4 , $F=1$ мл/мин. Кондуктометрическое детектирование. Размер колонки: 200×4,6 мм [48].

Одновременное разделение катионов и анионов на таком сорбенте реализуется в интервале рН подвижной фазы от 3,0 до 3,5.

Как было отмечено выше, модифицированный силикагель бифункционален, на его поверхности остаются свободные силанольные группы, которые могут оказывать мешающее влияние на удерживание разделяемых веществ. Для уменьшения этого влияния ионообменный слой удаляют от поверхности, закрепляя его через спейсер. В работе [49] описан новый сорбент для хроматографии гидрофильного разделения (НПЛС), который получен при ковалентном модифицировании силикагеля в так называемом Клик-процессе (рис. 12).

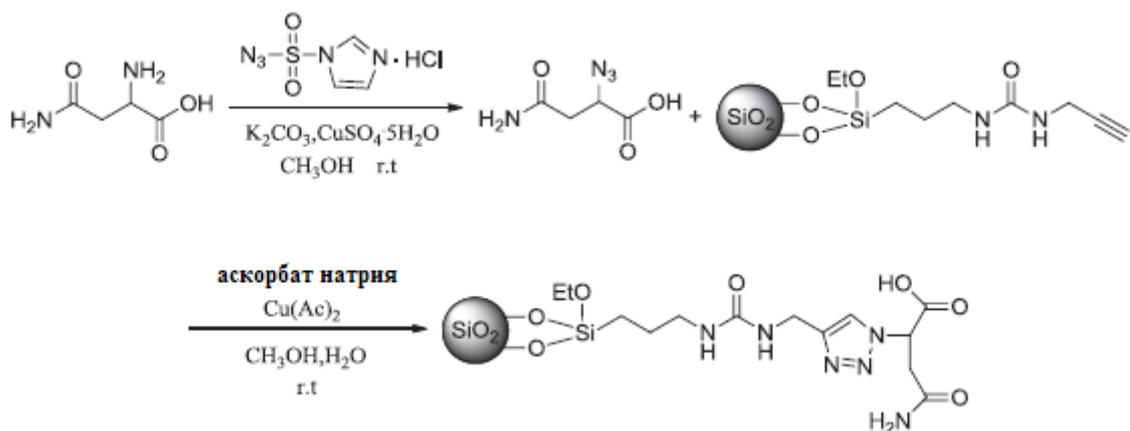


Рис. 12. Схема синтеза пространственно удаленного функционального слоя в Клик-процессе.

При взаимодействии силикагеля, предварительно обработанного изоцианатопропилтриэтоксисиланом, с имидазол-1-сульфонилазид гидрохлоридом получили ковалентно-модифицированный силикагель с удаленной от поверхности ядра матрицы 1,2,3-триазольной группой, которая может выступать в качестве ионообменного центра. При использовании 5 мМ раствора сульфата натрия в качестве элюента на таком сорбенте возможно разделение до пяти неорганических анионов менее чем за 4 минуты (рис. 13).

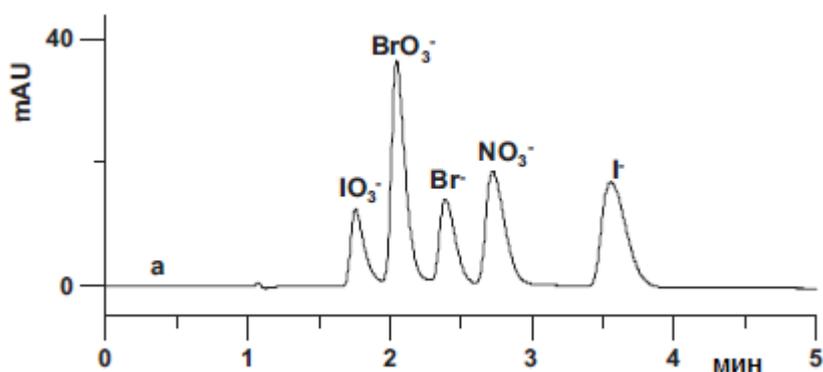


Рис. 13. Хроматограмма смеси неорганических анионов на силикагелевой матрице, с пространственно удаленной триазольной группой. Элюент: 5 мМ Na_2SO_4 + 0,5 мМ H_2SO_4 , $F=1$ мл/мин. УФ детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: $100 \times 4,6$ мм [49].

Подводя итог, отметим, что ковалентная химическая прививка функциональных групп на силикагель – эффективный и надежный способ

получения стабильных при эксплуатации анионообменников. Хотя зачастую возможность варьирования строения функциональных групп ограничена из-за стерических факторов, а также протекающих побочных реакций. Кроме того, стоит отметить, что из-за объемно-пористой структуры ковалентная прививка функциональных групп происходит как на поверхности ядра матрицы, так и внутри пор (т.е. в объеме частицы сорбента), что затрудняет получение анионообменников с более высокой эффективностью, чем пелликулярные.

1.1.3.2. Силикагель, модифицированный ион-парными реагентами

Закрепление функциональных групп может происходить и без образования ковалентной химической связи между частицами сорбента и модификатором, например, за счет электростатического, диполь-дипольного, гидрофобного и других взаимодействий.

Нековалентное модифицирование гидрофобных или гидрофобизованных матриц проводят как в динамических, так и в статических условиях. В случае динамического модифицирования раствор реагента-модификатора пропускают через колонку заполненную матрицей до момента установления равновесия, о достижении которого судят по неизменности времен удерживания ионов. Впервые такой метод был представлен Хансеном в 1981 году [50] для получения сорбентов для обращенно-фазовой хроматографии. Эта методика позволила авторам получить колонки, которые по воспроизводимости результатов и селективности превосходили сорбенты с химически закрепленной обращенной фазой. В литературе встречается большое число публикаций, посвященных неподвижным фазам, динамически модифицированным поверхностно-активными веществами (ПАВ) [51,52,53] или красителями [54], фиксация функциональных групп которых происходит за счет гидрофобных взаимодействий.

Хотя подобный способ модифицирования прост и удобен в реализации, колонки полученные таким путем часто обладают невысокой эффективностью (до 10000 тг/м) [55,56]. В работе [57] получен анионообменник на основе коммерчески доступной матрицы Synergi Max-PR динамически и последовательно модифицированной неионогенным и катионным ПАВ (дидодецилдиметиламмоний бромидом, цетилпиридиний хлоридом), что приводит к значительному повышению

эффективности на таких типах сорбентах. При использовании в качестве элюента 2 мМ раствора перхлората натрия возможно разделение одиннадцати анионов со средней эффективностью 86 000 тт/м и фактором симметрии 1,09 (рис. 14).

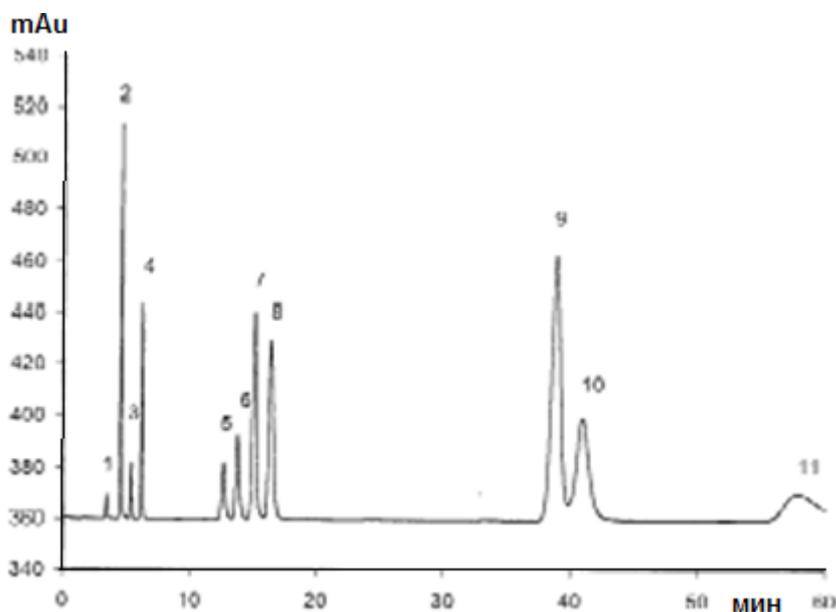


Рис. 14. Хроматограмма смеси анионов на колонке Synergi Max-PR, динамически модифицированной ПАВ. 1 – ацетат, 2 – нитрит, 3 – бромид, 4 – нитрат, 5 – оксалат, 6 – иодид, 7 – 4-гидроксибензоат, 8 – хромат, 9 – роданид, 10 – фталат, 11 – бензоат. Элюент: 2 мМ NaClO₄, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 150×4,6 [57].

Часто динамический вариант модифицирования используется при функционализации так называемых монолитных колонок. Силикагелевые монолиты можно обрабатывать ПАВ, пропуская их через монолитную колонку, для создания ионообменных групп [58].

В качестве модификаторов сорбента на основе силикагеля с привитыми алкильными радикалами для получения анионообменников использовали четвертичные аммониевые основания: соли тетраметил-, тетрабутил-, гексадецилтриметил-, цетилтриметил-, тридецилметил-, цетилпиридин аммония [59,60]. В работе [61] в качестве модификаторов использовали бромиды тетрабутиламмония (ТБА), додецилтриметиламмония (ДТМА) и цетилтриметиламмония (ЦТМА). Полученные сорбенты характеризуются эффективностью по неорганическим анионам до 10000 тт/м. Другой важной характеристикой подобных сорбентов является их стабильность, определяемая

прочностью связывания модификатора с матрицей и которую оценивали по зависимостям времени удерживания сульфат-иона от времени промывки колонки раствором элюента. Стабильность покрытия возрастает с увеличением длины алкильного радикала и гидрофобности матрицы сорбента. Так в случае с ТБА емкость сорбента снизилась практически до нуля, а для анионообменников, модифицированных ДТМА и ЦТМА, практически не менялась в процессе эксплуатации.

Однако в целом стоит отметить, что на динамически модифицированных колонках возникают проблемы с воспроизводимостью времен удерживания [62]. Чтобы их избежать в подвижную фазу приходится добавлять модификатор, либо периодически промывать колонку раствором модификатора. В статических условиях получения анионообменников модификатор добавляют к суспензии сорбента в подходящем растворе непосредственно перед набивкой колонки. Разница в этих подходах к модифицированию заключается в том, что в динамических условиях происходит менее однородное покрытие матрицы, что приводит к размыванию пиков и снижению эффективности по сравнению с колонкой, модифицированной в статических условиях [63].

Селективность нековалентно-модифицированных анионообменников зависит от природы реагента-модификатора, а также от длины углеводородных радикалов гидрофобизированной матрицы [64]. Эти свойства лежат в основе преимущества нековалентно-модифицированных сорбентов перед ионообменниками с химически привитыми функциональными группами, - благодаря простому изменению условий модифицирования, природы модификатора и матрицы существуют широкие возможности по варьированию характеристик сорбентов. Однако у анионообменников поверхностно-модифицированных ион-парными реагентами есть целый ряд недостатков, которые заключаются в повышении обратного давления колонки, снижении времен удерживания в процессе эксплуатации, а также объемно-пористая структура матрицы, не позволяющая достигать максимальных значений эффективности.

Кроме того, для анионообменников на основе силикагеля, модифицированного за счет гидрофобных взаимодействий или ковалентного

закрепления функциональной группы, одним из главных недостатков является узкий эксплуатационный диапазон рН (2-8). При значении рН подвижной фазы ниже 2 гидролиз силоксановых групп поверхности силикагелевой матрицы становится значимым, что приводит к непрерывному «смыванию» функциональных групп и потере ионообменной емкости сорбента. Также при значениях рН подвижной фазы больше 8 возможно растворение силикагеля [65], что приводит к проседанию частиц сорбента, образованию пустоты в начальной зоне колонки, падению эффективности.

В литературе описано несколько разных путей повышения устойчивости силикагеля к высоким значениям рН. Так, при использовании подвижных фаз с большим содержанием органического растворителя (например, ацетонитрила) растворение силикагеля идет достаточно медленно, с приемлемой для хроматографических целей скоростью [66]. При нанесении на поверхность силикагеля покрытия из неорганических оксидов, таких как оксиды титана и циркония, получают сорбенты, сочетающие хроматографические свойства кремнезема и стабильность неорганических материалов [67]. Одним из наиболее простых способов для расширения рабочего эксплуатационного диапазона ионообменника на основе силикагеля может стать инкапсулирование матрицы полимером [68].

1.1.3.3. Силикагель, поверхностно-модифицированный полимерами (инкапсулированный)

На сорбентах поверхностно-модифицированных слоем полимера быстро устанавливается равновесие, поскольку диффузия в тонкую пленку занимает мало времени. В результате возрастает эффективность и экспрессность разделения анионов [10]. Кроме того, изменение структуры полимера (а, соответственно, анионообменного слоя) позволяет варьировать селективность в широких пределах. Необходимое количество анионообменных центров задается структурой полимера-модификатора, а ограничения, связанные со стерическими затруднениями при силанизации поверхности матрицы галогенсиланами с большими размерами молекул, отсутствуют. Следует отметить также, что сорбенты, поверхностно-

модифицированные полимера, обладают очень низкой ионообменной емкостью, что может быть полезным при использовании кондуктометрического детектора.

1.1.3.3.1. Закрепление полимера за счет образования полиэлектролитного комплекса

Полиэлектролитные анионообменники (ПЭА) образуются за счет электростатических взаимодействий положительно заряженных атомов азота в молекуле полимера-модификатора и отрицательно заряженных групп на поверхности силикагеля (образование полиэлектролитного комплекса). Анионообменные свойства ПЭА обеспечиваются нескомпенсированными положительными зарядами полимера (рис. 15).

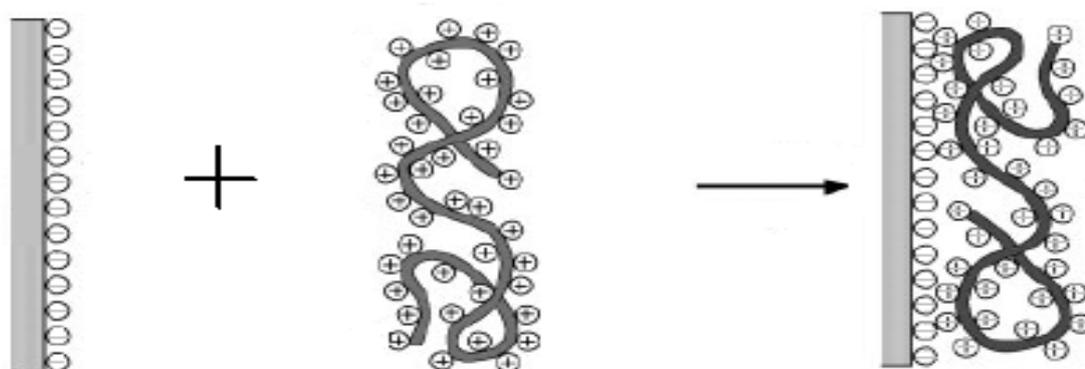
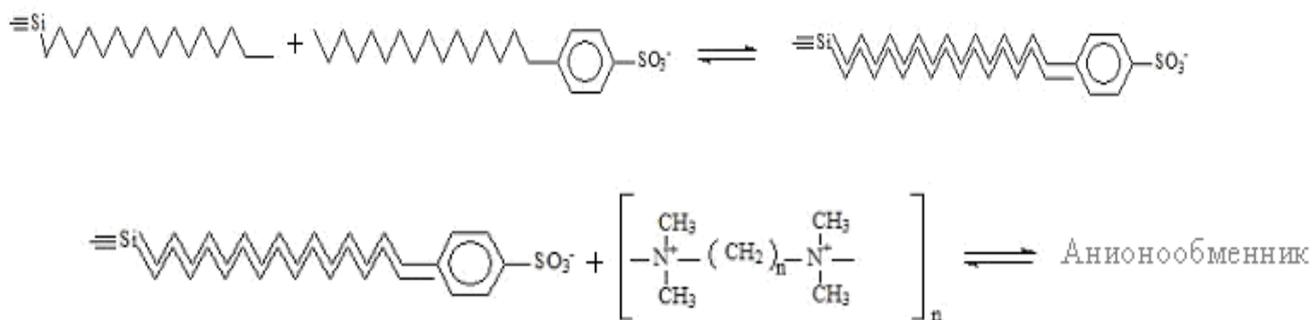


Рис. 15. Схема образования полиэлектролитного слоя.

Отрицательно заряженные функциональные группы, расположенные на поверхности силикагеля препятствуют проникновению разделяемых анионов вглубь матрицы, тем самым ускоряя массоперенос при ионном обмене и способствуя высокой эффективности такого типа сорбентов.

В литературе описано два способа синтеза ПЭА (рис. 16):

а)



б)

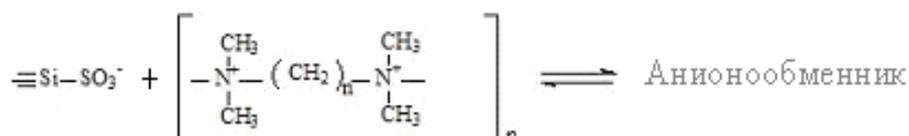


Рис. 16. Способы синтеза ПЭА: а) послойное модифицирование несulfированного силикагеля, б) прямое модифицирование sulfированного силикагеля.

Первый способ включает последовательные стадии послойного модифицирования обращенно-фазовых силикагелей водными растворами анионных ПАВ и полиоснований. Так, первые ПЭА были синтезированы на основе силикагеля Silasorb-C₈ последовательно модифицированного ДБСК и катионными полимерами [55,69,70]. На первом этапе происходит модифицирование гидрофобного силикагеля раствором ПАВ, после которого на поверхности сорбента образуется слой отрицательно заряженных сульфогрупп, благодаря сильному гидрофобному взаимодействию углеводородных цепей обращенной фазы и гидрофобной части молекул ПАВ. Полученный ионообменник можно использовать для ионохроматографического определения катионов, а можно обработать водорастворимым полимером, содержащим положительно заряженные атомы азота, получив анионообменник.

Более стабильные сорбенты получают по второму способу, предполагающему использование матрицы с химически привитыми сульфогруппами. В результате отпадает необходимость использования ПАВ,

поскольку такие материалы можно непосредственно модифицировать водными растворами полимеров (рис. 16, б).

На кафедре аналитической химии МГУ им. М.В.Ломоносова проведены исследования по получению ПЭА при модифицировании силикагелевых матриц алифатическими ионенами, полимерами содержащими четвертичный атом азота в основной цепи. Показано в частности [71], что синтез ПЭА на основе Silasorb S и ионена-3,6 при повышенной температуре (80°C) позволяет получать сорбенты с максимальной эффективностью (около 15000 тт/м) (рис. 17).

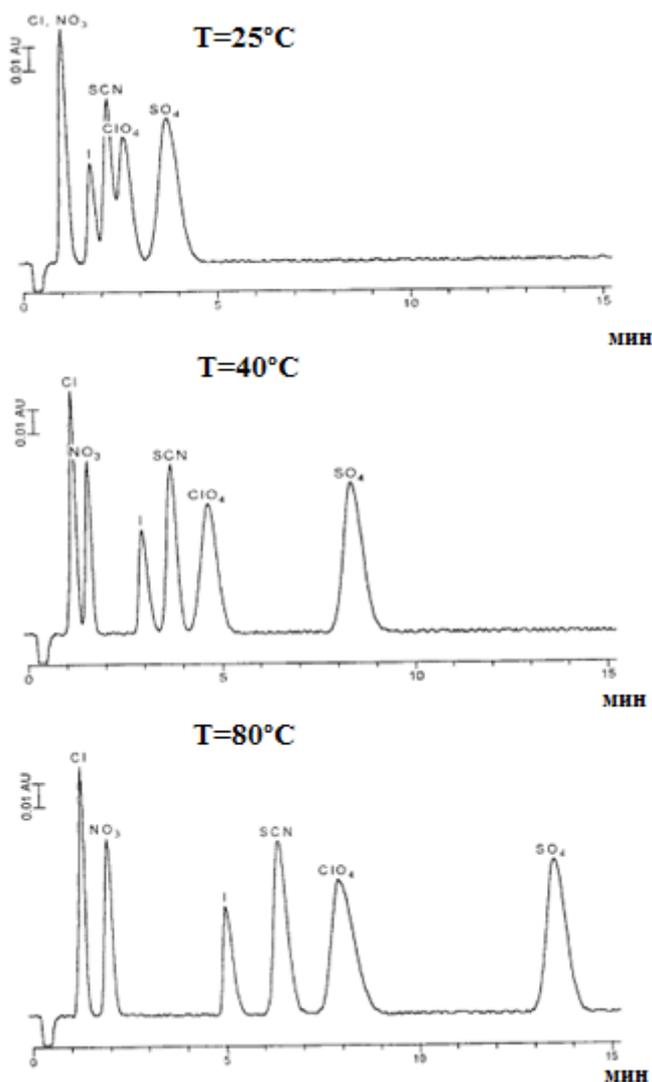


Рис.17. Хроматограммы смесей неорганических анионов на ПЭА на основе Silasorb S, модифицированного ионеном-3,6, полученных при разных температурах. Элюент: 0,3 мМ ГФК с pH 6,8, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 50×3 мм [71].

Рост эффективности и емкости анионообменника при повышенной температуре синтеза авторы связывают с тем, что молекулы ионена в данных условиях становятся более гибкими и могут принимать гораздо большее число конформаций, чем при комнатной температуре. Это позволяет молекулам ионена прочнее и в большем количестве закрепиться на поверхности сульфокатионообменника, а также увеличивает число доступных центров ионного обмена. После охлаждения структура сорбента сохраняется, то есть сохраняется эффективность и емкость.

Селективность и эффективность ПЭА во многом зависят от структуры полимера-модификатора. Таким образом, варьируя ее можно при довольно простой методике синтеза получать анионообменники с уникальной селективностью к неорганическим и органическим анионам [72,73].

1.1.3.3.2. Анионообменники с адсорбированным и дополнительно сшитым полимерным слоем

Алперт и Ренье [68] предложили анионообменник, полученный в результате адсорбции полиэтиленimina (ПЭИ) на пористом силикагеле, для разделения белковых молекул. Полимерный слой, закрепленный таким способом на поверхности ядра матрицы, можно стабилизировать за счет последующей его сшивки реагентами различной природы (алкилбромидами, эпоксидными соединениями, нитроспиртами) в органическом растворителе. Показано, что подобная схема модифицирования хорошо воспроизводима и позволяет получать сорбенты с высокой емкостью (до 2,7 ммоль/г). Отмечается, что данный тип поверхностно-модифицированных силикагелей обладает рядом преимуществ перед неподвижными фазами с ковалентным закреплением функциональных групп. Во-первых, возможно получение анионообменников с более высокой плотностью распределения функциональных групп (в зависимости от структуры полимера), а, во-вторых, стабильность покрытия не зависит от стабильности связи матрица-полимер, что позволяет сохранять емкость и селективность в процессе эксплуатации колонки.

Как отмечают авторы данной работы наиболее важное преимущество вышеописанного способа закрепления полимера заключается в том, что

получаемый слой – «саморасполагающийся». Поверхность силикагеля сорбирует тонкий слой полиамина из раствора (адсорбция прекращается, как только поверхность закрывается полимером), который затем воспроизводимо сшивается.

В работе [74] сорбенты с адсорбированным слоем ПЭИ получены на основе оксидов алюминия, марганца и диоксидов титана и циркония. В основе предложенного способа лежит способность аминополимеров, в частности ПЭИ, сорбироваться на поверхности матрицы за счет электростатических и диполь-дипольных взаимодействий. Для повышения стабильности адсорбированный слой ПЭИ подвергался сшивке 1,4-БДДГЭ. Выбор данного реагента обусловлен тем, что размеры его молекулы позволяют связывать слои адсорбированных молекул аминополимера, а также в результате реакции сшивки не повышается гидрофобность поверхности сорбента (рис. 18).

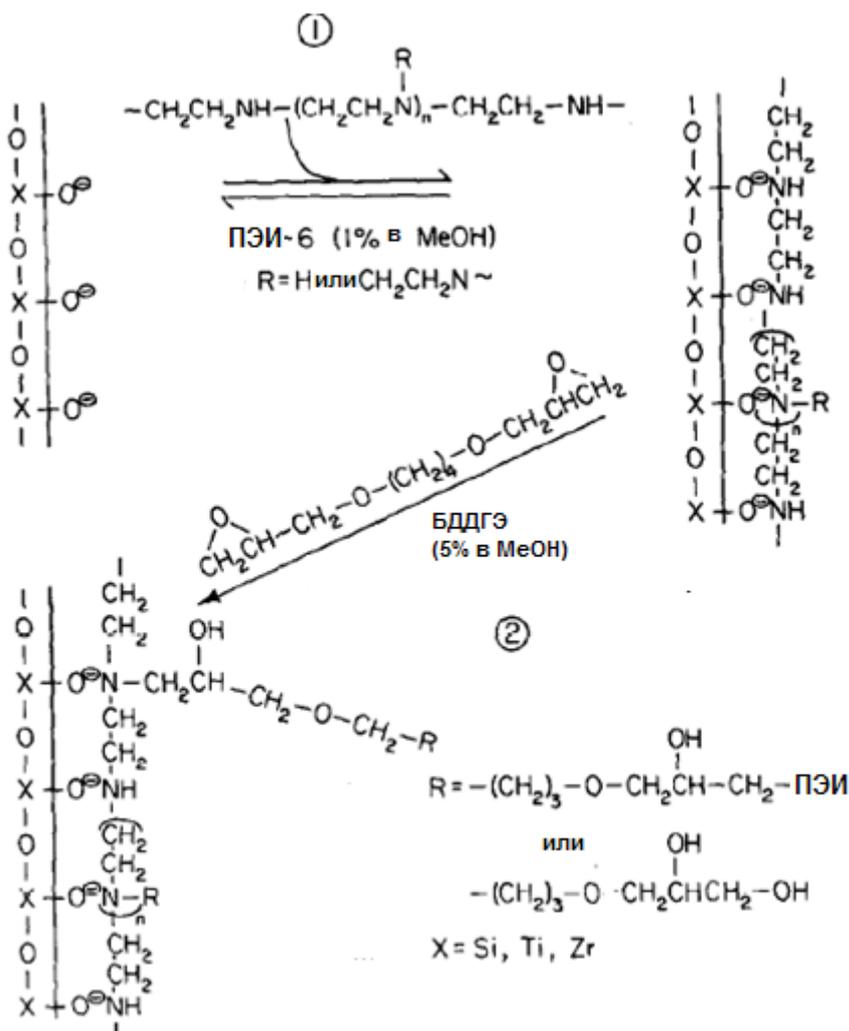


Рис. 18. Схема синтеза сорбента с адсорбированным и дополнительно сшитым слоем ПЭИ на основе оксидов титана, циркония и силикагеля.

Хотя подобные сорбенты предложены для разделения белков, нуклеотидов и других биомолекул, такой метод модифицирования представляется весьма перспективным для получения анионообменников, прежде всего из-за простоты синтеза и стабильности сшитого покрытия ПЭИ, вне зависимости от природы основы неподвижной фазы.

Аналогичный подход к синтезу сорбентов с закрепленным за счет адсорбции полимерным слоем описан в работе [75], в которой на силикагель и оксид алюминия иммобилизовали поли(2-гидрокси-3N-этилендиамин)бутадиен. Как отмечают авторы, полученные сорбенты сочетают в себе преимущества неорганических матриц (механическую устойчивость, отсутствие набухания в органических растворителях, оптимальную пористость для быстрого массопереноса (а, соответственно, высокую эффективность)) и устойчивость полимерного покрытия в более широком диапазоне pH. Подобная процедура закрепления полимера ранее уже была описана этими авторами [76]. Она включает в себя две стадии - адсорбцию полимера на матрице и последующую его сшивку *in situ*, которую можно проводить как при нагревании в присутствии инициаторов (дикумил- или дибензоилпероксида), так и при использовании γ -облучения. Показано, что варьируя толщину слоя поли(2-гидрокси-3N-этилендиамин)бутадиена, можно изменять емкость анионообменника. Однако отмечается, что при весовом содержании пре-полимера выше 40 % емкость растет непропорционально его количеству, что авторы связывают с увеличением толщины полимерного покрытия, которое ограничивает доступ молекул к порам матрицы. Полученная неподвижная фаза на основе силикагеля характеризуется снижением факторов удерживания органических соединений на 16 %, а эффективности сорбента на 14 % после пропускания 12000 объемов колонки фосфатного буфера с pH 2 в качестве элюента, что сопоставимо с результатами, полученными на неподвижных фазах, синтезированных посредством силанизации поверхности матрицы. Подобного рода сорбенты использовали в режиме обращенно-фазовой хроматографии, а также как анионообменники для разделения диссоциированных органических молекул. Кроме того, показано, что на сорбенте с матрицей оксид алюминия возможно

разделение хлорид-, нитрит-, бромид-, нитрат- и иодид-ионов за 10 минут при использовании в качестве элюента раствора ЭДТА с добавкой ацетонитрила.

Коллер [77] по аналогичному механизму закрепил на поверхности силикагеля поливинилпирролидон, получив сорбент со значительно более высокой гидролитической стабильностью, чем силикагель с закрепленным пирролидоном по реакции силанизации. В частности, при пропускании фосфатного буфера с pH 2 в качестве элюента в течение 240 часов факторы удерживания уменьшаются на 10 %, а эффективность и симметрия пиков не изменяются, тогда как на ковалентно-модифицированном силикагеле полная потеря емкости колонкой происходит в течение 12 часов непрерывной работы. Показано, что данный сорбент возможно использовать в режимах нормально- и обращенно-фазовой, эксклюзионной, гидрофобной хроматографии в основном для разделения различных биомолекул.

В целом, адсорбция полимерного покрытия на матрицу с последующей его сшивкой - выгодно отличаются простотой процедуры и значительно более низкой стоимостью используемых реагентов, по сравнению с реакцией силанизации. Кроме того, полимерное покрытие экранирует действие силанольных групп матрицы, минимизируя их мешающие адсорбционные взаимодействия с полярными молекулами [76].

1.1.3.3.3. Ковалентное закрепление анионообменного полимерного слоя

Сравнивая анионообменники с ковалентно-закрепленным и адсорбированным полимерным слоем можно отметить невысокую стабильность последнего, которая связана с изменением конформации полимера в процессе эксплуатации сорбента и его постепенным смыванием с поверхности из-за отсутствия химических связей между анионообменным слоем и поверхностью матрицы.

Этот факт хорошо иллюстрируют неподвижные фазы, модифицированные полиэтиленгликолями (ПЭГ), коммерчески доступные и широко распространенные в хроматографии [78,79,80]. Закрепление полимерного слоя на поверхности матрицы в таких анионообменниках может осуществляться как за счет образования химической связи [81], так и за счет адсорбции на гидрофобных матрицах (типа C₁₈, C₃₀) [82,83]. В последнем случае колонка находится в рабочем режиме до двух недель, после чего для регенерации ее промывают смесью ацетонитрил-вода и

повторно пропускают раствор ПЭГ через колонку. Тогда как для химически привитого ПЭГ срок эксплуатации составляет как минимум два месяца [81].

Существует, однако, проблема дороговизны подобного рода полимерных материалов-модификаторов. Поэтому авторы работы [84] предлагают для использования коммерчески более доступный ПЭГ (рис. 19).

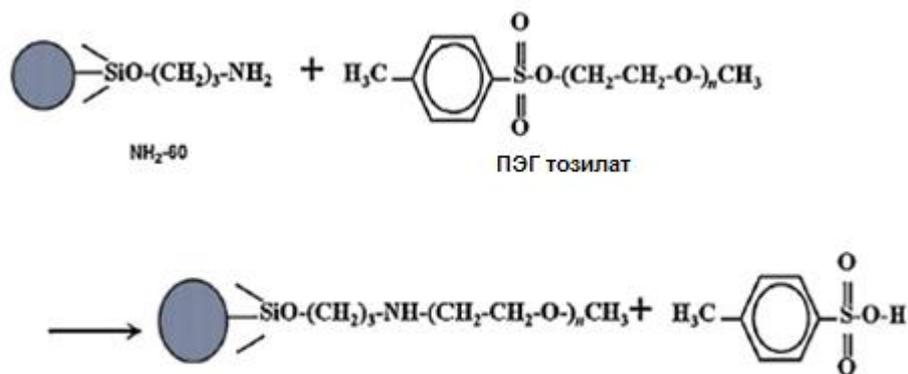


Рис. 19. Схема синтеза ковалентно-модифицированного сорбента на основе аминопропилсиликагеля, модифицированного ПЭГ-тозилатом.

Протекание реакции по предложенной схеме было подтверждено данными элементного анализа на углерод и водород, которые свидетельствуют о том, что порядка 11% аминогрупп аминопропилсиликагеля участвуют в реакции с ПЭГ. На данном сорбенте было реализовано разделение шести неорганических анионов (иодат-, бромат-, бромид-, нитрат-, иодид- и роданид-) при использовании в качестве элюента 10 мМ раствора хлорида натрия. Немодифицированный аминопропилсиликагель в данных условия не позволяет разделять эти анионы, хотя и содержит аминогруппы, - потенциальные центры ионного обмена.

Изучение ионохроматографического поведения неорганических анионов на подобных неподвижных фазах демонстрирует преобладание ионообменного механизма удерживания, хотя изначально полимерное покрытие не содержит ионообменных центров. Это кажущееся недоразумение объясняется тем, что катионы элюента, закрепляются между атомами кислорода цепей ПЭГ за счет ион-дипольных взаимодействий, и образуют положительно заряженные анионообменные центры. В свою очередь противоионы элюента конкурируют за эти центры с определяемыми анионами. Такой механизм обеспечивает

значительный рост удерживания и селективности по сравнению с немодифицированным силикагелем [85]. Однако вопрос повышения долгосрочной стабильности в процессе эксплуатации для подобного рода сорбентов является актуальным, как отмечают авторы работ, посвященных сорбентам, модифицированным ПЭГ [84].

Широко распространенным способом химического закрепления полимера на поверхности силикагеля является полимеризация *in situ*. Подобного рода методики хорошо отработаны в обращенно-фазовой хроматографии. В литературе описано большое количество различных способов проведения полимеризации мономеров с закрепленным на поверхности силикагеля инициатором - радикальная полимеризация с раскрытием кольца [86], переносом цепи [87], атома [88] и т.д. В некоторых работах авторам удавалось получить равномерно нанесенное полимерное покрытие, что позволяло получать сорбенты с эффективностью, не уступающей традиционным, используемым в обращенно-фазовой хроматографии (C₁₈) [89].

Одним из преимуществ использования спектрофотометрического детектирования, является его возможность определять неорганические анионы в обычной ВЭЖХ хроматографической системе, без использования довольно дорогих подавителей фонового сигнала и генераторов элюента. В работе [90] на поверхность немодифицированного силикагеля Lichrosorb 60 Si наносилось покрытие из полианилина по реакции полимеризации *in situ* (рис. 20). Как сообщается авторами, равномерность и толщина покрытия (несколько нм) адгезионно закрепленного слоя полианилина контролировалась условиями реакции полимеризации *in situ*. В режиме прямого УФ-детектирования при использовании в качестве элюентов растворов соляной и серной кислот изучено ионохроматографическое поведение неорганических анионов, - хлорида, бромида, иодида, нитрата, фосфата, роданида и сульфата. Отмечается, что в условиях использования сильноокислого элюента стабильность хроматографических свойств (полимерного покрытия) сохранялась на протяжении двух месяцев работы колонки, заполненной синтезированным анионообменником. По чувствительности и линейности диапазона определяемых концентраций полученный сорбент

сопоставим с анионообменниками, которые используются в ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала. Кроме того, отмечается доступность материалов и простота синтеза анионообменника, модифицированного полианилином.

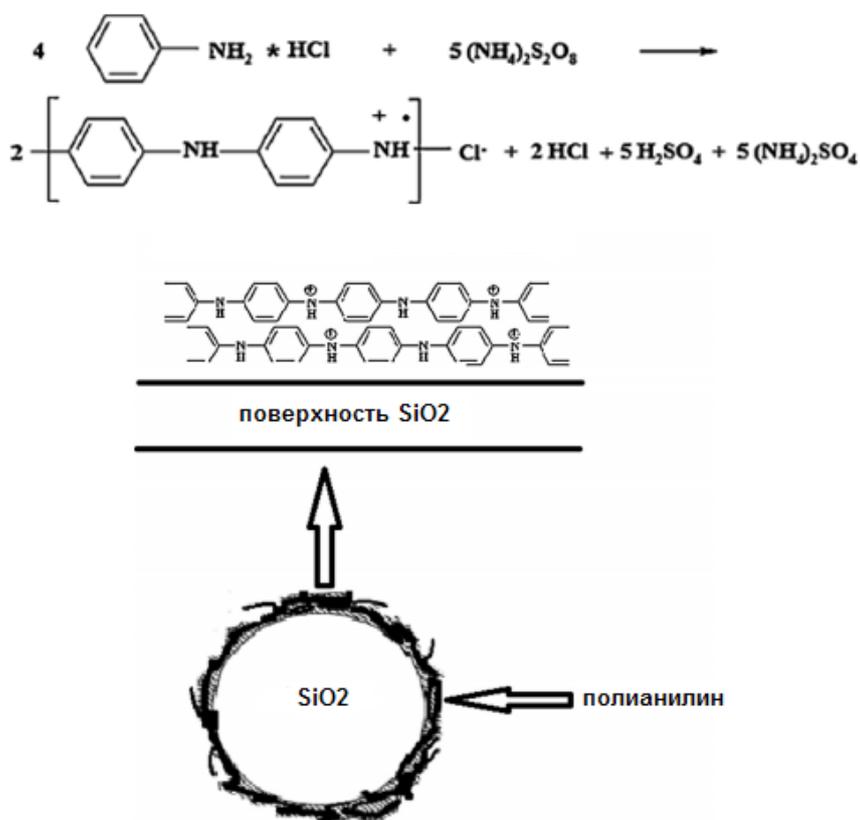


Рис. 20. Схема реакции полимеризации гидрохлорида анилина и строения сорбента, модифицированного полианилином.

Благодаря возможности использовать детектирование без подавления фонового сигнала, особый интерес в последнее время представляет модифицирование силикагеля, предварительно обработанного глицидилтриэтоксисиланом, аминополимерами для получения высокоэффективных и селективных анионообменников.

Так, в работе [91] описан сорбент на основе силикагеля, ковалентно-модифицированного полимерным амином, структура которого авторами не раскрывается. Такой анионообменник позволяет разделить семь неорганических анионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, фосфат, сульфат) при использовании фталевой кислоты с рН 7 в качестве элюента. Кроме того, эффективность такого сорбента составила около 20000 тт/м и в течение трех

месяцев эксплуатации она уменьшилась лишь на 15%, что свидетельствует о том, что такие сорбенты обладают более высокой стабильностью, чем их полиэлектролитные аналоги [92].

Полимерный слой на поверхности силикагеля также может быть получен поликонденсацией диэпоксида с амином. Первым этапом является обработка силикагеля аминопропилтриэтоксисиланом для получения аминогрупп на поверхности, на которые затем последовательно ковалентно закрепляют анионообменные слои. В качестве диэпоксида чаще всего используют 1,4-БДДГЭ, а в качестве амина – метиламин [93,94]. Чередование стадий алкилирования диглицидиловым эфиром и аминирования амином приводит к образованию разветвленного полимерного слоя на поверхности (дендримера). Такие сорбенты имеют в структуре четвертичные аммониевые группы, которые и ответственны за их ионообменные свойства. Кроме того, вследствие неполного протекания реакций из-за стерических препятствий в структуре дендримера могут присутствовать третичные и вторичные аминогруппы, которые могут также участвовать в процессе ионного обмена при низких значениях pH.

Процесс поликонденсации на поверхности можно проводить несколько раз с образованием последовательных слоев, что приводит к увеличению количества четвертичных ионообменных групп и росту емкости. Одновременное повышение эффективности в этом случае связано с тем, что разделяемые анионы не могут проникать вглубь разветвленных полимерных слоев стационарной фазы (рис. 21).

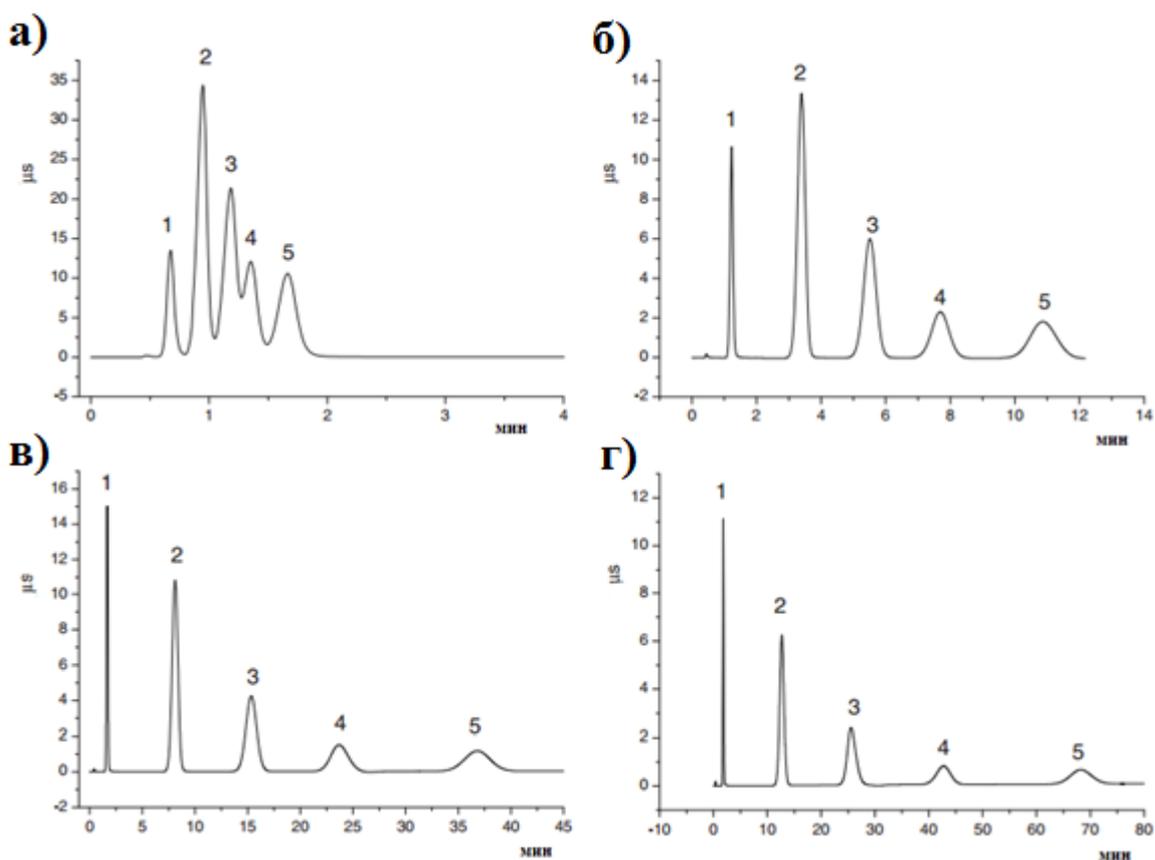


Рис. 21. Хроматограммы смесей неорганических анионов на сорбенте на основе 1,4-ди(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)фенола с различным количеством нарощенных слоев. А – 3 слоя, Б – 7, В – 11, Г – 15. Анионы: 1 - фторид, 2 – хлорид, 3 – нитрит, 4 – бромид, 5 – нитрат. Элюент: 5 мМ NaOH, F=1,2 мл/мин. Кондуктометрический детектирование. Размер колонки: 150×2,1 мм [93].

В работе [95] был исследован сорбент на основе силикагеля с ионообменным дендримерным слоем, аналогичным описанному в работах [93,94] (рис. 22).

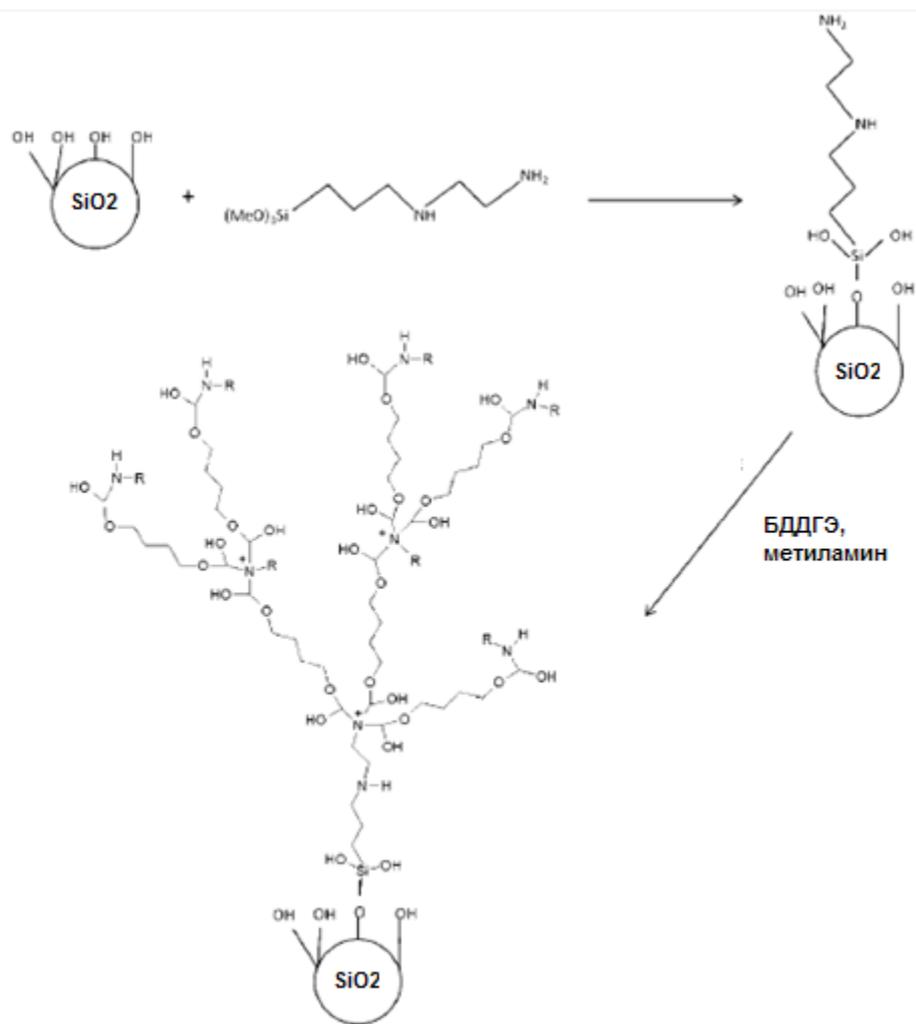


Рис. 22. Схема синтеза сорбента на основе силикагеля, покрытого полимерным ионообменным слоем, образованным поликонденсацией мономерного амина с диэпоксидом в два цикла.

На данном сорбенте после наращивания 3-х ионообменных слоев удалось провести разделение девяти неорганических анионов (фторид-, хлорид-, нитрит-, бромид-, нитрат-, иодид-, фосфат-, сульфат-, перхлорат-) с эффективностью до 38500 тт/м (для сульфата) (рис. 23). Разделяющая способность синтезированного анионообменника не уступает сорбенту с аналогичным функциональным слоем, закрепленным на полимерной матрице, но превосходит по эффективности (более чем в 3 раза) и экспрессности анализа. Также отмечается, что для удовлетворительного разделения исследуемой смеси анионов на силикагеле требуется наращивание лишь трех слоев полимерного покрытия, тогда как для полимерной матрицы необходимо провести как минимум семь циклов

поликонденсации, что значительно усложняет синтез анионообменника и увеличивает время его проведения.

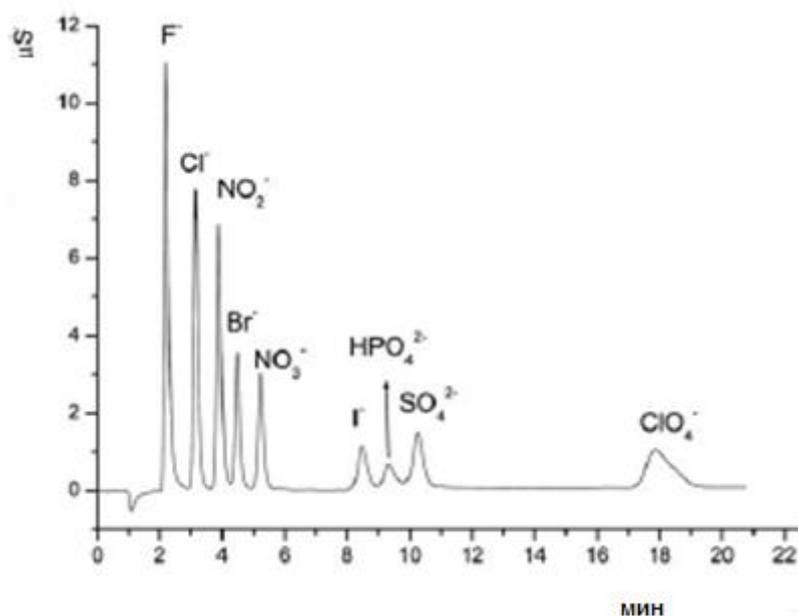


Рис. 23. Хроматограмма смеси анионов на дендримерном сорбенте на основе силикагеля. Элюент: 10мМ КНСО₃, F=0,5 мл/мин. Кондуктометрическое детектирование. Размер колонки: 150×2,1 мм [95].

Кроме того, показано, что сорбент стабилен при использовании элюента с рН 9. Это свойство сорбента является довольно важным, поскольку позволяет использовать бикарбонат в качестве элюента при кондуктометрическом варианте детектирования [96].

В работе [97] авторами проводилось сравнение дендримерных сорбентов на основе силикагелевой и полимерной матрицы с точки зрения возможности разделения 5-монофосфат нуклеотидов. Оба сорбента имели одинаковую структуру ионообменного слоя, образованного в результате поликонденсации 1,4-БДДГЭ и метиламина. Было показано, что дендримерные анионообменники на основе силикагеля характеризуются более высокой эффективностью по сравнению с аналогами на основе полимерной матрицы 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, которые можно использовать в нескольких хроматографических режимах и проводить разделение веществ различной

природы. Например, в работе [98] авторы использовали 1,4-БДДГЭ и анилин для получения дендримерного сорбента на основе силикагеля (рис. 24).

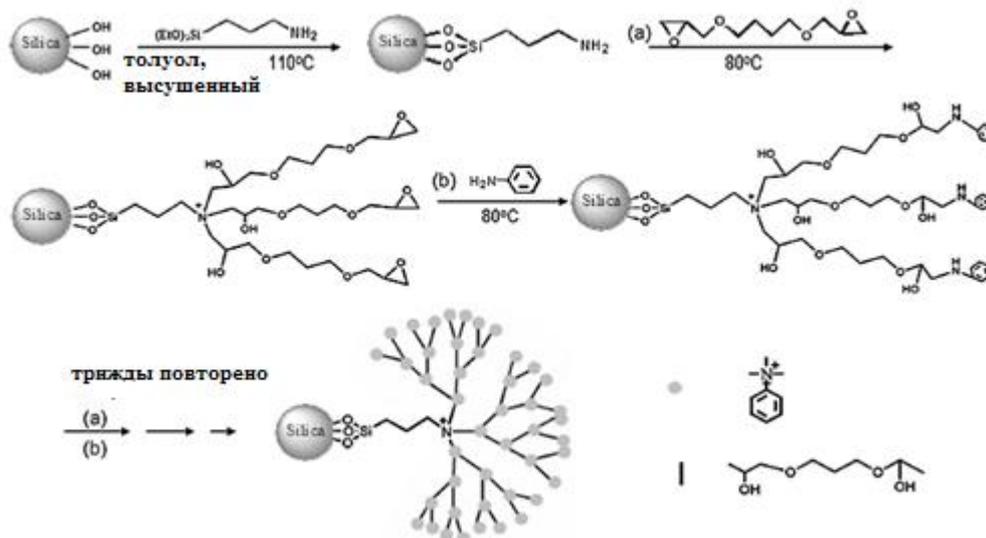


Рис. 24. Схема синтеза дендримерного сорбента на основе силикагеля.

Использование полученного сорбента возможно в двух режимах: 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.

Итак, можно отметить, что анионообменники на основе силикагеля по сравнению с полимерными матрицами обладают более высокой механической прочностью, эффективностью, не набухают в органических растворителях, у них отсутствуют неионообменные взаимодействия между поляризуемыми ионами и матрицей, а также они коммерчески более доступны. Недостатками силикагеля являются возможность его применения в основном в одноклоночном варианте ИХ и низкая химическая стабильность в щелочных и сильноокислых растворах. Модифицирование силикагеля полимерами позволяет расширить диапазон рН, в котором он стабилен по сравнению с силикагелем с химически привитыми функциональными группами. Кроме того, инкапсулирование силикагелевых матриц полимерами дает ряд других преимуществ: высокую скорость ионного

обмена (эффективность), экранирование силанольных групп поверхности, возможность варьировать в широких пределах селективность анионообменника за счет изменения структуры закрепляемой функциональной группы, простоту и воспроизводимость синтеза.

1.2. Особенности упаковки анионообменников в колонки

Практика создания хроматографических колонок показывает, что их характеристики (в особенности эффективность) определяются не только свойствами сорбента (типом матрицы, структурой полимера-модификатора и способом его закрепления), но и качеством упаковки его в колонку. Таким образом, оптимизация условий заполнения сорбента в колонку становится важным этапом процесса ее создания.

Первоначально крупнодисперсные частицы (размером порядка 100 мкм) заполнялись в колонки «сухим способом» при использовании вибрационной техники [99]. Однако, при заполнении более мелких частиц таким способом происходит их агрегация, поэтому в начале 70-х годов прошлого века поиски иных подходов к упаковке колонок привели к активному развитию суспензионного способа заполнения, который в основном и используется до сих пор. Для реализации этого подхода необходимо получение устойчивой суспензии сорбента, после чего при высоком давлении ее пропускают через колонку, заполненную подвижной фазой (рис. 25) [100].

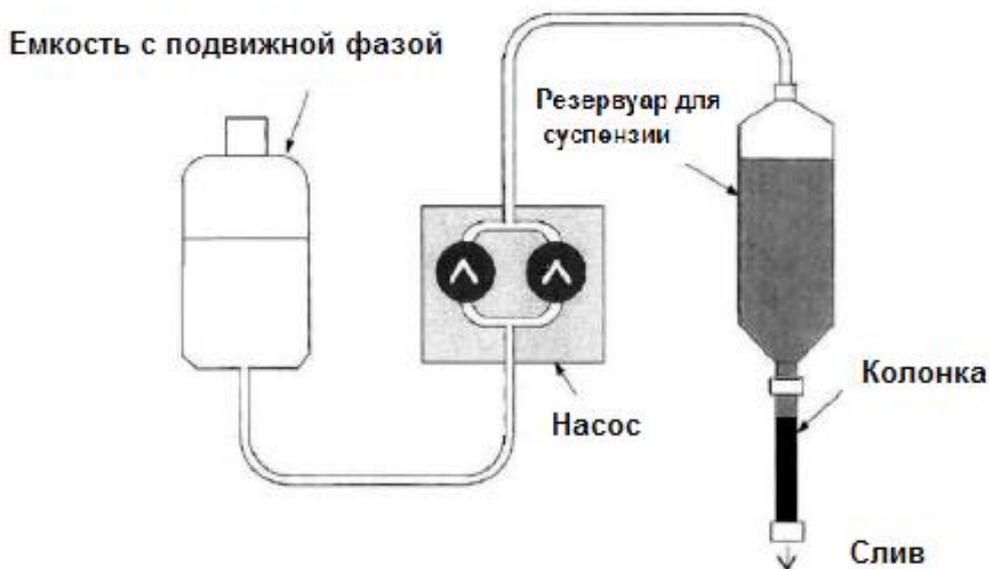


Рис. 25. Схема заполнения хроматографических колонок суспензионным способом.

В качестве жидкости для суспензии использовали растворители с различной вязкостью. Для 10 мкм частиц силикагеля с узкой кривой распределения по размерам оптимальными оказались низковязкостные суспензии на основе дихлорметана, тетрагидрофурана и т.п. Однако, стабильная суспензия – это еще не гарантия получения хорошо упакованной колонки. Существует целый ряд факторов, которые требуется учитывать, при заполнении сорбента в колонку – размер частиц, их дисперсность, шероховатость внутренней поверхности колонки, конструкция устройства для заполнения, направление заполнения (сверху вниз или снизу вверх), давление при заполнении, режим подачи подвижной фазы при заполнении (постоянный поток или постоянное давление), температура и т.д.

Авторы обзора по упаковке сорбентов [101] обобщают рекомендации к условиям, которые позволяют рассчитывать на получение колонок с оптимальными хроматографическими свойствами: сферическая форма частиц и узкое распределение по размерам, конструкция набивочного устройства должна обеспечивать одинаковый диаметр переходника между резервуаром для суспензии и колонкой и заполняемой колонкой, объем резервуара для суспензии должен быть достаточен для получения 7-15 % суспензии по массе, внутренние стенки хроматографической колонки должны иметь зеркальную поверхность, тонкие и однородные входные и выходные фильтры у колонки, давление при упаковке в

2-3 раза выше, чем ожидаемое рабочее обратное давление, жидкость для суспензии с низкой вязкостью и энергетически совместимая с поверхностью матрицы.

Изучением влияния коллоидного состояния и реологических свойств суспензии частиц сорбента при упаковке на эффективность колонки занимались в работе [102], в которой авторы проводили исследование с использованием 4,4 мкм полимерной матрицы. Было показано, что простые исследования (с помощью методов оптической микроскопии, оценка высоты зоны осаждения, скорости осаждения) позволяют выбрать раствор для получения стабильной суспензии и, соответственно, оптимальных условий упаковки. Кроме того, отмечено, что получению хорошей упаковки, как и в случае с силикагелевыми матрицами, мешает агломерация частиц суспензии. При выборе состава раствора для суспензии необходимо учитывать концентрацию и заряд противоиона. Исследования показывают, что для получения более высокой плотности упаковки необходима более низкая скорость подачи фазы при заполнении колонки. Кроме того упаковка сульфированных частиц этилвинилбензол-дивинилбензола модифицированных четвертичными аммониевыми группами при температура 50°C дает выигрыш в эффективности, нежели упаковка при комнатной температуре.

Однако, закономерности, которые могут быть использованы для выбора условий получения оптимальной упаковки (давление, температура, раствор для суспензии и т.д.), не всегда понятны. Верцелле с коллегами [103] изучали зависимость эффективности от размера и формы частиц. Авторы подчеркивают, что оптимальные условия набивки, положим, для частиц с размером 10 мкм, вовсе не обязательно окажутся оптимальными для частиц с меньшим размером. Все это не опровергает теоретические ожидания по поводу увеличения эффективности в связи с уменьшением размера частиц, но лишь свидетельствует об особенностях методики упаковки в колонку для каждого конкретного материала. Поэтому в случае нового сорбента необходимо решать трудную многофакторную задачу, либо опираться на условия подобранные для сорбентов похожей природы и структуры.

Важно отметить, что качество упаковки сорбентов оказывает влияние как на хроматографические свойства, так и на стабильность в процессе эксплуатации. При плохой упаковке сорбента в колонку в процессе работы могут образовываться

локальные уплотнения или полости, что может приводить к увеличению мертвого объема, а также очень часто к необратимому резкому росту обратного давления и уменьшению эффективности [104]. Как показывает эксперимент, начальные значения эффективности, асимметрии хроматографической колонки не могут быть критериями для оценки долгосрочных характеристик. Авторы данной работы указывают, что при падении эффективности на 50 %, либо разрешения на 25% от начальных значений, - колонка требует замены.

Таким образом, лишь при наиболее оптимальных условиях заполнения сорбента в колонку, основным фактором, влияющим на стабильность в процессе эксплуатации, становится химическая устойчивость неподвижной фазы, полимерного покрытия, а также тип и стабильность связи полимер-матрица.

1.3. Стабильность в процессе эксплуатации поверхностно-модифицированных сорбентов

Повышение стабильности в процессе эксплуатации ПЭА (постоянство времен удерживания определяемых анионов, эффективности, селективности разделения, а также обратного давления колонки) - одна из главных целей исследования такого типа сорбентов на данном этапе развития ИХ. Решение этой проблемы осложняется тем, что единого мнения о причинах низкой стабильности сорбентов не существует.

В работе [105] авторы предполагают, что снижение времен удерживания в процессе эксплуатации ПЭА может быть связано с десорбцией поликатиона-модификатора с поверхности матрицы. В другой работе [106] методом пиролизной хроматографии определяли общее количество азота в составе ПЭА через 0,2 и через 15 литров пропущенного элюента. Согласно приведенным данным количество азота в составе сорбентов остается постоянным, что, как считают авторы, свидетельствует об отсутствии заметной десорбции полимера-модификатора с поверхности матрицы. Причину снижения емкости связывают с дополнительным взаимодействием полимерного слоя с матрицей. Авторы также полагают, что потеря эффективности и селективности ПЭА (рис. 26) связана с микробной контаминацией и сорбцией тяжелых металлов, поэтому рекомендуют

использование предколонок или добавки в подвижную фазу 5-10% ацетонитрила или метанола, а для приготовления элюента - деионизованную воду.

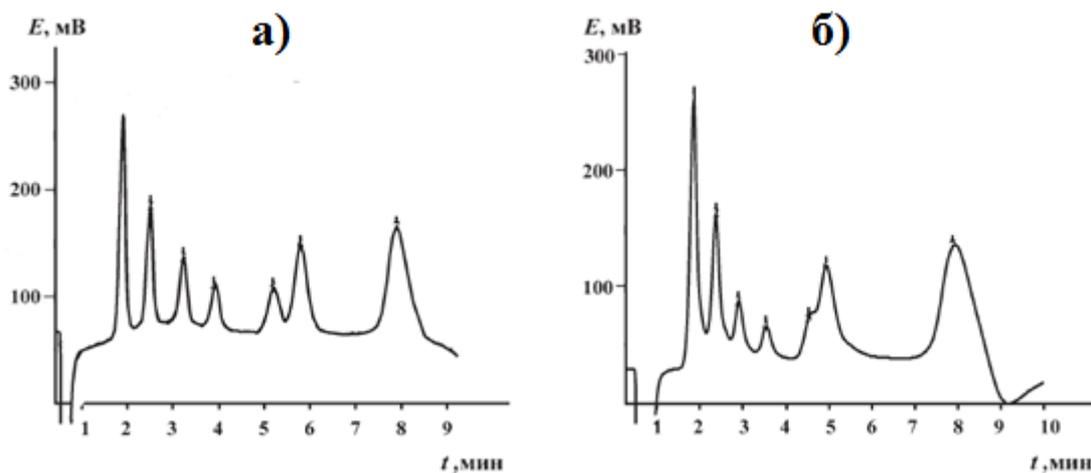


Рис. 26. Хроматограммы смеси неорганических анионов на ПЭА, модифицированным ионеном-3,6: а – новая колонка, б – через 5 месяцев работы. Матрица: Nucleosil 100-10SA. Элюент: 0,4 мМ ГФК с рН 7, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×4,0 мм [106].

В других работах [72,92,107] снижение времен удерживания анионов связывается с изменением конформации поликатиона в процессе эксплуатации, что приводит к потере анионообменной емкости сорбента. В качестве примера на рис. 27 представлены хроматограммы смесей неорганических анионов на свежеприготовленной колонке с анионообменником на основе сульфированной ПС-ДВБ матрицы, модифицированной диметилдиаллиламмонием, и после пропускания через эту колонку 25 литров элюента.

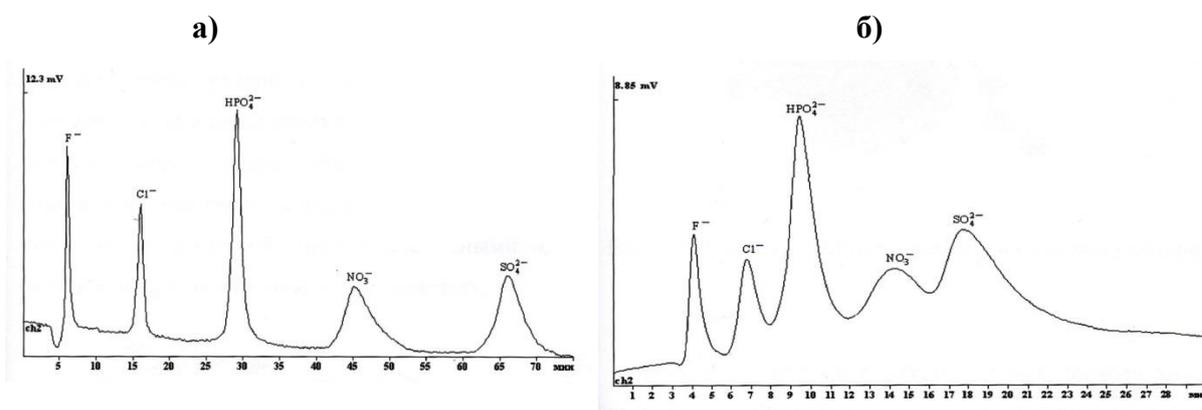


Рис. 27. Разделение неорганических анионов на анионообменнике на основе сульфированной ПС-ДВБ матрицы, модифицированной диметилдиаллиламмонием. А – новый сорбент, Б – после пропускания 25 литра элюента. Элюент: 1,8 мМ Na_2CO_3 +1,7 мМ NaHCO_3 , $F=0,5$ мл/мин. Кондуктометрическое детектирование. Размер колонки: 50×4 мм [107].

Авторы предлагают следующее возможное объяснение изменения времен удерживания определяемых компонентов и снижения эффективности. Сорбируясь на сульфированной матрице, полимер образует петли. В ходе эксплуатации под действием высокого давления, а также гидравлических ударов из-за пульсации насоса хроматографа, полимер «прижимается» к поверхности сорбента. Все большее число анионообменных функциональных групп образуют ионные пары с сульфогруппами, и анионообменная емкость падает (рис. 28). Также падает и эффективность из-за того, что поверхность обедняется сульфогруппами и эффект отталкивания одноименных ионов исчезает.

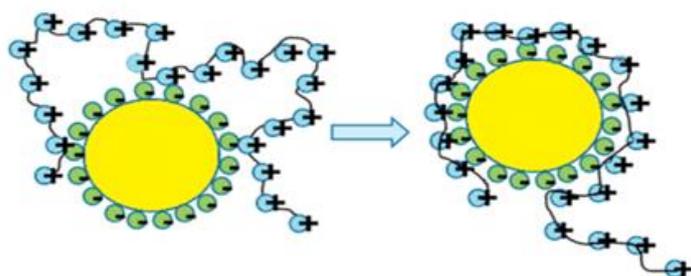


Рис. 28. Схема предполагаемого изменения конформации полимера на поверхности ПЭА.

Тем не менее, наиболее популярным объяснением причин низкой стабильности ПЭА является невысокая прочность связи между силикагелевой матрицей и полимерным ионообменным слоем [108,109]. Например, сравнение

электростатических и гидрофобных взаимодействий с точки зрения стабильности эксплуатации сорбентов проведенное в работе [109] оказывается не в пользу последних. Авторы сообщают о том, что матрицы с химически привитыми сульфогруппами дают более стабильные в процессе эксплуатации сорбенты, нежели сорбенты с сульфогруппами, закрепленными на силикагеле за счет гидрофобных взаимодействий. Кроме того, у первых более равномерное распределение сульфогрупп на поверхности. Хотя в работе [108] авторы проводили исследование ПЭА на основе гидрофобизированных силикагелей (C_2 , C_8 , C_{18}) с промежуточным модификатором ДБСК, которое позволило им сделать предположение о том, что низкая стабильности обусловлена в равной степени как десорбцией полимерного слоя, так и разрушением взаимодействия между обращенной фазой и ДБСК.

В работе [110] предположение о влиянии прочности связи полимерного слоя с матрицей на стабильность анионообменника, демонстрируется на примере анионообменника на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованной четвертичной аммонийной цианоуровой солью, который оказался стабилен (не менялись форма пиков и времена удерживания) на протяжении полугода при восьмичасовом рабочем дне и при использовании в качестве элюента о-фталевой кислоты.

Данные по влиянию рН элюента на стабильность также не всегда подтверждаются в литературе. Например, в работе [108] показано, что стабильность ПЭА в процессе эксплуатации зависит от рН подвижной фазы – гидрофталата калия. При использовании слабокислых элюентов (рН 5) удерживание анионов изменяется меньше, чем при использовании нейтральных (рН 7) (рис. 29, а), что связывается авторами с электростатическим взаимодействием фталат-иона с полиэлектролитным комплексом.

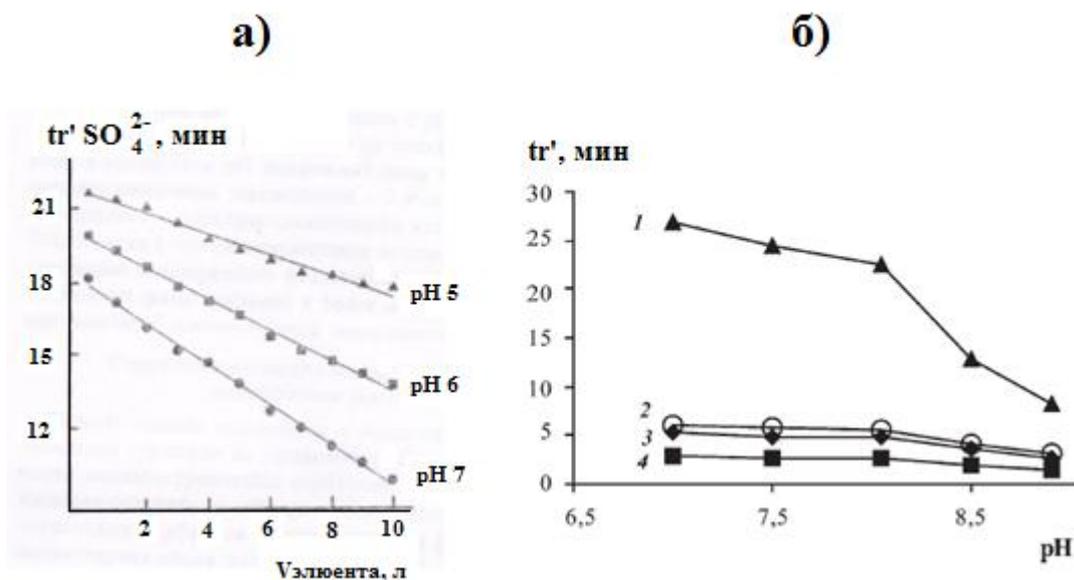


Рис. 29. А – зависимость удерживания сульфат-иона от pH элюента на ПЭА Silasorb C₁₈-ДБСК-ПЭВП. Элюент: 5 мМ ГФК, F=1,3 мл/мин. Размер колонки: 50×3 мм [108]. Б – зависимость удерживания неорганических анионов от pH элюента на ПЭА Nucleosil SA-ионен-3,4. 1 – сульфат, 2 – перхлорат, 3 – роданид, 4 – хлорид. Элюент: 0,4 мМ ГФК, F=1,5 мл/мин. Размер колонки: 100×4 мм [106].

В другой работе [106] сообщается о том, что в диапазоне pH ГФК от 6 до 8,5 времена удерживания неорганических анионов воспроизводимы и заметно уменьшаются лишь при pH > 8,5 (рис. 29, б), при которых, как известно, возможна химическая деструкция силикагелевой матрицы.

Кроме того, в работе [108] указывается на влияние молекулярной массы полимера, как на емкость, так и на устойчивость анионообменника. Авторы полагают, что данный эффект связан с образованием больших глобул полимера на поверхности матрицы. В результате это приводит к усилению гидрофобных взаимодействий между полимером и слоем алкильных групп на поверхности силикагеля и повышению стабильности сорбентов при использовании полимеров с большой молекулярной массой. Для решения проблемы снижения времен удерживания анионов и эффективности в процессе эксплуатации колонки авторы добавляли модификатор (ДБСК) и полимер в подвижную фазу.

Таким образом, как можно видеть из приведенных выше литературных данных по стабильности ПЭА, порой они вступают в противоречие друг другу. У авторов работ нет единого мнения о причинах ухудшения хроматографических характеристик колонок в процессе эксплуатации. При исследовании стабильности

предлагается принимать во внимание одновременно несколько факторов: устойчивость матрицы, молярную массу полимера-модификатора, тип связи матрица-полимер, pH элюента и другие.

1.4. Аминопolyмеры, используемые для модифицирования силикагеля

Для закрепления анионообменного слоя на поверхности силикагелевой матрицы широко используются полимеры класса ионенов, в которых четвертичный атом азота выступает в качестве анионообменного центра. Кроме того, применяют полимеры на основе поливинилпиридина (ПВП), а также интересными для закрепления на поверхности силикагелевой матрицы представляются разветвленные полиэтиленимины.

1.4.1. Ионены

Практически все ионены получают из двух мономеров, поэтому их названия состоят из двух частей. Например, алифатические ионены обозначаются двумя цифрами через запятую, например ионен-n,m, где n и m число CH₂-групп между атомами азота в цепи. Большинство ионенов получают по реакции Меншуткина при взаимодействии третичных диаминов и алкилдибромидов (рис. 30):

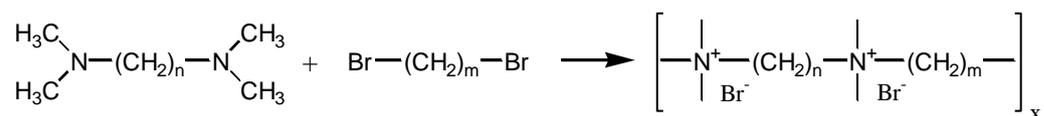


Рис. 30. Схема реакции Меншуткина.

Исходные мономеры, используемые для синтеза, в основном коммерчески доступные соединения. Синтез ионенов прост и не требует специальной дорогостоящей аппаратуры.

При получении ПЭА с использованием ионенов одним из этапов синтеза является перевод полимера в растворенную форму для дальнейшего его закрепления на подходящей матрице. Поскольку большинство ионенов хорошо растворимы в воде, синтез ПЭА с использованием ионенов в качестве полимеров-модификаторов прост и хорошо воспроизводим.

Конформация полимерной цепи ионена в водном растворе может изменяться в зависимости от его природы и состава раствора:

- ионены с длиной алифатических участков менее десяти имеют жесткую структуру и образуют в растворах вытянутые цепи. При достаточной концентрации между соседними молекулами могут наблюдаться координационные взаимодействия;
- ионены с длиной алифатических участков более четырнадцати образуют в водном растворе внутримолекулярные глобулы различной структуры;
- повышение ионной силы раствора и замена противоионов на менее полярные способствует образованию глобулярной структуры даже в случае ионенов с длиной алифатических участков менее десяти;
- при достаточно высокой ионной силе раствора для ионенов имеющих один короткий (два-три атома углерода) и один длинный (более десяти) алифатический участок, может наблюдаться эффект «гидрофобных областей», который способствует образованию в растворах компактных агрегатов [111].

Существуют широкие возможности по варьированию химической и конформационной структуры ионенов, их гидрофобности и т.п., что будет оказывать существенное влияние на селективность синтезируемых анионообменников. В целом, такого рода полимеры являются перспективными модификаторами при синтезе сорбентов для ИХ [112,113].

1.4.2. Поливинилпиридины

Однако использование ионенов в качестве поликатионов-модификаторов для получения ПЭА имеет ряд недостатков – низкая стабильность получаемых сорбентов (возможно, связанная со склонностью ионенов к гидролизу [114]), а также низкая селективность определения анионных комплексов переходных металлов [72]. Достижению этой цели способствует использование в качестве модификатора кватернизованного этилбромидом поли(4-винилпиридина) (ПВП) - полиэтилвинилпиридиний бромид (ПЭВП). Данный поликатион применяли как для определения переходных металлов в комплексах с этилендиаминтетрауксусной кислотой или с циклогександиаминтетрауксусной кислотой, так и для разделения смесей неорганических анионов и анионов ароматических кислот [72].

Кроме того, показано [55], что сорбент на основе силикагеля, модифицированного ДБСК и ПЭВП демонстрирует более высокую емкость по сравнению с тем, для которого в качестве поликатиона использовали ионен-2,5 (при использовании эквивалентных количеств полимера при синтезе). Это связано, прежде всего, с количеством кватернизованных аминогрупп на единицу длины полимерной цепи (для ПЭВП – одна аминогруппа на два атома углерода в полимерной цепи, для ионена-2,5 – две группы на девять атомов), что позволило на гидрофобизированном силикагеле, последовательно модифицированном ДБСК и кватернизованным ПВП, разделить смесь из девяти катионов и анионов с эффективностью не менее 10000 тт/м за 25 минут (рис. 31).

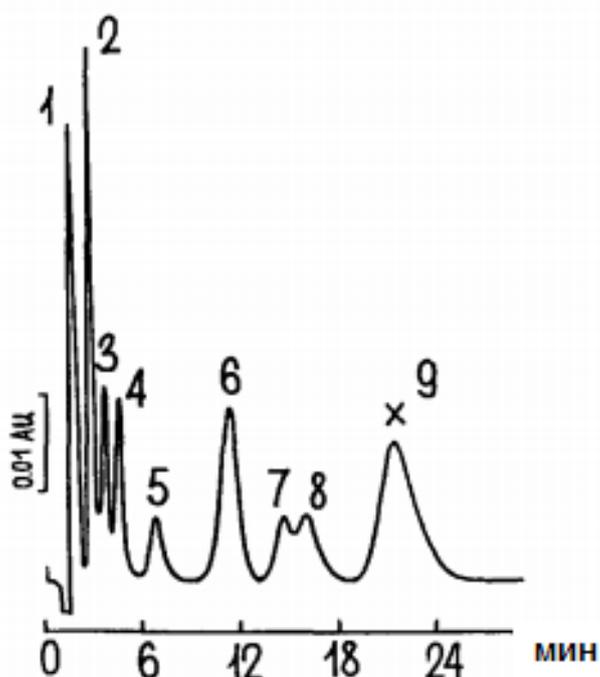


Рис. 31. Хроматограмма смеси анионов и комплексов металлов с ЭДТА на ПЭА, модифицированном ПЭВП. 1 – ацетат, 2 – хлорид, 3 – фосфат, 4 – бромид, 5 – Mn (II), 6 – сульфат, 7 – роданид, 8 – Ni (II), 9 – Cu (II). Матрица: Silasorb C₁₈. Элюент: 1,5 мМ ГФК с рН 7. F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=260$ нм). Размер колонки: 100×3 мм [55].

Кроме того, некватернизованный ПВП представляется перспективным материалом, который возможно использовать как полимерное покрытие, закрепляемое на силикагелевой матрице за счет сил адсорбции. В результате

возможно образование частично заряженных аминогрупп на поверхности сорбента, которые могут быть использованы как анионообменные центры.

1.4.3. Полиэтиленимины

Использование разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ) при синтезе неподвижных фаз для хроматографии имеет богатую историю. Впервые ПЭИ был использован Рандератом в 1962 году [115] в процессе получения тонкослойного сорбента на основе целлюлозы для разделения мононуклеотидов. Несколько позже Алперт и Ренье [68] адсорбировали тонкий слой ПЭИ на поверхность пористого силикагеля, после чего он был стабилизирован сшивкой различными агентами. Колонки с такими сорбентами экспрессно с высокой эффективностью позволяют разделять белки, нуклеотиды, сахара и аминокислоты [116,117,118].

В 1986 году Чиц с коллегами [74] использовали для адсорбция ПЭИ в качестве матриц оксиды алюминия, магния, титана и покрытый цирконием силикагель. Полученные сорбенты позволяют успешно разделить белки. В том же году появились статьи, в которых ПЭИ наносился на поверхность полимерной матрицы [119].

Таким образом, основная область практического применения сорбентов модифицированных ПЭИ, – это разделение различных биомолекул. Однако, поскольку в молекуле разветвленного ПЭИ присутствует большое количество первичных, вторичных и третичных аминогрупп, которые при определенных значениях рН могут протонироваться и становиться центрами ионного обмена, перспективным представляется использование этого полимера для синтеза анионообменников. Кроме того, ПЭИ хорошо растворим в воде и коммерчески доступен.

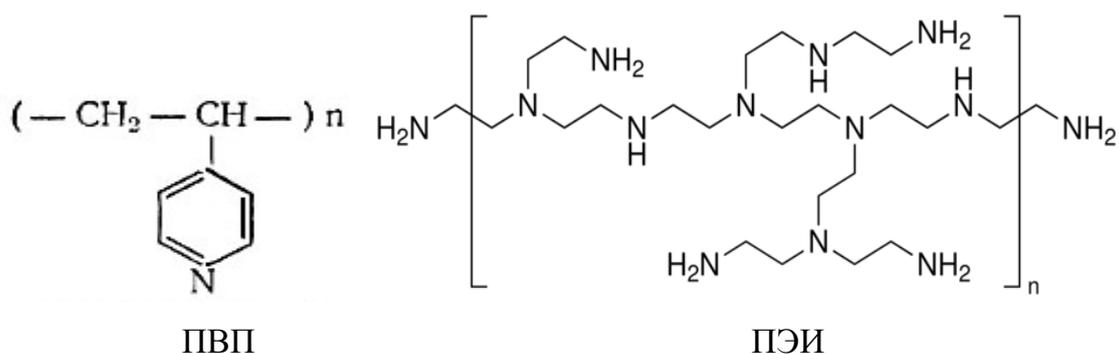


Рис. 32. Структуры ПВП и разветвленного ПЭИ.

* * *

Подытоживая данные приведенные в литературном обзоре, можно сделать вывод о том, что для получения высокоэффективных анионообменников в качестве матрицы предпочтительно использование силикагеля, а для создания функциональных групп на его поверхности – метод модифицирования полиэлектролитами (полимерными молекулами, содержащими положительно заряженные группы). Кроме того, в качестве модификаторов силикагелевой матрицы возможно использование аминополимеров, которые при определенном рН могут приобретать заряд.

Используя полимеры-модификаторы различной природы и количества, а также варьируя способы их закрепления на поверхности матрицы (за счет сил адсорбции, образования полиэлектролитного комплекса, ковалентной химической связи), возможно простым способом с высокой воспроизводимостью добиваться получения сорбентов с необходимой селективностью и хорошими эксплуатационными характеристиками. Кроме того, инкапсулирование полимерным слоем поверхности силикагеля может расширять диапазон рН используемых подвижных фаз (по сравнению с другими способами модифицирования силикагеля), а также экранировать активные силанольные группы, мешающие процессам разделения. Также перспективным с точки зрения уменьшения влияния силанольных групп на удерживание анионов является дополнительное пространственное удаление (за счет «спейсера») слоя полимера от ядра матрицы при ковалентном способе закрепления.

В настоящее время наиболее распространенный класс поверхностно-модифицированных анионообменников на основе силикагеля – это

полиэлектролитные (закрепление полимера-модификатора происходит за счет образования полиэлектролитного комплекса), для которых наиболее актуальной задачей является повышение их стабильности в процессе эксплуатации.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Аппаратура

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 всех хроматографов изготовлены из инертных материалов, в качестве соединительных трубок применяли полиэфирэфиркетонные (PEEK), 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 «Laboport» («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).

2.2. Реактивы и материалы

Для получения ПЭА в качестве матриц были использованы немодифицированные силикагели Silasorb 600 и Kromasil, сульфированные Luna SCX и Nucleosil SA (табл. 2).

Таблица 2. Основные характеристики используемых силикагелей.

Параметры	Silasorb 600	Kromasil	Luna SCX	Nucleosil SA
Площадь поверхности, м ² /г	600	302	400-440	350
Диаметр пор, Å	75	100	100	100
Размер частиц, мкм	10	5	10	10
Форма частиц	Нерегулярная	Сферическая	Сферическая	Сферическая
Производитель	«Lachema», Чехия	«AkzoNobel», Голландия	«Phenomenex», США	«Machery- Nagel», Германия

Для получения ковалентно-привитых сорбентов в качестве матрицы были использованы силикагель Диасорб-Амин с диаметром частиц 6 мкм с нерегулярной формой частиц и сферический силикагель 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) ($M_w \sim 160000$), разветвленный полиэтиленимин ($M_w \sim 25000$; $M_n \sim 10000$), разветвленный полиэтиленимин ($M_w \sim 800$; $M_n \sim 600$) и линейный полиэтиленимин ($M_n \sim 5000$; $PDI < 1,2$) (все «Aldrich», США). Кватернизацию и сшивку полимерных слоев 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).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали следующие реактивы: C_2H_5COONa , CH_3COONa , $HCOONa$, $NaIO_3$, $KBrO_3$, KCl , $NaNO_2$, KBr , $NaNO_3$, KI , KF , $NH_4H_2PO_4$, $KSCN$, Na_2SO_4 , $KClO_4$, этиловый спирт (все ч.д.а.), сульфосалициловая кислота (ч.), соляная кислота (х.ч.) (все «Химмед» и «Лабтех», Россия), гидрофталат калия (ГФК) (ч.д.а.), ацетонитрил (ч.д.а.), $NaOH$ (ч.д.а.) (все «Panreas», Испания), толуолсульфоновая кислота (ч.д.а., «Pirce», Испания), 1,4-диоксан (ч., «Реахим», Россия), бензойная кислота (ч.д.а., «Aldrich», США).

2.3. Техника эксперимента

2.3.1. Синтез анионообменников

В ходе решения задач, поставленных в данной работе, было синтезировано более 50 анионообменников, которые можно разделить на четыре группы по способу закрепления аминополимера на поверхности: адсорбция кватернизованного полиамина (образование полиэлектролитного комплекса), адсорбция и дополнительная сшивка некватернизованного полиамина, а также с ковалентным закреплением полимера на поверхности матрицы (табл. 3). Синтез инкапсулированных анионообменников проводили при использовании различных силикагелевых матриц и двух полимеров-модификаторов – ПВП и ПЭИ.

2.3.1.1. Синтез анионообменников с закреплением полимерного слоя за счет образования полиэлектролитного комплекса

Кватернизация полимеров этилбромидом

Навеску полимера помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли этилбромид в шестикратном избытке. Суспензию кипятили с обратным холодильником в течение суток при температуре 40°C. Затем отгоняли избыток этилбромида на роторном испарителе. Схема кватернизации ПЭИ представлена на рис. 33.

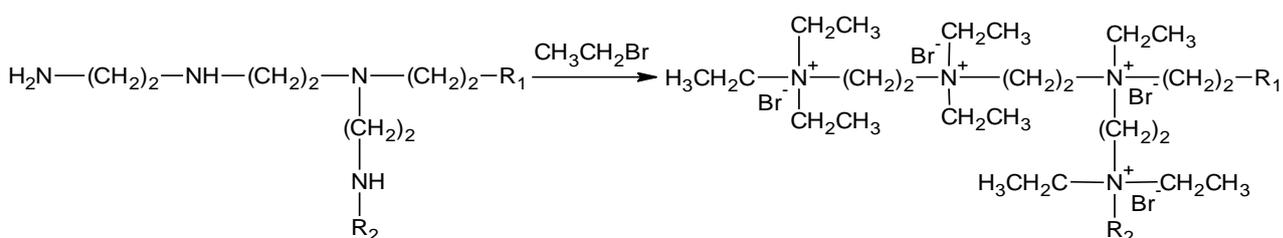


Рис. 33. Схема реакции кватернизации ПЭИ этилбромидом.

Кватернизация полимеров метилиодидом

Навеску полимера помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли метилиодид в девятикратном избытке. Суспензию кипятили с обратным холодильником в течение суток. Избыток метилиодида упаривали при небольшом нагревании в открытой колбе.

Таблица 3. Типы анионообменников, полученных в ходе работы.

Способ закрепления	Способ синтеза	Соотношение матрица:полимер	Обозначение
Адсорбция кватернизованного полиамина (полиэлектrolитный комплекс)	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭИ}$ (кватернизованный)	1:1	П-ПЭИ _{кв} -1
	$\text{SiO}_2 + \text{ПВП}$ (кватернизованный 1,4 БДДГЭ)	1:0,08	П-ПВП _{кв} -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
	$\text{SiO}_2 + \text{ионен-6,10}$	1:0,5	П-ионен6,10-0,5
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 некватернизованного 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	

Получение ПЭА

ПЭА синтезировали в статических условиях. Необходимую навеску кватернизованного полимера (в зависимости от соотношения матрица:полимер при синтезе) растворяли в 25 мл буферного раствора (50 мМ раствор ГФК с pH 7) и

добавляли к предварительно приготовленной суспензии 1,2 г силикагелевой матрицы (для колонки размера 100×3 мм) в 25 мл буферного раствора. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 15 минут в ультразвуковой ванне при температуре 70°C [120]. Затем полученный продукт отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и промывали 20 мл буферного раствора.

Кватернизация ПЭИ 1,4-БДДГЭ и синтез ПЭА

При проведении реакции кватернизации ПЭИ 1,4-БДДГЭ в воде происходит образование нерастворимого вещества. Это вероятно связано со сшивкой молекул 1,4-БДДГЭ между собой. Поэтому для проведения реакции в качестве растворителя использовали диметилсульфоксид (ДМСО). Навеску 1 г полимера помещали в круглодонную колбу на 100 мл и растворяли ее в 15 мл ДМСО. Затем добавляли 1 г 1,4-БДДГЭ, перемешивали при 60°C в течение получаса с помощью механической мешалки, после чего полученный раствор охлаждали. Синтез ПЭА проводили следующим образом: суспензию 1 г силикагелевой матрицы в 10 мл воды смешивали с охлажденным раствором кватернизованного полимера и встряхивали в течение 15 минут при комнатной температуре. Полученный ПЭА отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и промывали 150 мл воды.

2.3.1.2. Синтез анионообменников с адсорбированным слоем полимера

Необходимую навеску силикагелевой матрицы (в зависимости от объема колонки) помещали в пластиковую пробирку на 50 мл и добавляли 10 мл дистиллированной воды. Необходимое количество полимера (в зависимости от требуемого соотношения полимер:матрица) растворяли в 15 мл воды. В случае с ПВП использовали смесь этанол – вода (50:50). Раствор вливали в суспензию силикагеля и встряхивали в течение 15 минут при комнатной температуре. Затем полученный сорбент отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали избытком дистиллированной воды и высушивали на воздухе.

2.3.1.3. Синтез анионообменников с адсорбированным и дополнительно сшитым 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром полимерным слоем

Навеску 1,2 г сорбента (для колонки размером 100×3 мм) с адсорбированным слоем полимера помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли 15 мл

дистиллированной воды и 1,2 мл 1,4-БДДГЭ. Реакционную смесь перемешивали с помощью механической мешалки при температуре 60°C в течение 30 минут со скоростью 350 об/мин. Полученный сорбент отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Схема адсорбции и дополнительной сшивки слоя ПЭИ на поверхности немодифицированного силикагеля представлена на рис. 34.

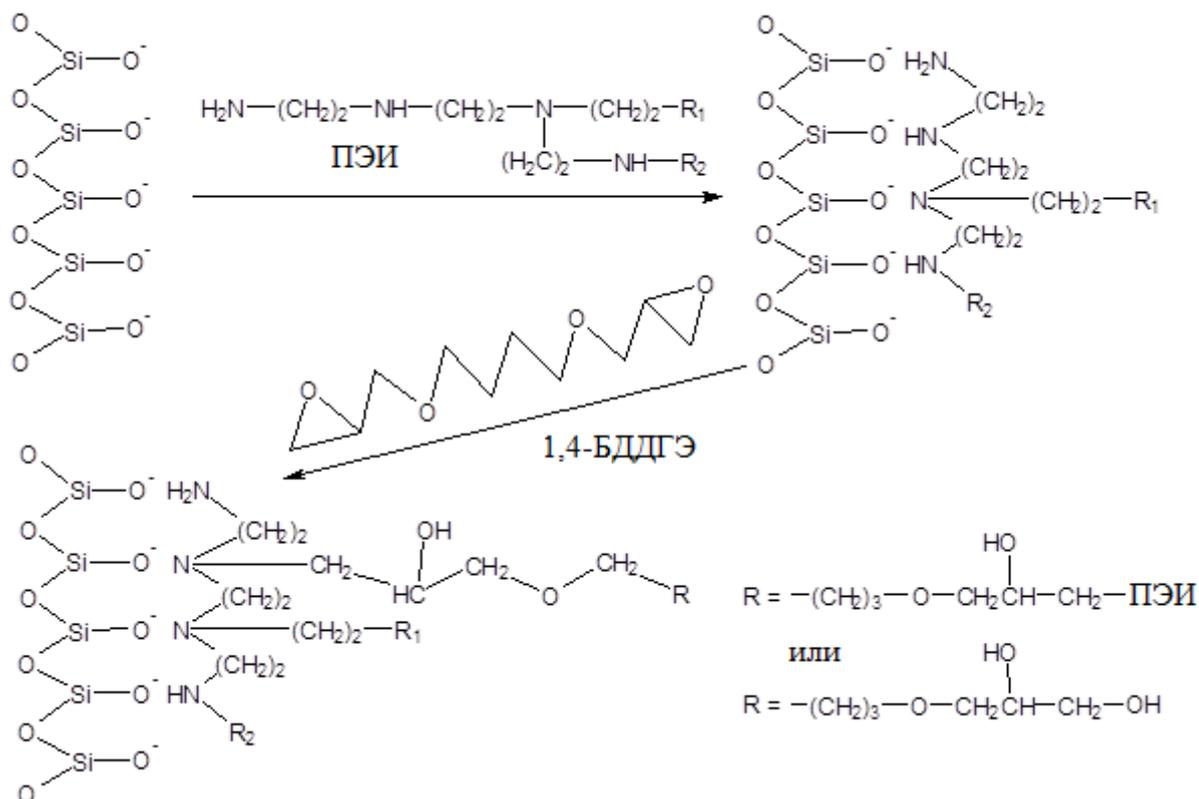


Рис. 34. Схема адсорбции ПЭИ на поверхности силикагеля и его сшивки 1,4-БДДГЭ.

2.3.1.4. Синтез анионообменников с ковалентно-закрепленным функциональным слоем

Синтез анионообменника с третичной аминогруппой

Синтез сорбента с триметиламмониевой группой проходит в одну стадию и заключается в непосредственном добавлении йодистого метила к суспензии сорбента, в подходящем растворителе при активном перемешивании и нагревании. Условия синтеза были оптимизированы с целью получения приемлемой емкости для работы в режиме ИХ, для чего подбирали растворитель, варьировали количество метилиодида и продолжительность синтеза (табл. 4).

Таблица 4. Оптимизация условий синтеза сорбента с триметиламмониевой группой.

Сорбент	Растворитель	Продолжительность синтеза, ч	Объем метилиодида на 1 г силикагеля, мл
1	H ₂ O	1	2
2	H ₂ O	3	5
3	C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O, 75/25	5	20

Сорбенты 1 и 2 имели очень низкую ионообменную емкость, вследствие чего большинство анионов элюировались близко к мертвому времени. Сорбент 3 обладал емкостью сопоставимой с емкостями сорбентов с пространственно-удаленными функциональными группами. Для исследования хроматографических свойств использовали анионообменник, синтезированный по третьему варианту.

1,2 г Диасфер-Амина помещали в круглодонную колбу на 250 мл и добавляли 20 мл смеси этанол-вода (75%:25%) и 24 мл метилиодида. Реакционную смесь перемешивали при помощи механической мешалки (100 об/мин) при 40°C в течение 5 часов. Полученный анионообменник отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Алкилирование 1,4-БДДГЭ

2 г аминопропилсиликагеля помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли 40 мл дистиллированной воды и 2 мл 1,4-БДДГЭ. Реакционную смесь перемешивали с помощью механической мешалки при температуре 60°C в течение 30 минут со скоростью 300 об/мин. Далее сорбент отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Аминирование триметиламином (ТМА)

Навеску продукта алкилирования аминопропилсиликагеля 1,4-БДДГЭ помещали в круглодонную колбу на 100 мл и добавляли триметиламин в соотношении 1:5 по массе. Реакционную смесь перемешивали с помощью механической мешалки (300 об/мин) при 60°C в течение 45 минут, затем полученный продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Аминирование аминоподимером

Навеску продукта алкилирования аминопропилсиликагеля 1,4-БДДГЭ помещали в круглодонную колбу на 100 мл и добавляли 30 мл раствора ПЭИ в воде (масса полимера определяется необходимым соотношением

матрица:полимер). ПВП, растворимость которого в воде заметно ниже, чем у ПЭИ, растворяли в смеси спирт-вода (50:50).

Реакционную смесь перемешивали с помощью механической мешалки при 60°C в течение 45 минут со скоростью 300 об/мин, затем полученный продукт отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Схема синтеза сорбента с ковалентно-привитым и пространственно удаленным слоем ПЭИ представлена на рис. 35.

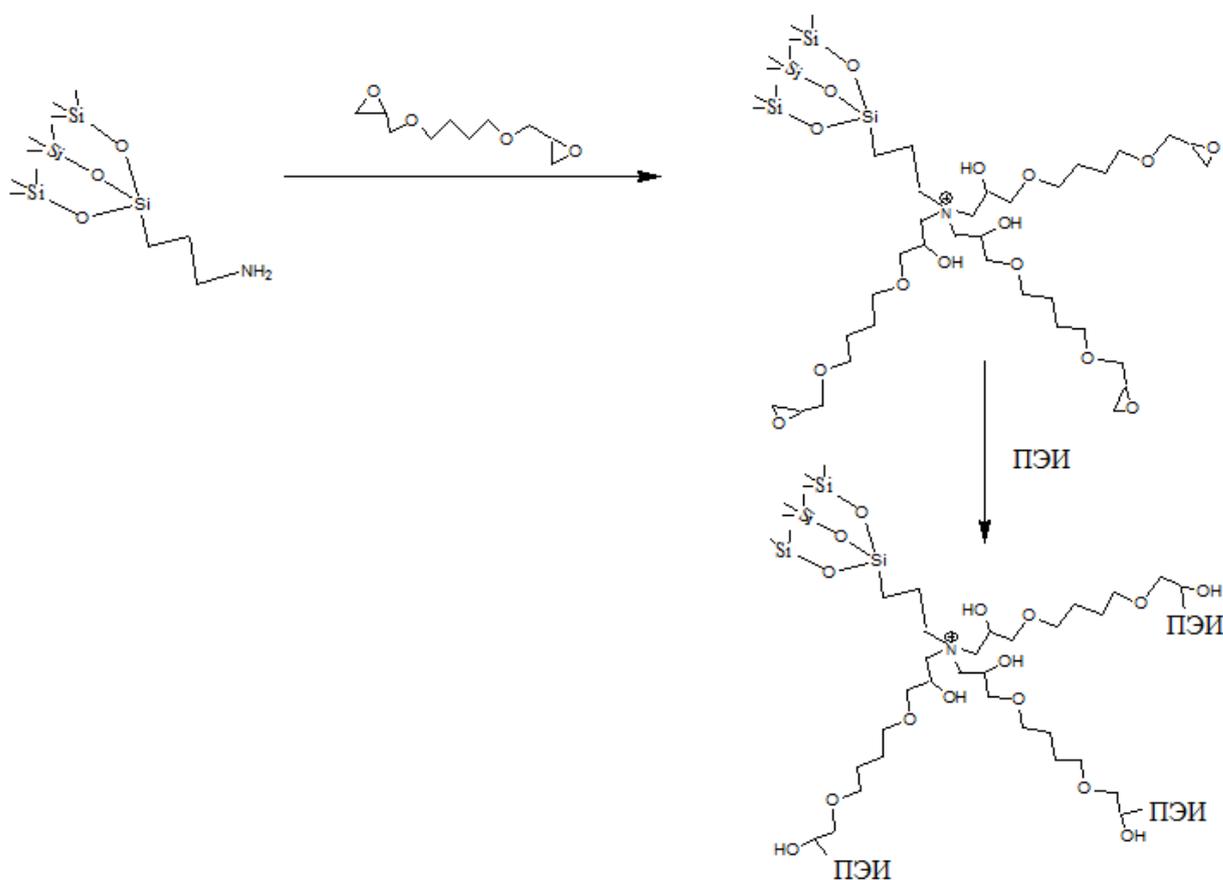


Рис. 35. Схема синтеза анионообменника с ковалентно-привитым слоем ПЭИ.

2.3.2. Приготовление растворов подвижных фаз и модельных смесей анионов

Исходные растворы солей готовили растворением их точных навесок в воде. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных растворов.

Элюенты готовили разбавлением исходных растворов с концентрацией 100мМ для ГФК, 70 мМ для толуолсульфоновой кислоты, 100 мМ для сульфата натрия. рН элюентов регулировали добавлением раствора NaOH. Для приготовления элюентов использовали дистиллированную и деионизованную воду. Подвижные фазы на основе ГФК готовили с 5%-ой добавкой ацетонитрила.

Элюенты на основе бензойной и сульфосалициловой кислот готовили растворением их точных навесок в воде. рН регулировали добавлением растворов NaOH или NaHCO₃.

2.3.3. Заполнение хроматографических колонок

Хроматографические колонки заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар. В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил, для ПЭА - 1,5 мМ раствор ГФК с рН 6.

В зависимости от размера колонки брали соответствующую навеску сорбента (1 г на колонку 50×4), вносили в 20 мл раствора состава 0,1 М KCl: C₂H₅OH:диоксан в объемном соотношении 50:40:10, перемешивали, после чего проводили заполнение колонки. Для ПЭА раствором для приготовления суспензии служил буфер - 50 мМ ГФК с рН 7.

2.3.4. Определение емкости анионообменников

Емкость сорбентов с ковалентным способом закрепления функционального слоя определяли путем перевода их в хлоридную форму в динамическом режиме при использовании 10 мМ раствора HCl. Для сорбентов с адсорбированным и дополнительно сшитым слоем полимера, а также ПЭА использовали 20 мМ раствор NH₄Cl, чтобы исключить возможность смывания функционального слоя.

После полного перевода сорбентов в хлоридную форму колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка хлорид-ионов из системы (время, необходимое для полного перевода сорбента в Cl⁻ форму, определяли по резкому изменению сигнала спектрофотометрического детектора). Ионы Cl⁻, которые удерживались на сорбенте по ионообменному механизму, вымывали 5 мМ раствором ГФК с рН 4. Элюат собирали в мерную колбу на 100,0 мл и методом градуировочного графика ионохроматографически определяли концентрацию

хлорид-иона, которая соответствовала полной объемной емкости анионообменника.

Кроме того, для определения ионообменных емкостей колонок, заполненных анионообменниками типа П-ПЭВП, их переводили в сульфатную форму в динамическом режиме раствором Na_2SO_4 с концентрацией 0,01 М. После чего колонку промывали водой для удаления избытка сульфат-ионов из системы. Ионы SO_4^{2-} , которые удерживаются на сорбенте по ионообменному механизму, элюировали 0,01 М раствором KCl . Элюат собирали в мерную колбу на 100,0 мл и ионохроматографически определяли в нем концентрацию SO_4^{2-} ионов. Удвоенное значение количества молей сульфат-иона в элюате соответствовало полной обменной емкости анионообменника.

Измеренные емкости представлены в табл. 5. Стоит отметить, что для ПЭА емкость в процессе эксплуатации колонки падала почти в 2 раза, поэтому для сравнения селективности сорбентов необходимо учитывать этот факт.

Таблица 5. Емкости анионообменников, синтезированных в работе (n=4, P=0,95).

Сорбент	Матрица	Емкость, ммоль/мл
П-ПЭВП-0,5	Silasorb 600	0,029±0,006
П-ПЭВП-0,5	Luna SCX	0,027±0,005
П-ПЭВП-0,5	Kromasil	0,07±0,01
П-ПЭВП-0,75	Kromasil	0,09±0,02
П-ПЭВП-0,5	Nucleosil SA	0,09±0,02
А-ПЭИ-1	Kromasil	0,16±0,03
А-ПЭИ-3,5	Kromasil	0,30±0,06
А-ПЭИ-7	Kromasil	0,32±0,06
А-ПВП-0,08	Kromasil	0,12±0,04
А-С-ПЭИ-1	Kromasil	0,65±0,13
А-С-ПЭИ-0,2	Kromasil	0,39±0,09
А-С-ПВП-0,08	Kromasil	0,35±0,09
А	Диасорб-Амин	0,46±0,11
К	Диасорб-Амин	0,41±0,10
К	Диасфер-Амин	0,38±0,08
К-ПЭИ-1	Диасорб-Амин	0,79±0,13
К-СНЗІ	Диасфер-Амин	0,23±0,04
К-ТМА	Диасфер-Амин	0,56±0,11
К-ПЭИ-1	Диасфер-Амин	0,68±0,14
К-ПЭИ-0,1	Диасфер-Амин	0,44±0,09
К-ПЭИ(М=800)-0,1	Диасфер-Амин	0,47±0,09
К-ПЭИ(линейный)-0,1	Диасфер-Амин	0,43±0,09
К-ПЭИ(линейный)-0,5	Диасфер-Амин	0,52±0,12
К-ПЭИ-0,01	Диасфер-Амин	0,39±0,08
К-ПЭИ-0,001	Диасфер-Амин	0,38±0,08

ГЛАВА 3. Полиэлектrolитные анионообменники на основе силикагеля

Сам термин «полиэлектrolитные» анионообменники появился относительно недавно, а описывает он, как уже было отмечено ранее, сорбенты, в которых полимер-модификатор, представляющий собой поликатионный ПАВ, электростатически закреплен за счет образования полиэлектrolитного комплекса на матрице, содержащей на поверхности отрицательно заряженные группы [121]. В настоящее время полиэлектrolитные анионообменники являются наиболее распространенным типом инкапсулированных поверхностно-модифицированных анионообменников благодаря своим хроматографическим характеристикам (высокой эффективности и селективности), простоте и воспроизводимости синтеза.

Ранее для получения ПЭА, в качестве матриц использовали силикагели с ковалентно-привитыми сульфогруппами, а также гидрофобизированные силикагели, динамически модифицированные ДБСК [105,108]. Также синтез ПЭА выполняли на основе ПС-ДВБ матриц [107]. В данной работе предложены ПЭА на основе коммерчески более доступного несulfированного силикагеля. В таком случае образование полиэлектrolитного комплекса происходит за счет электростатического взаимодействия диссоциированных силанольных групп на поверхности матрицы и положительно заряженных функциональных групп полимера-модификатора.

3.1. Методика синтеза

Синтез ПЭА проводили в статических условиях, поскольку, как известно из литературных данных, в условиях динамического модифицирования покрытие матрицы получается менее равномерным. Кроме того, при использовании растворов модификаторов с высокой вязкостью возможно локальное уплотнение сорбента в колонке.

Предложенная в лаборатории хроматографии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова методика синтеза ПЭА очень проста: раствор полимера в статических условиях добавляют к суспензии силикагелевой матрицы и полученную смесь встряхивают на УЗ бане при 70°C в течение 15 минут. Полагают, что повышенная температура синтеза обеспечивает рост подвижности

звеньев полимерной молекулы и количества адсорбируемого полимера, а, соответственно, и емкости получаемого анионообменника [71].

Ранее для синтеза ПЭА применяли растворители разной вязкости и полярности: деионизованную воду, 1 М раствор NaCl, смеси изопропанол-вода или глицерин-вода в соотношении 50:50 [122]. Оптимальным считался тот, который обеспечивал максимальную эффективность анионообменника.

В данной работе в качестве растворителя для получения суспензии силикагеля, а также раствора полимера, использовали 50 мМ буфер ГФК с pH 7. Выбор буферного раствора был обусловлен максимальным сроком эксплуатации колонки. Кроме того, с точки зрения физико-химических процессов протекающих на поверхности матрицы при синтезе ПЭА 50 мМ раствор ГФК с pH 7 обеспечивает достаточную ионную силу, pH, полярность и вязкость, для того, чтобы молекулы полимера имели нужную подвижность, а силанольные группы были полностью диссоциированы для максимальной сорбции кватернизованного полимера.

Для подтверждения механизма закрепления полимера на поверхности немодифицированной матрицы (Silasorb 600) был проведен синтез ПЭА в апротонном растворителе (DMCO). Изучение ионохроматографического поведения анионов показало, что на полученном таким путем сорбенте закрепления кватернизованного полимера на силикагелевой матрице не происходит. Поскольку протоны силанольных групп в неводной среде оказываются нереакционноспособными, можно сделать вывод об участии их в процессе образования полиэлектролитного комплекса при синтезе ПЭА в водных растворах.

В качестве поликатиона-модификатора для получения ПЭА был выбран кватернизованный этилбромидом ПВП. Выбор поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭВП) в качестве модификатора обусловлен тем, что, согласно литературным данным, сорбенты на его основе должны проявлять более высокую стабильность и селективность разделения анионов, в частности, по сравнению с силикагелем, модифицированным ионенами.

Для выяснения оптимального количества ПЭВП для синтеза ПЭА была построена изотерма сорбции поликатиона на немодифицированной силикагелевой

матрице Silasorb 600 (рис. 36). Навески полимера с разным его количеством растворяли в 50 мМ буферном растворе NaH_2PO_4 с рН 7, после чего смешивали с суспензиями силикагеля (масса матрицы 0,1 г) и проводили синтез ПЭА по обычной методике. Из полученных суспензий отбирали часть раствора в пробирки типа Эппендорф, центрифугировали, полученные истинные растворы разбавляли в 100 раз и спектрофотометрически определяли остаточную концентрацию ПЭВП в растворе. Концентрацию ПЭВП в фазе сорбента рассчитывали по разности начальной и остаточной концентрации полимера.

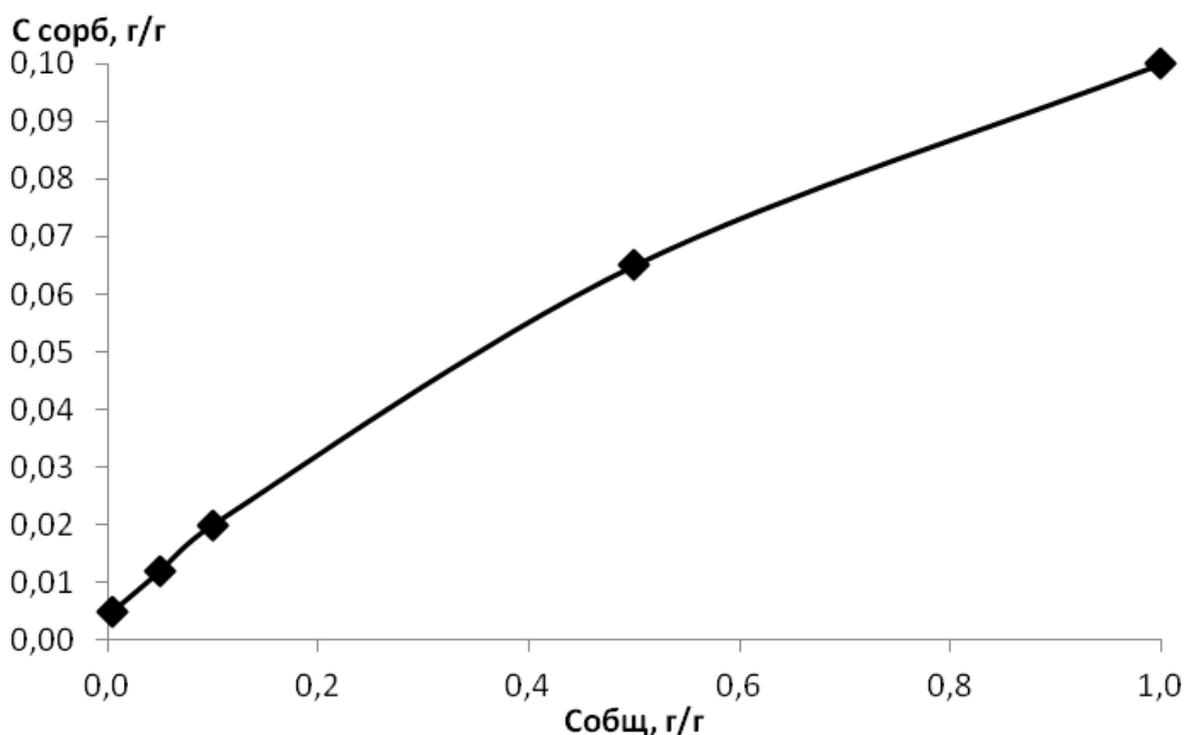


Рис. 36. Изотерма сорбции ПЭВП в растворе NaH_2PO_4 с рН 7 на Silasorb 600 при 70°C.

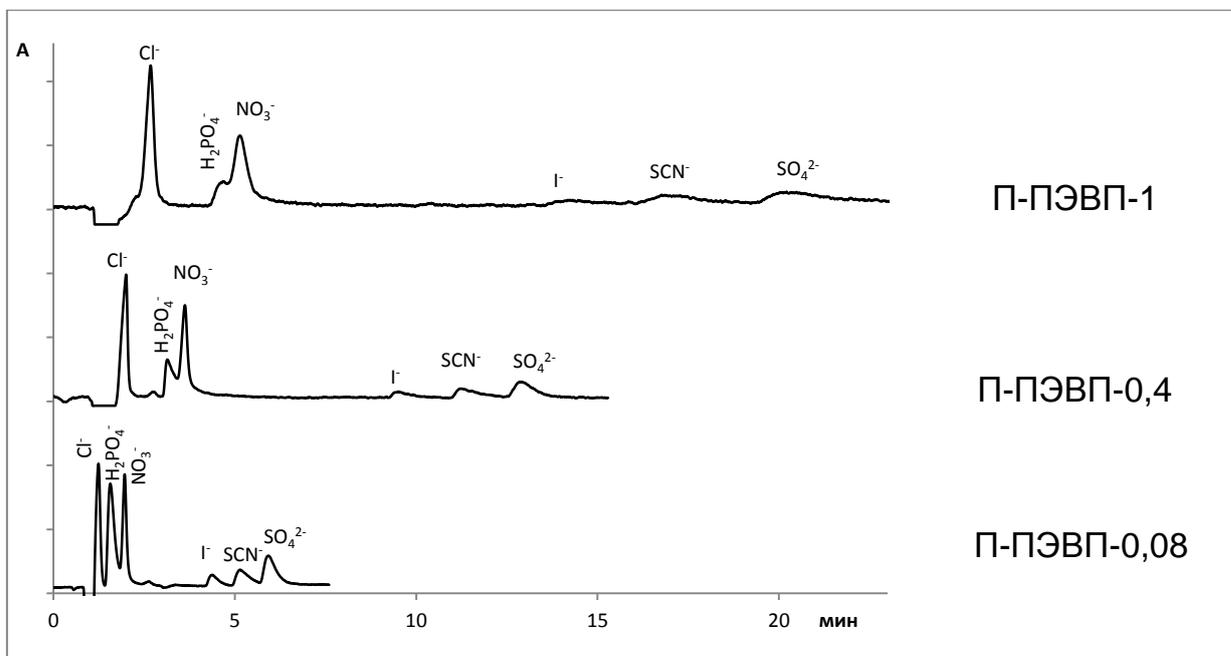


Рис. 37. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами П-ПЭВП с разным соотношением матрица:полимер. Матрица: Silisorb 600. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 1,5 mM ГФК с pH 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

На основании изотермы сорбции (рис. 36) определить максимальную сорбционную емкость по поликатиону оказалось невозможным, поскольку не удалось добиться насыщения матрицы Silisorb 600 ПЭВП, так как дальнейшее увеличение количества полимера сопряжено с трудностью его растворения в воде. Хроматограммы на рис. 37 хорошо иллюстрируют, что по мере увеличения количества ПЭВП при синтезе растет емкость сорбента и времена удерживания анионов.

Для исследования влияния типа матрицы на хроматографические свойства ПЭА были взяты немодифицированные силикагели Silisorb 600 и Kromasil, а также сульфосиликагели Luna SCX и Nucleosil SA (табл. 2). Результаты определения емкости, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что при синтезе ПЭА с одинаковым исходным количеством ПЭВП на разных типах матриц получаются анионообменники с различной емкостью. Для первых двух типов матриц, Silisorb 600 и Luna SCX, емкости оказались практически одинаковыми, тогда как для Kromasil - выше в 2,5, а для Nucleosil SA - в 3 раза. Таким образом, в зависимости от матрицы на ее поверхности адсорбируется различное количество полимера.

Поскольку установлено, что емкость ПЭА и его разделяющую способность можно изменять, варьируя навески поликатиона, при увеличении навески ПЭВП в 1,5 раза синтезирован сорбент П-ПЭВП-0,75 (матрица Kromasil), емкость которого сопоставима с П-ПЭВП-0,5 (матрица Nucleosil SA) (табл. 5).

Таким образом, показано, что в качестве альтернативной матрицы для синтеза ПЭА можно использовать коммерчески более доступный немодифицированный силикагель, который в водной среде с полимером, содержащим четвертичный атом азота, образует полиэлектролитный комплекс. Для того чтобы по данной методике получить ПЭА с приемлемой емкостью и достаточно высокой селективностью, для синтеза следует использовать навеску поликатиона (ПЭВП) 0,45 г и более на 0,9 г силикагелевой матрицы.

3.2. Изучение хроматографических свойств анионообменников

На полученных впервые ПЭА на основе несulfированной силикагелевой матрицы, модифицированной ПЭВП, интересным представлялось изучение ионохроматографического поведения органических и неорганических анионов (CH_3COO^- , HCOO^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-}), а также сравнение свойств синтезированных ПЭА на альтернативного типа матрице с традиционными сорбентами с закреплением полимерного слоя за счет образования полиэлектролитного комплекса на поверхности сульфосиликагелей.

Изучение хроматографических свойств сорбентов проводили в одноклоночном варианте ИХ с косвенным спектрофотометрическим детектированием при длине волны 254 нм. Для определения анионов в таком варианте хроматографии на сорбентах с малой емкостью предпочтение отдается разбавленным элюентам на основе ароматических кислот, таких как бензойная или фталевая. Ранее в качестве подвижной фазы для ПЭА в основном использовали растворы кислой соли калия фталевой кислоты – гидрофталата калия (ГФК). Элюирующая способность ГФК изменяется в зависимости от pH подвижной фазы. На рис. 38 представлены зависимости удерживания анионов от pH подвижной фазы (2,5 мМ ГФК) в диапазоне pH 4,3-6,6 для сорбента П-ПЭВП-0,5 на немодифицированной силикагелевой матрице Kromasil и sulfированной Nucleosil SA.

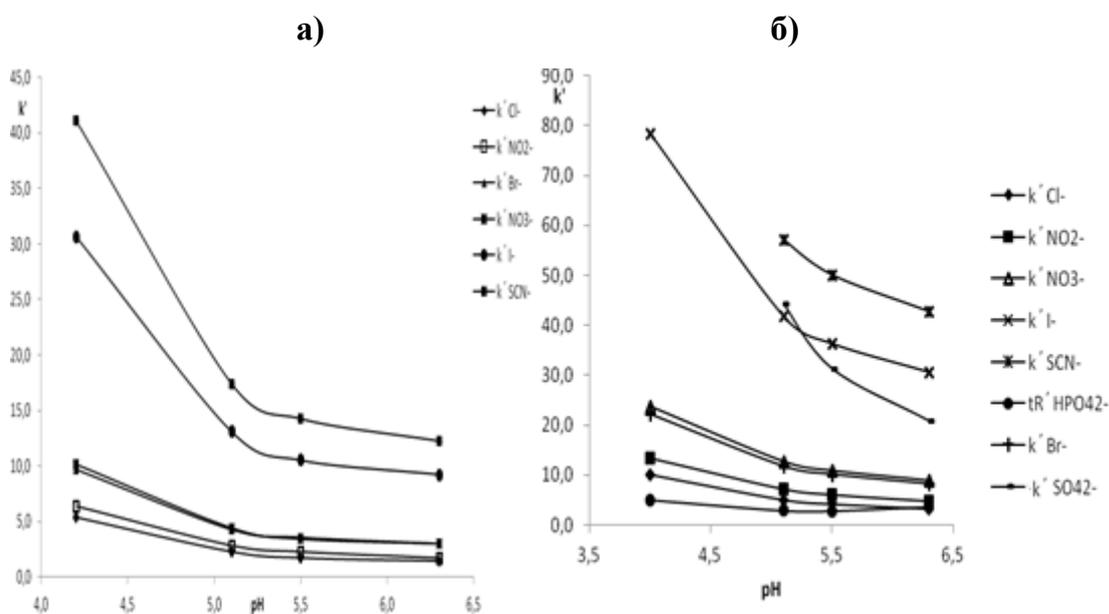


Рис. 38. Зависимости факторов удерживания анионов (k') от pH на сорбенте П-ПЭВП-0,5. Матрицы: а - Kromasil, б - Nucleosil SA. Элюент: 2,5 мМ ГФК, $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Как видно из рис. 38, для всех анионов с ростом pH подвижной фазы наблюдается уменьшение факторов удерживания, что обусловлено увеличением элюирующей силы из-за изменения соотношения концентраций одно- и двухзарядных частиц элюента. При $pH > 5,5$ в растворе доминируют двухзарядные анионы фталата, а в диапазоне от 3 до 5,5 – однозарядные ионы гидрофталата (для фталевой кислоты $pK_{a1}=2,95$, $pK_{a2}=5,41$). Доминирующее количество двухзарядного фталат-иона обуславливает также более крутой наклон кривой при pH выше 5,5, что приводит, в частности, к невозможности определения положения пиков сильноудерживаемых роданид- и сульфат-ионов на сорбенте П-ПЭВП-0,5 на сульфированной матрице Nucleosil SA на элюенте с pH 4, поскольку времена удерживания в данных условиях очень высоки, а пики получаются сильно размытыми. В целом, закономерности, полученные на ПЭА на основе немодифицированного силикагеля, аналогичны тем, которые наблюдаются для традиционных сорбентов на основе сульфосиликагеля.

При сравнении селективности ПЭА на сульфированной и несulfированной матрицах при использовании в качестве элюента 1,5 мМ раствора ГФК с pH 4 выделить лучший сорбент не удастся, однако, следует отметить альтернативный характер селективности на разных типах матрицы. Так на сорбенте с матрицей

Luna SCX невозможным оказывается разделение пары анионов хлорид/фторид, тогда как сорбент с матрицей Silasorb 600 позволяет решать эту задачу. В то же время последний не позволяет совместно определять нитрит- и фосфат-ионы в смеси, а первый хорошо делит эту пару анионов (рис. 39).

Для всех синтезированных ПЭА существует проблема разделения пары анионов бромид/нитрат. Одним из путей ее решения, предложенный в данной работе, является использование в качестве кватернизирующего агента для ПВП 1,4-БДДГЭ (рис. 62), либо ковалентное закрепление полимерного слоя на поверхности матрицы (глава 5).

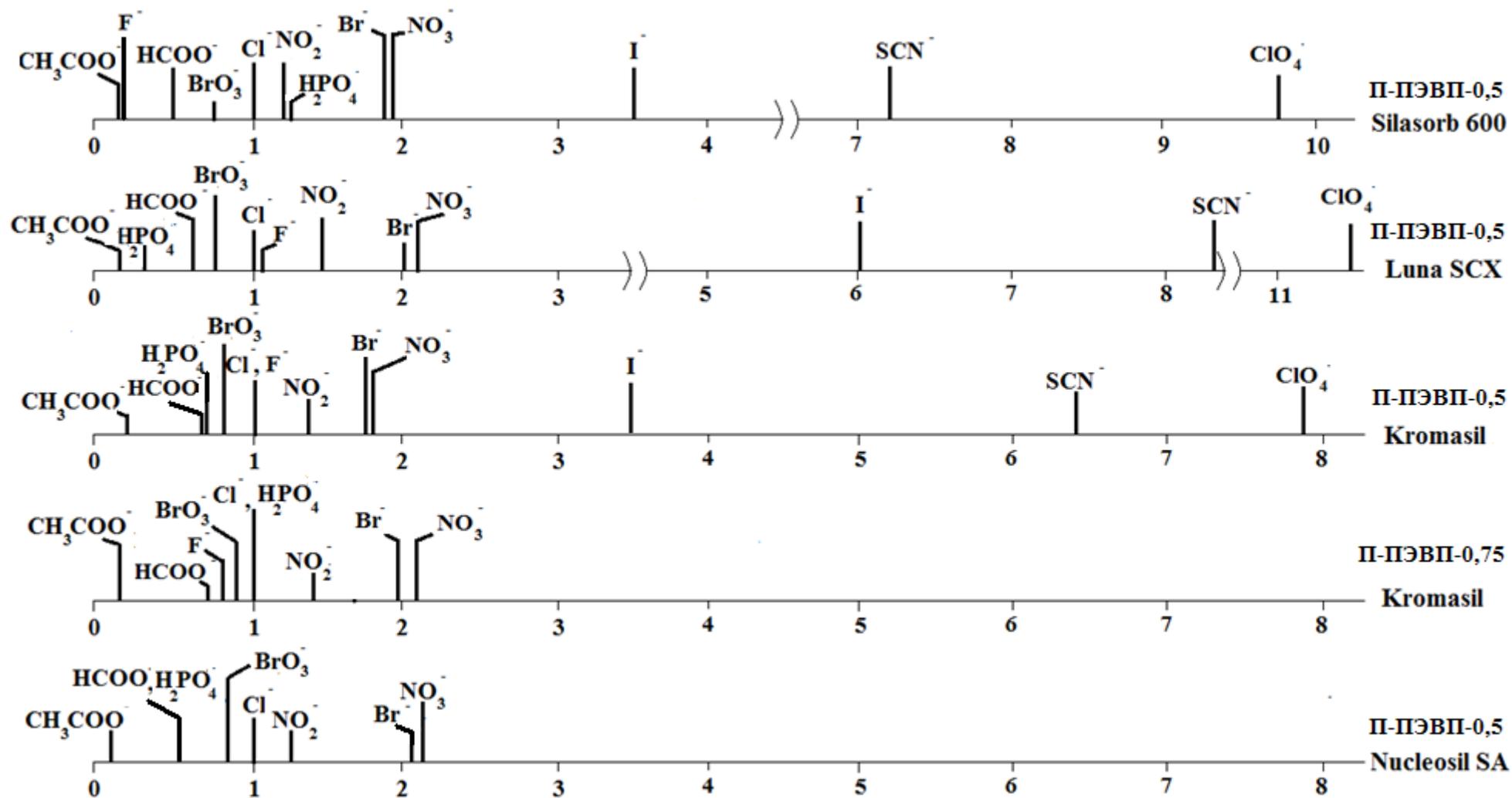


Рис. 39. Шкалы селективности относительно хлорида для колонок, заполненных ПЭА на разных матрицах (Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA), модифицированных ПЭВП. Элюент: 1,5 мМ ГФК с рН 4. F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

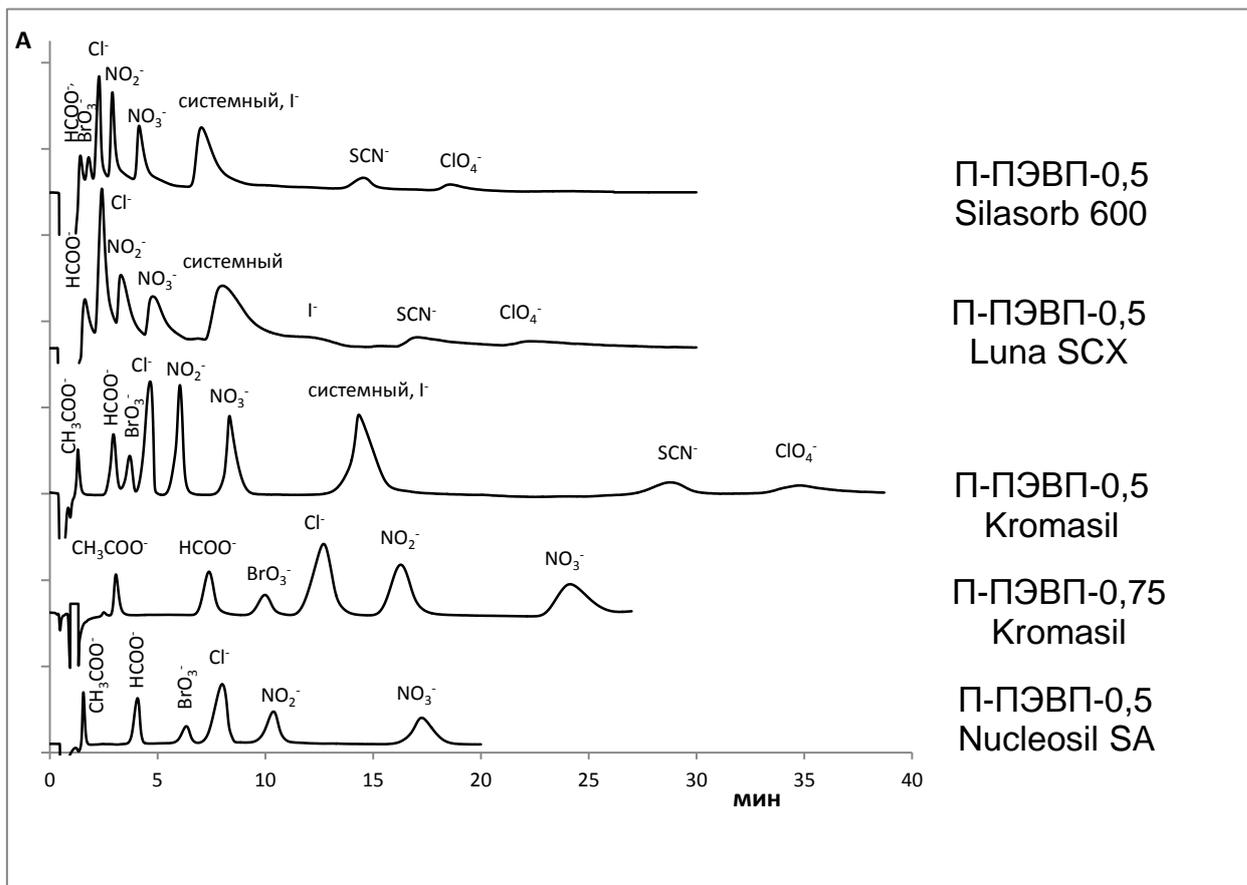


Рис. 40. Хроматограммы смесей анионов на ПЭА с разными матрицами (Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA), модифицированными ПЭВП. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л.

Стоит отметить, что при использовании 1,5 мМ раствора ГФК с рН 4 в качестве элюента на хроматограмме появляются системные пики, обусловленные десорбцией нейтральных или протонированных молекул элюента [122], которые могут накладываться на пики определяемых анионов. Например, для ПЭА на несурфированной матрице происходит наложение системного пика и пика, соответствующего иодид-иону (рис. 40). Кроме того, для сорбентов с высокой емкостью элюирующая сила 1,5 мМ раствора ГФК с рН 4 не позволяет определять сильноудерживаемые анионы (иодид-, роданид-, перхлорат-) менее чем за 30 минут анализа.

Разделяющая способность для слабоудерживаемых анионов на анионообменниках типа П-ПЭВП на матрицах Luna SCX и Silasorb 600 заметно уступает сорбентам на основе Kromasil и Nucleosil SA, что вероятно связано с

более слабым удерживанием, обусловленным их меньшей (примерно в 3 раза) емкостью, и низкой эффективностью.

Таблица 6. Значения факторов удерживания (k') и коэффициентов селективности (α) относительно хлорид-иона на сорбентах: 1 - П-ПЭВП-0,75 (матрица Kromasil), 2 – П-ПЭВП-0,5 (матрица Nucleosil SA). F = 1,0 мл/мин. Размер колонки: 100x3 мм.

Анион	1.5 мМ ГФК с рН 6				1.5 мМ ГФК с рН 4			
	1		2		1		2	
	k'	α	k'	α	k'	α	k'	α
CH ₃ COO ⁻	0,6	0,3	1,5	0,4	1,5	0,2	1,6	0,1
HCOO ⁻	0,9	0,4	1,9	0,5	5,1	0,5	5,9	0,5
BrO ₃ ⁻	1,3	0,7	3,0	0,8	7,2	0,8	9,7	0,8
H ₂ PO ₄ ⁻	1,9	0,9	4,7	1,2	9,1	1,0	6,3	0,5
Cl	2,0	1,0	4,0	1,0	9,4	1,0	13	1,0
NO ₂ ⁻	2,8	1,4	5,7	1,4	12	1,3	17	1,3
Br ⁻	4,6	2,3	9,2	2,3	18	2,0	26	2,1
NO ₃ ⁻	4,7	2,3	9,8	2,5	19	2,0	28	2,3
Г	14	6,8	31	7,8	-	-	-	-
SCN ⁻	17	8,2	42	10	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	20	10	33	8,3	-	-	-	-
ClO ₄ ⁻	23	11	-	-	-	-	-	-

При рН 6 фталат переходит в двухзарядное состояние (элюирующая сила возрастает), что ожидаемо приводит, с одной стороны, к существенному уменьшению времен удерживания однозарядных ионов (табл. 6), с другой стороны, к возможности элюирования двухзарядного сульфат-иона (рис. 41). Таким образом, на ПЭА, полученных на альтернативной матрице (несульфированном силикагеле) на данном элюенте (1,5 мМ ГФК с рН 6) становится возможным селективное определение сильноудерживаемых анионов за приемлемое время. Кроме того, возрастает максимальное количество анионов в смеси, которые возможно одновременно определять на всех синтезированных ПЭА, что демонстрирует универсальность данной подвижной фазы с точки зрения определения как слабоудерживаемых, так и сильноудерживаемых анионов.

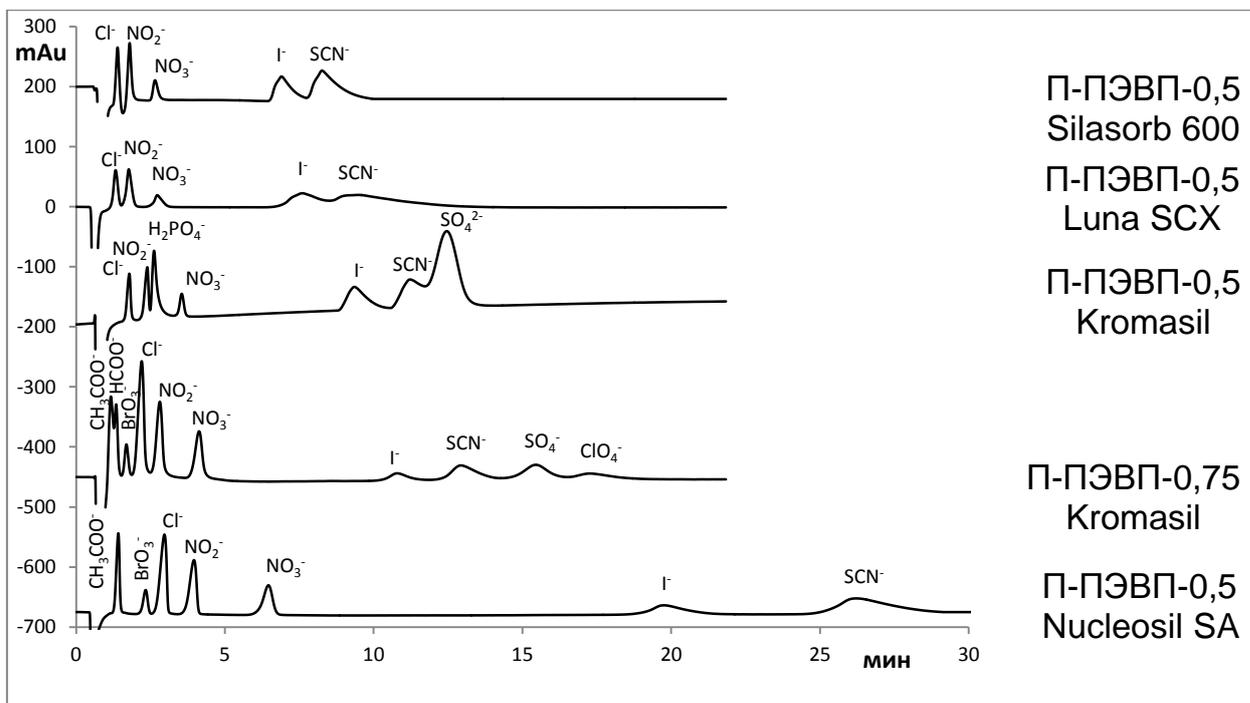


Рис. 41. Хроматограммы смесей анионов на ПЭА с разными матрицами (Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA), модифицированными ПЭВП. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 1,5 мМ ГФК с рН 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

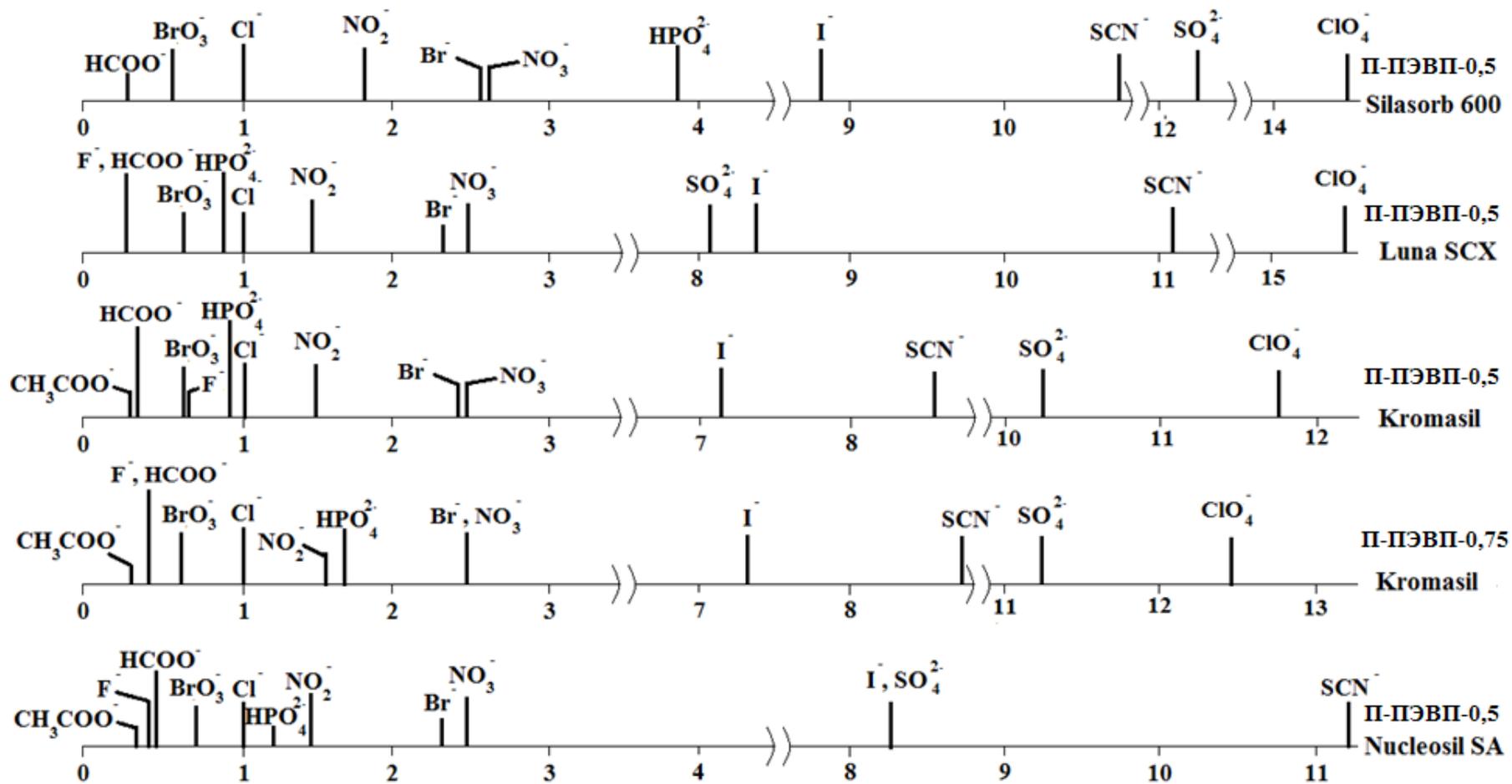


Рис. 42. Шкалы селективности относительно хлорида для колонок, заполненных ПЭА на разных матрицах (Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA), модифицированных ПЭВП. Элюент 1,5 мМ ГФК с pH 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Хроматограммы смесей анионов на ПЭА с разными матрицами (Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil и Nucleosil SA), модифицированными ПЭВП, и шкалы селективности при элюировании раствором ГФК с рН 6 (рис. 41, 42) свидетельствуют о том, что наилучшая разделяющая способность и приемлемое время анализа наблюдается на сорбенте П-ПЭВП-0,75 (матрица Kromasil), на котором возможно разделение смеси из десяти анионов за 20 минут. Это демонстрирует, что помимо того, что ПЭА на основе немодифицированного силикагеля являются доступной альтернативой традиционным ПЭА на основе сульфосиликагеля, при использовании в качестве полимера-модификатора кватернизованного ПВП возможно получение сорбентов с лучшей разделяющей способностью, чем, например, при модифицировании сульфосиликагеля ионеном-3,6 [123].

Как видно из табл. 7, максимальная эффективность по всем сорбентам при использовании в качестве элюента 1,5 мМ раствора ГФК с рН 6 достигается для нитрат-иона на П-ПЭВП-0,5 (матрица Kromasil) и составляет 30000 теоретических тарелок на метр колонки. Эффективность по анионам в целом для сорбентов на несульфированной матрице Kromasil и сульфированной Nucleosil SA сопоставимы и превышают аналогичные значения для сорбентов на матрицах Silasorb 600 и Luna SCX.

Сравнивая пары анионообменников типа П-ПЭВП на основе сульфированных (Luna SCX и Nucleosil SA) и несульфированных матриц (Silasorb 600 и Kromasil), имеющие одинаковую ионообменную емкость, можно сделать вывод о том, что природа матрицы ПЭА не оказывает существенного влияния на порядок удерживание большинства исследуемых анионов (табл. 6). Исключение составляют лишь фосфат- и сульфат-. Последний при использовании раствора ГФК с рН 6 на ПЭА на сульфированных матрицах элюируется первым из сильноудерживаемых анионов (иодида, роданида, перхлората), а на немодифицированных его время удерживания больше, чем у роданида. Однако при использовании раствора ГФК с рН 4 этот порядок для разных типов матриц оказывается одинаковым (табл. 8).

Таблица 7. Значения эффективности колонок (N, тт/м·10⁻³), заполненных ПЭА на матрицах Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil, модифицированных ПЭВП.

Анион	П-ПЭВП- 0,5 Silasorb 600	П-ПЭВП- 0,5 Luna SCX	П-ПЭВП- 0,5 Kromasil	П-ПЭВП- 0,75 Kromasil	П-ПЭВП- 0,5 Nucleosil
CH ₃ COO ⁻	-	-	4	8	8
HCOO ⁻	-	-	5	8	10
BrO ₃ ⁻	-	-	8	13	12
Cl	7	7	11	7	9
F ⁻	3	3	7	7	8
H ₂ PO ₄ ⁻	2	5	17	16	7
NO ₂ ⁻	10	7	18	10	14
Br ⁻	12	3	21	15	20
NO ₃ ⁻	13	6	30	18	20
I	11	3	13	15	16
SCN ⁻	11	3	10	11	11
SO ₄ ²⁻	14	10	16	22	22
ClO ₄ ⁻	11	1	10	10	-

Доля двухзарядного HPO₄²⁻ в растворе может заметно меняться даже при малых изменениях pH раствора, что будет в свою очередь оказывать сильное влияние на удерживание фосфат-иона. Выявлению закономерностей во влиянии типа матрицы на поведение этого аниона мешает, возможно, наличие примесей ионов железа в матрице силикагеля, которые образуют с фосфатом комплексные соединения, что влечет за собой изменение времени его удерживания на разных типах силикагеля.

Однако при изменении типа матрицы может происходить и изменение селективности. Так, для пары ПЭА на основе Kromasil и Nucleosil SA при одинаковой емкости сродство к двухзарядным анионам (фосфату и сульфату) больше для сорбента на несulfированной матрице, а для поляризуемых – удерживание выше для сорбента на основе Nucleosil (рис. 42).

Таблица 8. Значения факторов удерживания (k') на сорбенте П-ПЭВП-0,5 в зависимости от типа матрицы и состава элюента. Матрица: 1- Silasorb 600, 2 - Luna SCX. F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Анион	2 мМ бензойная кислота с рН 6		2 мМ толуолсульфоновая кислота с рН 6		2 мМ ГФК с рН 4		2 мМ ГФК с рН 6		2 мМ сульфосалициловая кислота с рН 6	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
CH ₃ COO ⁻	4,8	4,7	1,3	1,8	0,5	0,2	-	0,2	-	-
F ⁻	6,3	5,5	1,5	1,8	0,5	2,7	-	0,2	-	-
HCOO ⁻	6,7	6,5	1,5	1,8	1,8	1,3	0,5	0,3	-	-
BrO ₃ ⁻	11	11	1,7	2,0	2,5	1,8	0,5	0,8	-	-
Cl	15	15	3,5	3,6	3,2	3,5	1,2	1,2	0,1	-
H ₂ PO ₄ ⁻	-	-	15	11	3,9	1,5	2,3	0,9	-	-
NO ₂ ⁻	21	21	4,7	5,2	4,3	3,5	1,5	1,5	0,3	0,1
NO ₃ ⁻	37	38	7,0	8,0	5,3	5,3	2,8	2,7	0,4	0,7
I ⁻	-	-	19	21	19	17	8,8	8,2	1,3	1,7
SCN ⁻	-	-	25	32	24	23	9,7	11	1,9	2,0
SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	>50	45	12	7,8	0,9	1,0
ClO ₄ ⁻	-	-	-	-	31	34	14	18	2,4	2,9

Таким образом, на полученных анионообменниках типа П-ПЭВП на основе немодифицированных матриц силикагеля сохраняются закономерности удерживания однозарядных анионов известные ранее для ПЭА на сульфированных матрицах. Кроме того, с точки зрения селективности, экспрессности определения, а также эффективности предпочтительнее оказывается использование сорбентов на основе немодифицированной матрицы Kromasil, что подтверждает перспективность предложенного подхода для синтеза ПЭА.

Варьирование концентрации подвижной фазы является наиболее распространенным способом выбора приемлемых времен удерживания анионов на данном сорбенте, однако как показывает эксперимент, этот путь сопровождается негативными эффектами. Так, увеличение элюирующей силы подвижной фазы путем повышения ее концентрации приводит к росту предела обнаружения из-за увеличения поглощения фона и возрастанию шума базовой линии. Такая закономерность наблюдается, например, при использовании в качестве подвижной фазы раствора ГФК с pH 6 на колонке, заполненной сорбентом П-ПЭВП-0,5 (матрица Silasorb 600) (табл. 9).

Таблица 9. Пределы обнаружения анионов ($C_{\min}=(3h/H) \cdot C$, мкг/л) на колонке, заполненной сорбентом П-ПЭВП-0,5 (матрица Silasorb 600). Элюент: ГФК с pH 6, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Анион	C=2,5 мМ	C=2,0 мМ	C=1,5 мМ	C=1,0 мМ
Cl ⁻	-	350	130	50
H ₂ PO ₄ ⁻	-	23000	4000	200
NO ₂ ⁻	200	150	60	40
Br ⁻	600	500	100	100
NO ₃ ⁻	700	500	200	100
SCN ⁻	-	5000	2000	600

С другой стороны, когда для снижения элюирующей силы используется разбавление, то происходит падение эффективности колонки. Например, при разбавлении 2 мМ сульфосалициловой кислоты в 20 раз эффективность П-ПЭВП-0,5 (матрица Luna SCX) по нитрату снижается в 5 раз, бромиду - в 2,2 раза, роданиду - в 2 раза, перхлорату и иодиду - в 1,3 раза (табл. 10).

Таблица 10. Эффективность колонки (N, тг/м), заполненной сорбентом П-ПЭВП-0,5 (матрица Luna SCX). Элюент: сульфосалициловая кислота с pH 6, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Анион	C=2 мМ	C=0,1 мМ
Br ⁻	1500	700
NO ₃ ⁻	1000	200
I ⁻	2400	1800
SCN ⁻	1400	700
SO ₄ ²⁻	700	700
ClO ₄ ⁻	1500	1100

Чтобы расширить диапазон варьирования элюирующей силы подвижной фазы, в данной работе для ПЭА было предложено использовать элюенты другой природы помимо ГФК и бензойной кислоты, это арилсульфокислоты: толуолсульфоновая и сульфосалициловая.

Как показывают экспериментальные данные, все исследованные подвижные фазы можно расположить в ряд по элюирующей силе: бензойная кислота (pH 6) < 4-толуолсульфоновая кислота (pH 6) < гидрофталат калия (pH 4) < гидрофталат калия (pH 6) < сульфосалициловая кислота (pH 6). Отметим, что выбранные элюенты позволяют решать задачи по определению различных групп анионов, относящихся как к слабо-, так и сильноудерживаемым анионам.

Так, для определения слабоудерживаемых анионов (F⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, BrO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻) на анионообменнике П-ПЭВП-0,75 (матрица Kromasil) в качестве подвижной фазы оптимальными являются бензойная и толуолсульфоновая кислоты, а для экспрессного определения сильноудерживаемых анионов (I⁻, SCN⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻) - сульфосалициловая кислота (рис. 42).

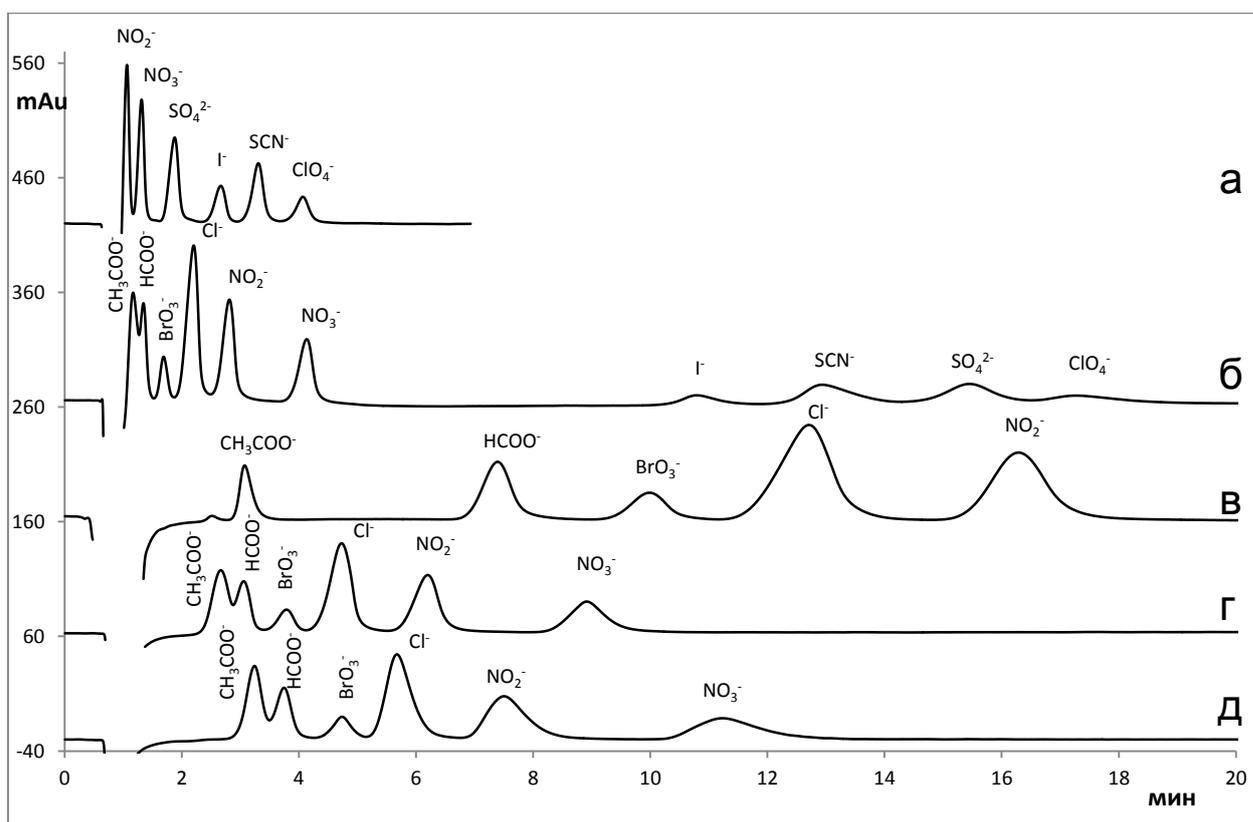


Рис. 42. Хроматограммы смесей из максимального числа анионов на сорбенте П-ПЭВП-0,75 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюенты: а – 2 мМ сульфосалициловая с рН 6, б – 1,5 мМ ГФК с рН 6, в – 1,5 мМ ГФК с рН 4, г – 2 мМ толуолсульфоновая с рН 6, д – 2 мМ бензойная с рН 6, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таким образом, оптимальным путем для решения задачи определения анионов с разными временами удерживания на сорбентах типа П-ПЭВП является выбор соответствующей по элюирующей силе кислоты, либо варьирование рН элюента, как в случае с ГФК.

Кроме того, показано, что для ПЭА на основе немодифицированного силикагеля, как и для традиционных ПЭА на основе сульфированных силикагелей лучшие возможности по разделению сложных смесей анионов (слабо- и сильноудерживаемых) среди исследованных элюентов обеспечивает ГФК с рН 6.

3.3. Влияние природы полимера-модификатора и кватернизирующего агента на хроматографические свойства анионообменников

В литературе для синтеза ПЭА описано использование в качестве полимеров-модификаторов ионенов, а также некоторых производных ПВП. В данной работе

впервые для синтеза ПЭА был предложен разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ) ($M_w \sim 25000$) с аминогруппами различной степени замещения. Использование кватернизованного ПЭИ в качестве полимера-модификатора представлялось интересным с точки зрения повышения селективности для слабоудерживаемых анионов (ацетат-, пропионат-, бромат- и формиат-) и пары бромид/нитрат. В качестве кватернизирующих агентов для синтеза полимеров с четвертичными атомами азота были выбраны этилбромид, метилиодид и 1,4-БДДГЭ.

Кватернизацию ПЭИ этилбромидом и метилиодидом проводили при кипячении в течение суток в избытке кватернизирующего реагента. При использовании в качестве кватернизирующего агента 1,4-БДДГЭ время синтеза уменьшали до 45 минут, поскольку благодаря наличию двух высокорекреационноспособных концевых оксирановых колец в своей структуре, эфир может способствовать сшивке полимерных цепей между собой и образованию нерастворимых в воде высокомолекулярных соединений. Этилбромид хорошо зарекомендовал себя как кватернизирующий агент в случае с ПВП. Использование метилиодида в качестве кватернизирующего агента ПЭИ описано в литературе [124], а перспектива его использования связана с меньшим размером молекулы, чем у этилбромида.

Для подтверждения протекания реакции кватернизации использовали метод ИК-спектроскопии, для чего были зарегистрированы спектры немодифицированных полимеров (ПВП и ПЭИ) и сопоставлены со спектрами их кватернизованных образцов (ПЭВП и ПЭИ_{кв}) (рис. 43).

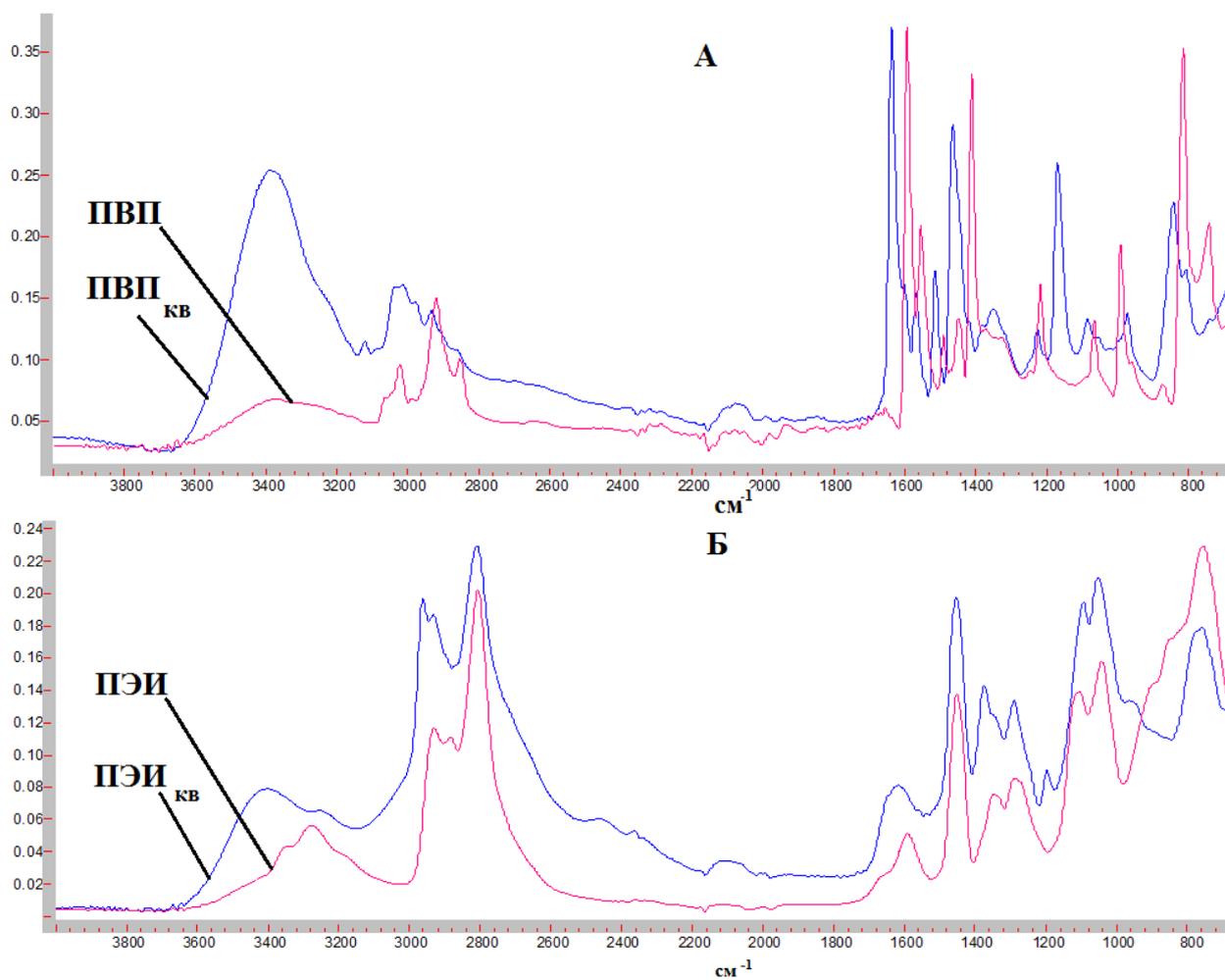


Рис. 43. ИК-спектры полимера и продукта его кватернизации этилбромидом (а - ПВП, б – ПЭИ).

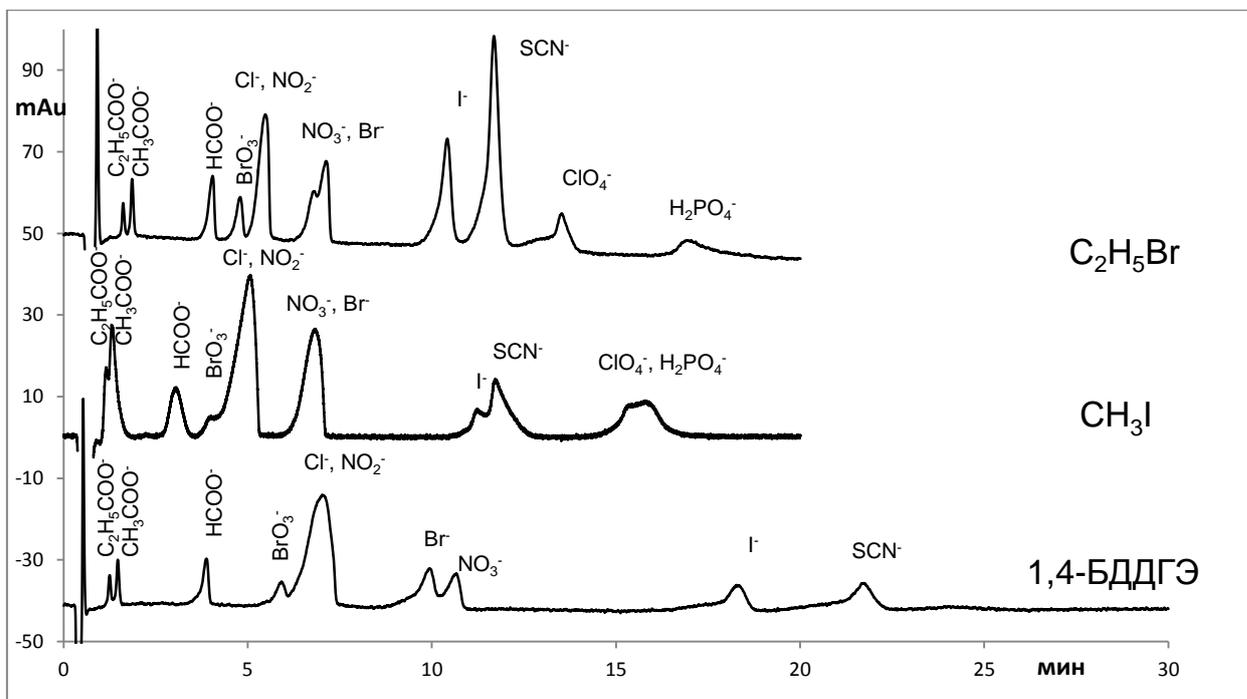


Рис. 44. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами П-ПЭИ_{кв}-1 с разными кватернизирующими агентами. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Матрица: Kromasil. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Для ПЭВП по сравнению с ПВП (рис. 43, а) в ИК-спектрах можно отметить исчезновение пиков в диапазоне $1300-1400\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям третичной ароматической аминогруппы. Кроме того, на спектрах кватернизованного образца заметно смещение пиков из диапазона $1000-1300\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область спектра, что может свидетельствовать о выравнивании энергий связи C-N, то есть о протекании реакции кватернизации ПВП. Для спектра ПЭИ_{кв} по сравнению с ПЭИ (рис. 43, б) характерным является исчезновение широких пиков, расположенных около 3400 и 1650 см^{-1} , соответствующих колебаниям первичных и вторичных аминогрупп, в то время как возрастает интенсивность пика, соответствующего колебаниям третичной аминогруппы (около 2800 см^{-1}), и появляется пик в районе 1000 см^{-1} , характерный для четвертичной аминогруппы [125].

Для изучения хроматографических свойств полученных анионообменников типа П-ПЭИ_{кв}-1 при использовании различных кватернизирующих агентов использовали универсальный элюент - ГФК. Анализируя хроматограммы смесей анионов представленные на рис. 44, можно сделать вывод о том, что наиболее

высокой разделяющей способностью обладают колонки, заполненные ПЭА, при синтезе которых в качестве кватернизирующих агентов были использованы этилбромид и 1,4-БДДГЭ. При кватернизации ПЭИ этилбромидом, на ПЭА возможно разделение до десяти анионов (в том числе полное разделения группы формиат/бромат/хлорид), однако данный анионообменник неселективен по отношению к парам анионов хлорид/нитрит и бромид/нитрат. При использовании 1,4-БДДГЭ в качестве кватернизирующего агента возможно значительное улучшение разделения пары анионов бромид/нитрат, одновременно с этим значительно возрастают времена удерживания сильноудерживаемых анионов (иодида, роданида, перхлората, сульфата). Сорбент, полученный при использовании метилиодида в качестве кватернизирующего агента, уступает в селективности разделения пар анионов пропионат/ацетат, бромат/хлорид и иодид/роданид. Таким образом, в дальнейшем кватернизацию ПЭИ проводили бромэтаном.

Для сорбента П-ПЭИ_{кв}-1 также были получены хроматограммы смесей анионов при использовании двухзарядных элюентов 5 мМ раствора ГФК с рН 6 и 2мМ сульфата натрия (рис. 45). Использование последнего элюента происходит в прямом варианте УФ-детектирования при $\lambda=210$ нм, что позволяет заметно повысить чувствительность определения анионов.

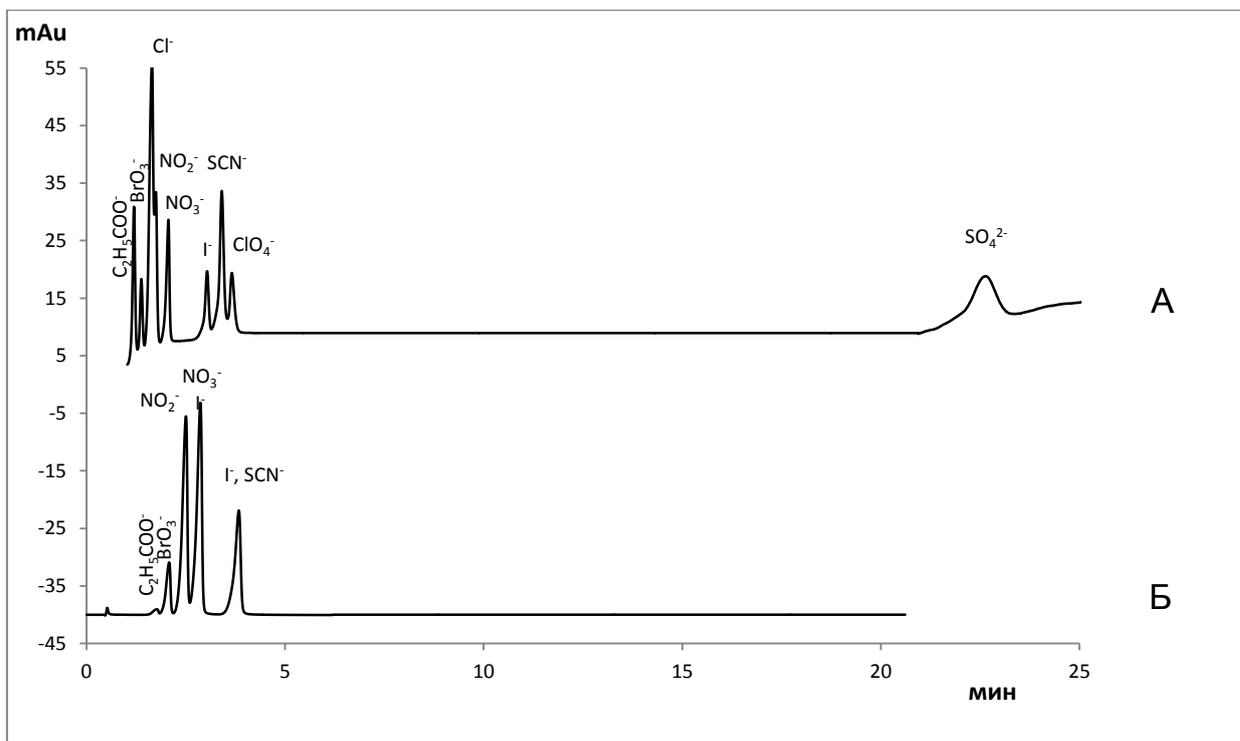


Рис. 45. Хроматограммы смесей анионов на сорбенте П-ПЭИ_{кв}-1. Матрица: Kromasil. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Длина волны УФ-детектирования и элюент: А -- $\lambda=294$ нм и 5 мМ ГФК с рН 6, Б - $\lambda=210$ нм и 2 мМ Na₂SO₄, F=1,0 мл/мин. Размер колонки: 100×3 мм.

Как показал эксперимент, использование двухзарядных элюентов для разделения представленных смесей анионов нецелесообразно вследствие низкой селективности разделения, которую не удастся улучшить даже путем разбавления подвижной фазы. Однако двухзарядный ГФК с рН 6 может быть успешно использован в качестве элюента для экспрессного определения сильноудерживаемых однозарядных анионов, таких как иодид-, роданид- и перхлорат-. Кроме того, при использовании 5 мМ раствора ГФК с рН 6 возможно элюирование двухзарядного сульфат-иона в течение 25 минут анализа (рис. 45). Таким образом, в отличие от ПЭА на основе силикагеля, модифицированных ПЭВП, на сорбентах типа П-ПЭИ_{кв} фосфат- и двухзарядный сульфат-ионы демонстрируют значительно более высокое сродство к матрице и элюируются гораздо позже всех однозарядных анионов. Похожая картина наблюдается для группы гидрофильных анионообменников типа П-ионен с короткими алифатическими участками (до 5 атомов) и высокой плотностью заряда у полимера-модификатора [71].

Таблица 11. Эффективность анионообменника П-ПЭИ_{кв}-1 (матрица Kromasil) (N, тт/м·10⁻³) в зависимости от природы подвижной фазы.

Анион	5 мМ ГФК с рН 4	5 мМ ГФК с рН 6	2 мМ Na ₂ SO ₄
C ₂ H ₅ COO ⁻	30	26	8
CH ₃ COO ⁻	34	–	–
HCOO ⁻	32	–	–
BrO ₃ ⁻	33	35	18
Cl ⁻	17	16	–
NO ₂ ⁻	19	22	20
NO ₃ ⁻	29	37	26
Γ	81	80	35
SCN ⁻	91	94	–
ClO ₄ ⁻	72	92	–
H ₂ PO ₄ ⁻	53	–	–

ПЭА, модифицированный кватернизованным ПЭИ, имеет высокие значения эффективности по анионам (табл. 11) при использовании в качестве элюента ГФК, особенно для иодид-, роданид- и перхлорат-ионов (более 70000 тт/м). Сравнивая эти значения со значениями для П-ПЭВП анионообменников можно отметить, что эффективность колонок, заполненных ПЭА на основе П-ПЭИ_{кв}, оказывается заметно выше, в особенности для слабоудерживаемых (например, для ацетата и формиата более чем в 4 раза) и сильноудерживаемых анионов (для иодида и роданида в 5 и 8 раз, соответственно). Высокая в целом эффективность полученных ПЭА обеспечивается пелликулярной структурой данных сорбентов.

Для сравнения селективности ПЭА, модифицированных полимерами разной структуры, были построены шкалы селективности относительно хлорид-иона для сорбентов с одинаковым типом матрицы (немодифицированный Kromasil): П-ПЭИ_{кв}-1 и П-ПЭВП-0,5. Выбор последнего обусловлен тем, что он позволяет разделять сильноудерживаемые анионы (иодид-, роданид-, перхлорат-) за приемлемое время, в отличие от анионообменника П-ПЭВП-0,75.

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, удержание поляризуемых ионов на сорбенте П-ПЭИ_{кв}-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. 46). Таким образом, варьирование природы полимера-модификатора при синтезе ПЭА обеспечивает значительное изменение селективности.

Для сильноудерживаемых анионов (роданида и перхлората) чуть лучшую селективность демонстрирует ПЭА, модифицированный ПЭВП (рис. 40), однако в данных условиях на этом сорбенте пик иодида сливается с системным. Кроме того, в отличие от анионообменника модифицированного ПЭИ не удается определить фосфат-ион в смеси других анионов, поскольку он сливается в этих условиях с формиатом. По слабоудерживаемым анионам – ацетату, формиату и бромату – структура полимера незначительно влияет на селективность ПЭА. Для анионообменника П-ПЭИ_{кв}-1 невозможным оказывается разделения пары анионов хлорид/нитрит, а для П-ПЭВП-0,5 – фторид/хлорид. Оба полимера не позволяют полностью разделить бромид- и нитрат-ионы. Таким образом, варьирование природы полимера-модификатора при синтезе ПЭА обеспечивает значительное изменение селективности.

Лучшей разделяющей способностью, благодаря большей эффективности, обладает ПЭА, модифицированный ПЭИ, - десять анионов за 20 минут (при использовании ПЭВП восемь анионов за 40 минут).

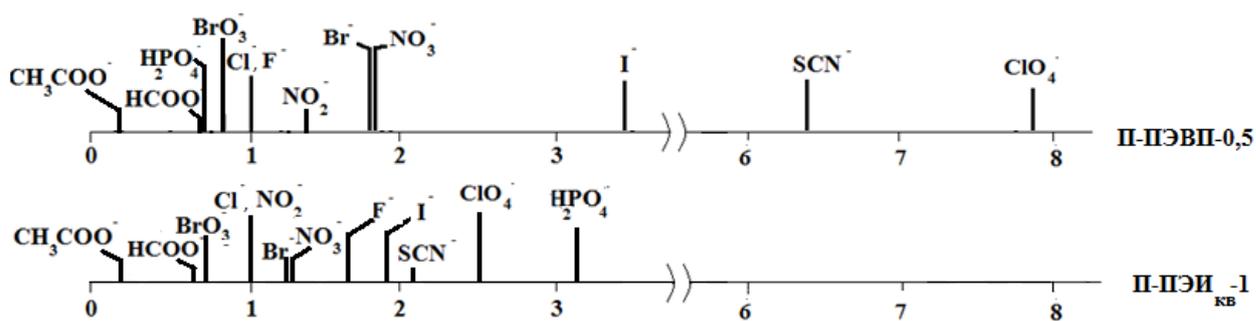


Рис. 46. Шкалы селективности относительно хлорида для колонок, заполненных ПЭА П-ПЭИ_{кв}-1 и П-ПЭВП-0,5 (матрица Kromasil). Элюент: ГФК с рН 4, F=1 мл/мин. Размер колонки: 100×3 мм.

Порядок элюирования исследованных анионов (за исключением фторида и фосфата) не зависит от структуры модифицирующего полимера, в отличие от прочности полимерного покрытия к воздействию соляной кислоты. При

пропускании 10 мМ раствора соляной кислоты через колонку, заполненную сорбентами типа П-ПЭИ_{кв}, емкость падает до нуля (происходит смывание полимерного функционального слоя), в отличие от ПЭА, модифицированных ПЭВП и полимерами класса ионены. Возможно, это связано с высокой гидрофильностью ПЭИ, которая способствует смыванию полимерного слоя закрепленного за счет электростатического взаимодействия. Стоит отметить, что слой ПЭИ адсорбированный на поверхности немодифицированного силикагеля (закрепление его происходит в том числе и за счет электростатического взаимодействия) оказывается тоже неустойчив к промывке сорбента раствором соляной кислоты (глава 4).

Таким образом, при синтезе ПЭА переход от использования ПЭВП к кватернизованному ПЭИ в качестве полимера-модификатора оказывается перспективным с точки зрения получения сорбентов с высокой эффективностью (до 900000 тт/м для роданид-иона) и альтернативной селективностью, обеспечивающей разделение таких пар анионов как хлорид/фторид и фосфат/формиат. Однако на анионообменниках типа П-ПЭИ_{кв} существует проблема разделения пар анионов хлорид/нитрит и бромид/нитрат. Необходимого улучшения селективности разделения последней удастся добиться, во-первых, при использовании другого кватернизирующего агента (1,4-БДДГЭ) (рис. 44), а во-вторых, при ковалентном закреплении слоя ПЭИ при использовании 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера (глава 5).

3.4. Изучение стабильности

Основным недостатком ПЭА является их низкая стабильность и ограниченный срок эксплуатации. Из хроматограмм на рис. 47 видно, что уже через месяц работы колонки, заполненной сорбентом П-ионен6,10-0,5 (матрица Luna SCX), заметно падает ее эффективность и разделяющая способность, а также увеличивается мертвое время. Для сильноудерживаемых анионов (фосфата, иодида, роданида, сульфата) характерно также уменьшение времен удерживания. Кроме того, в процессе эксплуатации наблюдается увеличение обратного давления хроматографической колонки вследствие усадки сорбента и образования пустоты на входе в колонку.

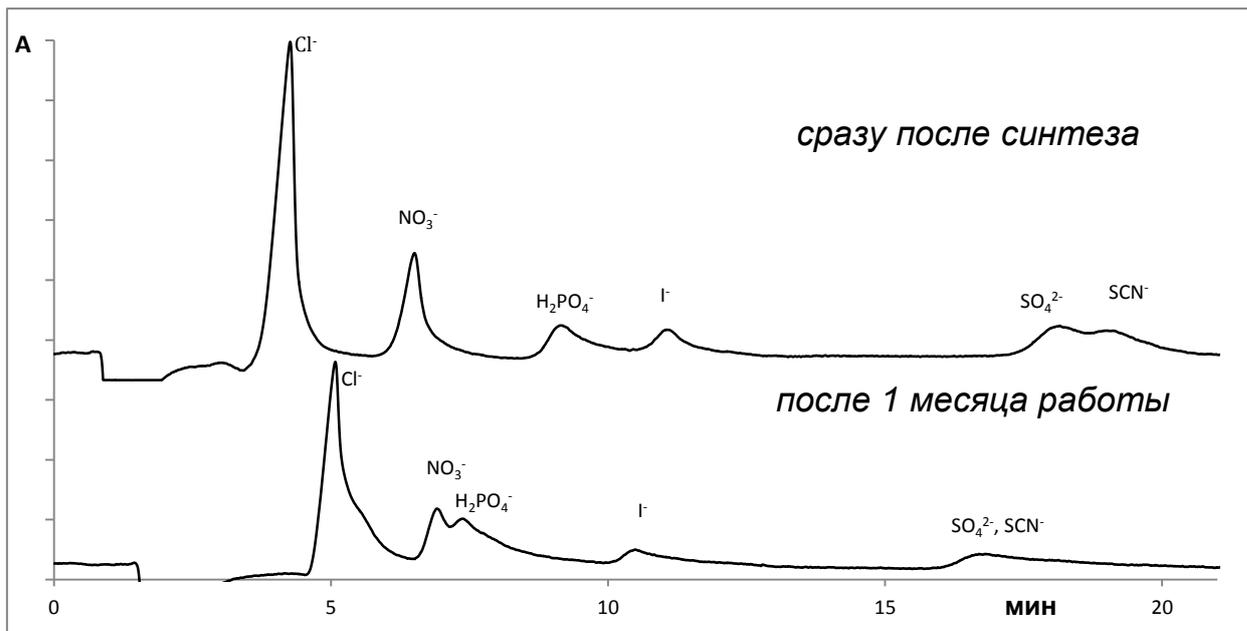


Рис. 47. Хроматограммы смесей анионов на колонке, заполненной сорбентом П-ионен6,10-0,5 (матрица Luna SCX) сразу после синтеза и через 1 месяц эксплуатации. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 1,5 мМ ГФК с pH 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 150×3 мм.

К возможным причинам ухудшения хроматографических характеристик и роста обратного давления колонки в процессе эксплуатации относят сорбцию тяжелых металлов, микробную контаминацию, а также низкую плотность упаковки сорбента в колонку или химическое растворение матрицы (что обуславливает образование локальных уплотнений сорбента и полостей). В литературе встречается объяснение, которое связывает уменьшение времен удерживания с изменением конформации полимера-модификатора, приводящее к компенсации положительного заряда и, соответственно, к падению емкости. Возможно именно по этой причине, после перерыва работы колонки, заполненной ПЭА, происходит падение времен удерживания анионов, после чего они постепенно возвращаются к стабильным значениям (рис. 48).

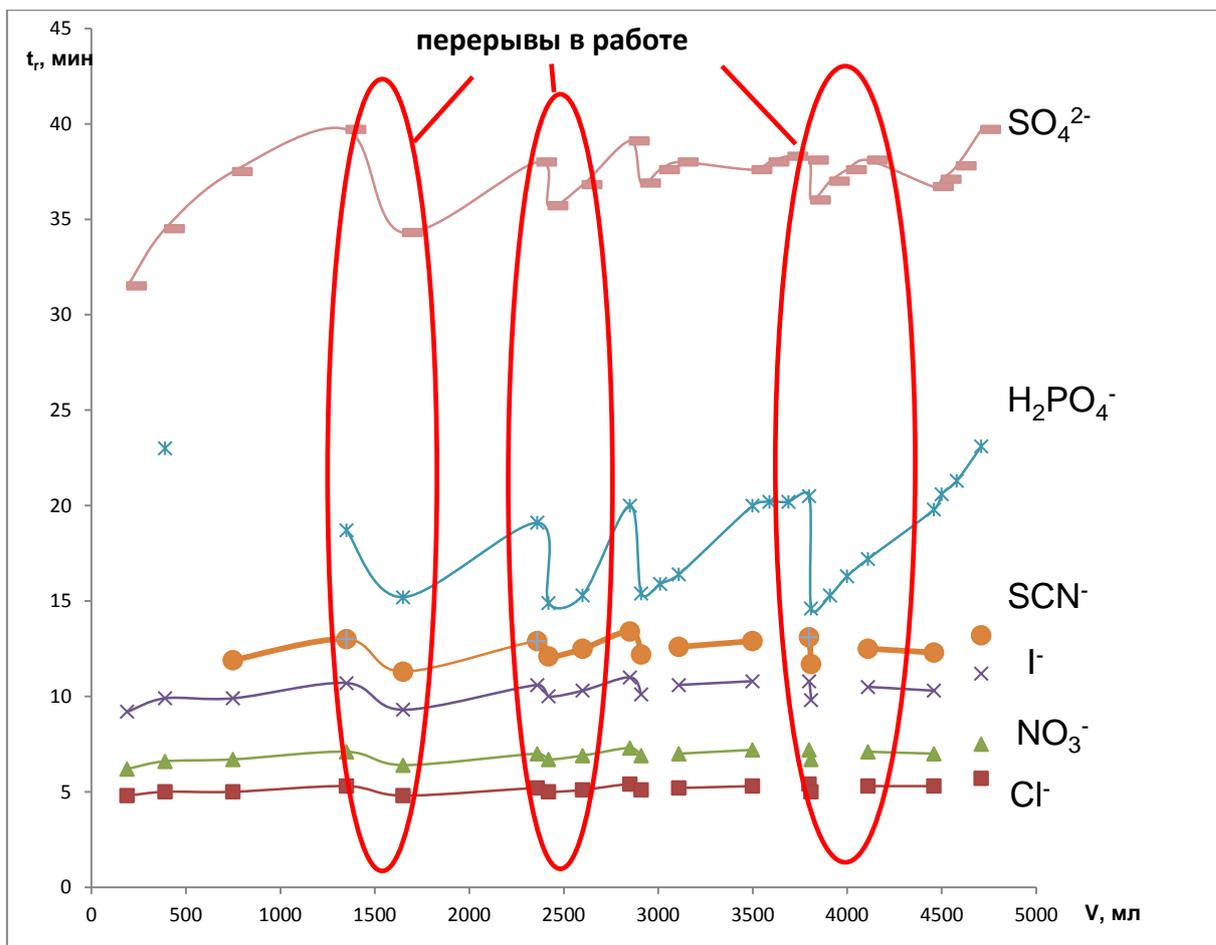


Рис. 48. Зависимость времен удерживания анионов (t_r , мин) от объема пропущенного элюента (V , мл) на сорбенте П-ионен6,10-0,5 (матрица Silasorb 600). Элюент: 1,5 мМ ГФК с pH 6, $F=1$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 150×3 мм.

Возможное объяснение такой особенности состоит в том, что в период времени, когда колонка не используется, происходит скручивание полимера-модификатора, образующего полиэлектролитный комплекс на поверхности матрицы. В результате такого изменения конформации полимера количество анионообменных центров, не задействованных в образовании связи с отрицательно заряженными группами поверхности, уменьшается, как и емкость сорбента (рис. 49). При возобновлении работы и протекании элюента через колонку происходит постепенный рост времен удерживания до определенного значения, которое сохраняется практически неизменным до следующего перерыва в работе колонки, что свидетельствует об обратимости процесса изменения конформации полимера в ПЭА. Такая тенденция характерна как для сорбентов на

основе немодифицированного силикагеля, так и для традиционных ПЭА на основе сульфированных матриц.

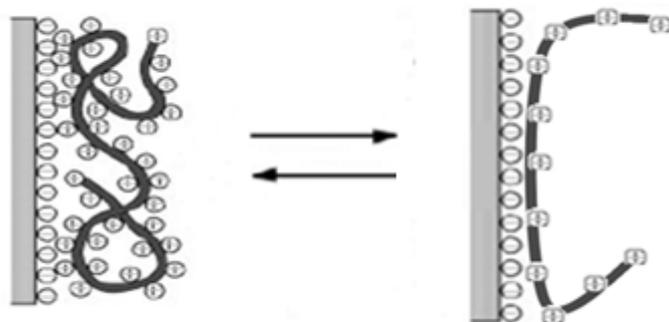


Рис. 49. Изменение конформации полимера в полиэлектролитном анионообменнике.

Таким образом, для улучшения эксплуатационных характеристик колонок, заполненных ПЭА, мы предполагали оптимизацию по нескольким направлениям: условия синтеза (природа матрицы, полимера-модификатора, его количества при синтезе, способ модифицирования (статический или динамический)), условия упаковки (состав раствора для суспензирования сорбента, давление, температура, подвижная фаза при упаковке), условия эксплуатации (природа подвижной фазы, наличие примесей, микробных колоний), а также подбор условий для регенерации сорбента. В качестве объекта исследования были выбраны ПЭА на основе немодифицированных матриц Silasorb 600 и Kromasil, модифицированных кватернизованным ПВП.

3.4.1. Оптимизация условий синтеза

Для проверки возможности ухудшения хроматографических характеристик колонок, заполненных ПЭА, в процессе эксплуатации за счет механических повреждений или растворения матрицы, было проведено изучение стабильности немодифицированного силикагеля. Для этого силикагель Silasorb 600 заполнили в колонку в условиях, аналогичных тем, в которых заполнялись колонки ПЭА. Через данную колонку в постоянном режиме пропускали элюент (1,5 мМ раствор ГФК с рН 6) со скоростью 1 мл/мин. Всего было пропущено около 13 литров подвижной фазы, что соответствует 220 часам непрерывной работы, при этом не наблюдали ни увеличения давления в системе, ни усадки сорбента в колонке. Эксперимент был

воспроизведен с аналогичным результатом: через вторую колонку, заполненную Silasorb 600, пропустили около 15 литров элюента, что соответствует 250 часам стабильной работы колонки.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что матрица Silasorb 600 в процессе заполнения колонки и пропускания элюента не подвергается механическому разрушению или растворению, и может быть использована для синтеза ПЭА.

Для проверки влияния природы матрицы сорбента на стабильность в процессе эксплуатации и хроматографические параметры ПЭА в одинаковых условиях синтезировали два сорбента, в качестве матрицы для которых использовали силикагель с ковалентно-привитыми сульфогруппами Luna SCX и немодифицированный силикагель Silasorb 600. Используемые матрицы характеризуются сопоставимыми значениями площадей поверхности, размерами пор и диаметрами частиц (табл. 2).

Через колонки, заполненные полученными сорбентами, в постоянном режиме пропускали элюент 1,5 мМ раствор ГФК с рН 6 со скоростью потока 1 мл/мин. Для изучения хроматографических параметров полученных ПЭА использовали модельную смесь, состоящую из четырех неорганических анионов: хлорида, нитрата, иодида и роданида. На рис. 50 представлены хроматограммы модельной смеси анионов в начале и конце эксплуатации. В обоих случаях наблюдали резкий и необратимый скачок обратного давления колонки, что приводило к невозможности их дальнейшей эксплуатации.

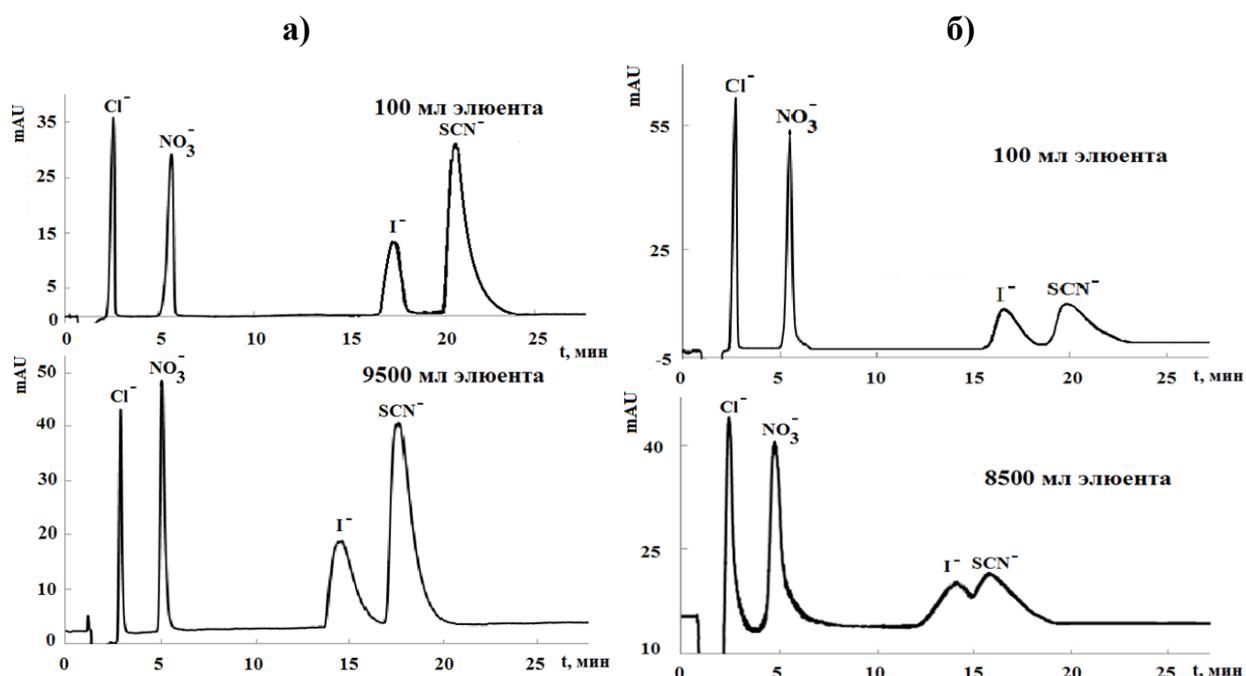


Рис. 50. Хроматограммы модельной смеси анионов в начале и в конце эксплуатации колонки, заполненной сорбентом П-ПЭВП-0,5. а - матрица Silasorb 600, б - матрица Luna SCX. Элюент: 1,5 мМ ГФК с рН 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 150×3 мм.

Как видно из представленных хроматограмм, для обоих ПЭА в процессе эксплуатации наблюдается уменьшение времен удерживания анионов и размывание пиков. В табл. 12 приведены эксплуатационные и хроматографические параметры синтезированных ПЭА.

Таблица 12. Эксплуатационные характеристики и хроматографические параметры анионообменника П-ПЭВП-0,5 на разных матрицах.

Матрица Luna SCX						
Время эксплуатации колонки, ч	Объем пропущенного элюента, мл	Анион	Начало эксплуатации		Конец эксплуатации	
			t_r' , мин	N, тт/м·10 ⁻³	t_r' , мин	N, тт/м·10 ⁻³
140	8500	NO ₃ ⁻	5,7	9	4,6	4
		SCN ⁻	19,5	6	17,3	3
Матрица Silasorb 600						
Время эксплуатации колонки, ч	Объем пропущенного элюента, мл	Анион	Начало эксплуатации		Конец эксплуатации	
			t_r' , мин	N, тт/м·10 ⁻³	t_r' , мин	N, тт/м·10 ⁻³
155	9500	NO ₃ ⁻	5,6	6	5,0	5
		SCN ⁻	21,1	20	17,6	11

Как видно из представленных данных, природа матрицы ПЭА практически не влияет на максимальный срок эксплуатации колонки. При прохождении элюента через колонки на обоих анионообменниках наблюдали ухудшение хроматографических параметров: уменьшение времен удерживания анионов, ухудшение эффективности и селективности разделения.

Таким образом, показано, что природа силикагеля, используемого в качестве матрицы при синтезе ПЭА, не влияет на эксплуатационные параметры сорбента. В то же время экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на стабильность колонок, заполненных ПЭА, влияет природа полимера-модификатора. Так при использовании полимеров класса ионены (ионен-3,6, ионен-6,6) срок эксплуатации колонок оказывается меньше, чем при модифицировании матрицы силикагеля Silasorb 600 кватернизованным ПВП (табл. 15). Тогда как количество полимера-модификатора не оказывает заметного влияния на срок эксплуатации ПЭА.

Кроме того, как уже было сказано выше, в ходе работы продемонстрировано, что на стабильность колонки влияет способ модифицирования матрицы полимером (динамический или статический). Наилучшие результаты для повышения срока эксплуатации ПЭА обеспечивает синтез в статических условиях с модификатором ПЭВП.

Интересный результат получен при использовании другого кватернизирующего агента для ПВП. Так в случае использования для создания четвертичного атома азота в ПВП 1,4-БДДГЭ сорбент стабилен на протяжении более 600 часов.

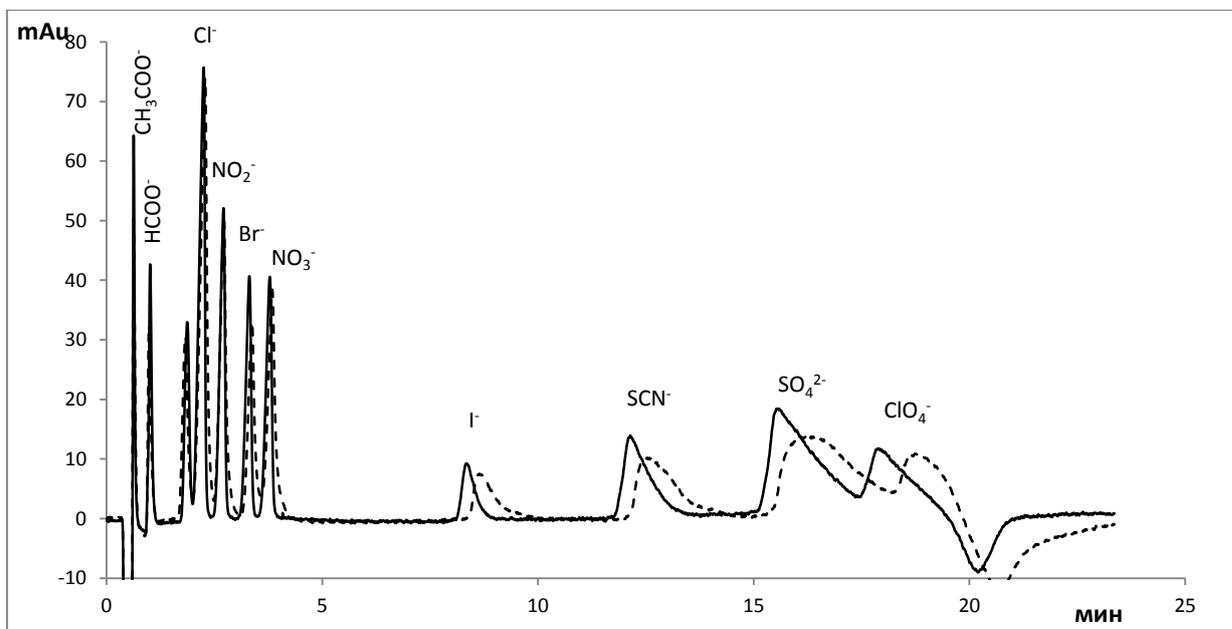


Рис. 51. Хроматограммы смеси анионов на сорбенте П-ПВП_{кв}-0,08 (кватернизирующий агент – 1,4-БДДГЭ) в начале эксплуатации (сплошная линия) и через 30 литров (пунктирная). Матрица: Kromasil. Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Как видно из хроматограмм на рис. 51 времена удерживания по всем анионам меняются незначительно в процессе эксплуатации (в пределах 5 %), и даже немного возрастают. Такие результаты, возможно, связаны с тем, что параллельно процессу кватернизации протекает процесс сшивки полимерных цепей, что способствует стабилизации полиэлектролитного комплекса в процессе эксплуатации. Однако эффективность и форма пиков ухудшаются, как и в случае с сорбентом, модифицированным ПВП кватернизованным этилбромидом.

3.4.2. Оптимизация условий заполнения сорбентов в колонки

Исследования в области упаковки показали, что для каждого типа сорбента необходима оптимизация условий их заполнения в колонку. Так в данной работе для анионообменника П-ПЭВП-0,5 (матрица Silasorb 600) проводили оптимизацию состава суспензии, подвижной фазы, давления и температуры заполнения сорбента в колонку (табл. 15). При изменении одного из факторов фиксировали все остальные. Наилучшими условиями из исследованных оказались: 50 мМ ГФК с рН 7 (раствор для суспензии), 1,5 мМ ГФК с рН 6 (прокачиваемая при упаковке фаза), упаковка при комнатной температуре и давлении 250 бар. Кроме того,

эксперименты по изучению влияния плотности упаковки (когда определяли массу сорбента, упакованного в колонку) на стабильность анионообменников на основе Silasorb 600 показали, что при увеличении плотности упаковки сорбента в колонку растёт и срок ее эксплуатации до момента необратимого роста обратного давления (табл. 15).

Поскольку сорбенты типа П-ПЭВП (как и П-ионен) характеризуются необратимым ростом обратного давления, приводящего к тому, что колонку эксплуатировать в дальнейшем становится невозможным, основным критерием стабильности для этого типа анионообменников был выбран – максимальный срок эксплуатации. В связи с этим оптимизация большого числа параметров при заполнении оказывается довольно затратным по времени процессом. Поэтому обычно выбирают какой-то один, наиболее важный фактор, влияющий на упаковку. Известно, что тип растворителя для приготовления суспензии сорбента относится именно к таким факторам, определяющим качество упаковки колонки. Это связано с тем, что суспензия должна сохранять стабильность, начиная от переноса ее в резервуар набивочного устройства и в течение всей упаковки, то есть необходимо замедлять или исключать ее седиментацию [101]. Предпочтение следует отдавать растворителям, дающим с данным сорбентом истинную суспензию, которая осаждается в виде плотного, труднодиспергируемого осадка. Для каждого сорбента существует оптимальный состав суспензионного раствора, дающий наилучшую упаковку слоя сорбента.

В данной работе отдельное изучение влияния состава раствора для суспензии и подвижной фазы при упаковке на хроматографические свойства колонки проведено для сорбента П-ПЭВП-0,5 (матрица Kromasil) (табл. 13).

Таблица 13. Варианты условий заполнения колонок сорбентом П-ПЭВП-0,5 (матрица Kromasil). Размер колонки: 100×3 мм.

Вариант	Подвижная фаза	Раствор для суспензии
1	Ацетонитрил	50 мМ ГФК с рН 7
2	Ацетонитрил	0,1М КСl (50%), этанол (40%), диоксан
3	1,5 мМ ГФК с рН 6	50 мМ ГФК с рН 7
4	1,5 мМ ГФК с рН 6	0,1М КСl (50%), этанол (40%), диоксан

Предложенный набор вариантов растворов для суспензии, подвижных фаз и их сочетаний обусловлен различной вязкостью растворов. Раствор 50 мМ ГФК с рН 7 был эмпирически подобран для получения стабильной суспензии несulfированной матрицы Silasorb 600, а более вязкий 0,1 М КСl (50%), этанол (40%), диоксан (10%) – для ковалентно-модифицированных силикагелей. В качестве подвижной фазы для заполнения колонки анионообменником использовали раствор ГФК, которой впоследствии служил элюентом при изучении стабильности, а также ацетонитрил, который характеризуется меньшей вязкостью. Критериями оценки качества упаковки сорбентов в колонки в данной многофакторной задаче были выбраны времена удерживания (как характеристика плотности упаковки сорбентов) и эффективность колонки.

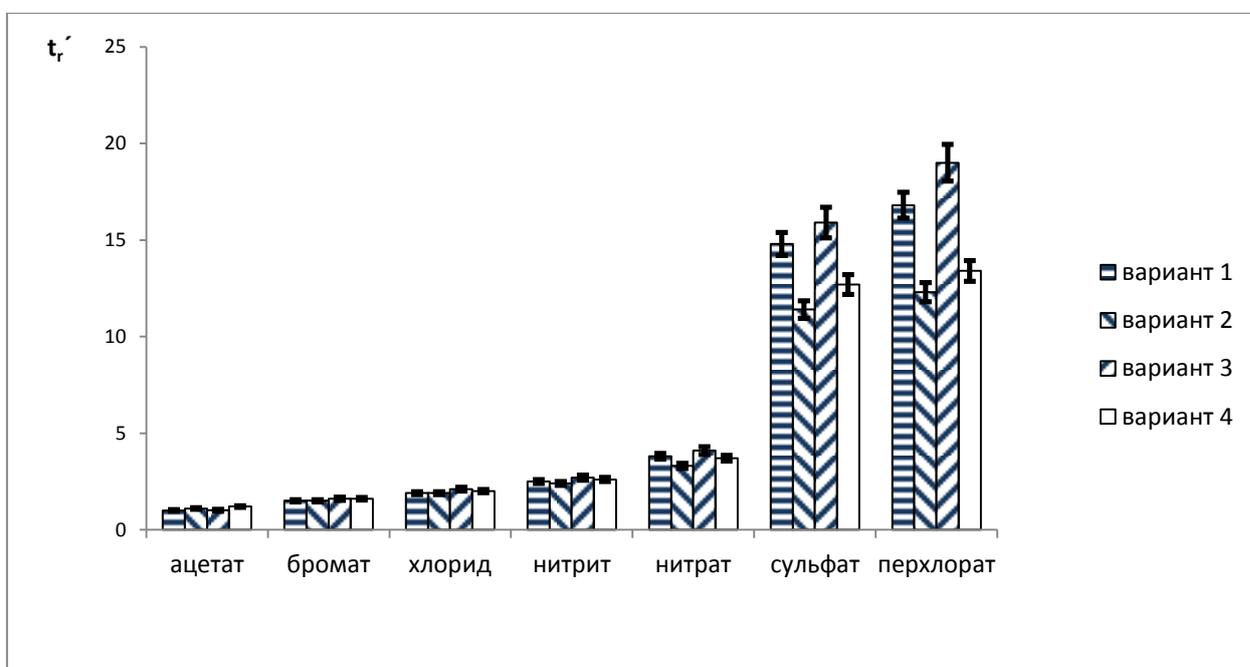


Рис. 52. Исправленные времена удерживания анионов (t'_r , мин) на сорбенте П-ПЭВП-0,5 (матрица Kromasil), при различных вариантах условий упаковки. Элюент: 1,5 мМ ГФК с рН 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм).

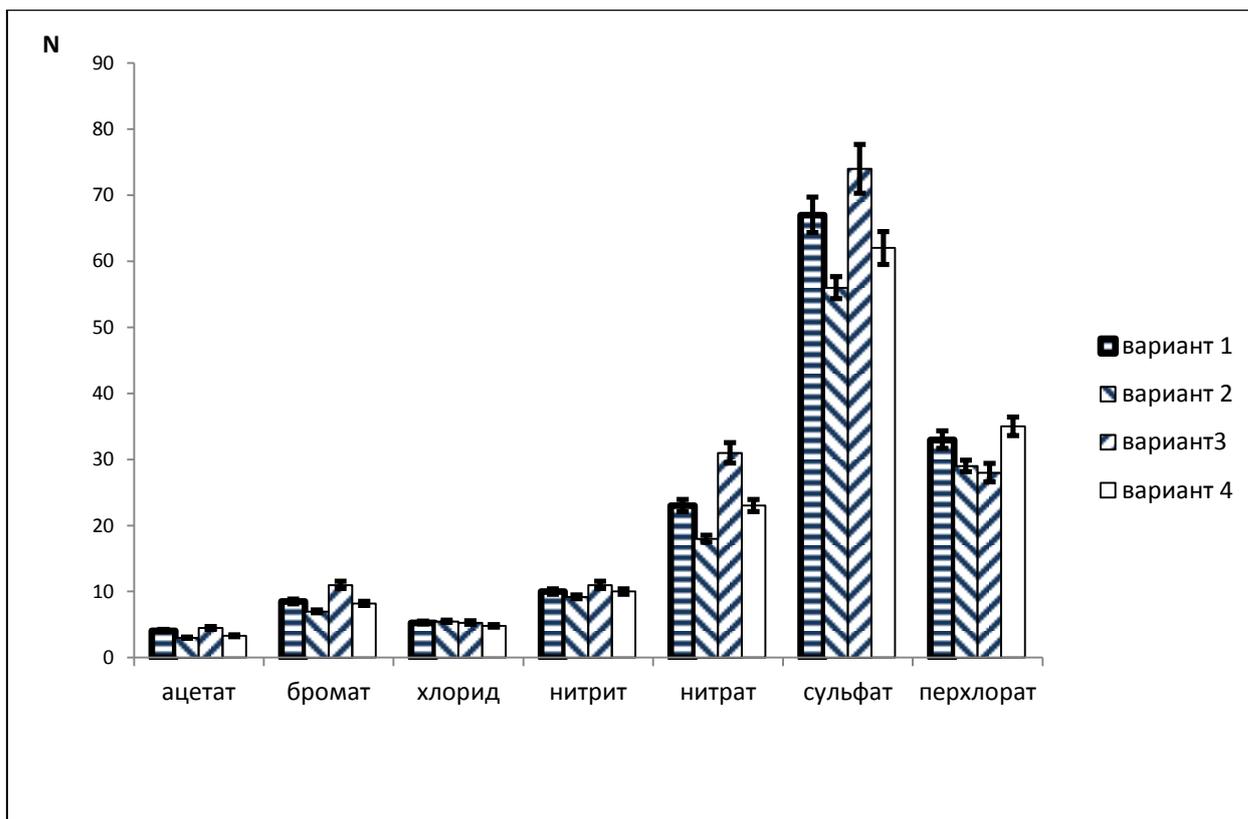


Рис. 53. Эффективность сорбента (N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$) П-ПЭВП-0,5 (матрица Kromasil), при различных вариантах условий упаковки.

Как видно из рис. 52, максимальные времена удерживания по всем анионам наблюдаются при использовании суспензии и подвижной фазы варианта 3. Это может свидетельствовать о большей плотности упаковки сорбента в колонку. Вариант 3 также обеспечивает лучшую эффективность по всем анионам, кроме перхлората, при этом для ряда анионов эффективность по сравнению с вариантом 2, предполагающим использование органических растворителей в подвижной фазе и суспензии, возрастает почти в полтора раза для бромат-, нитрат- и сульфат-ионов (рис. 53). Таким образом, использование суспензии состава 50 мМ ГФК с рН 7 и подвижной фазы 1,5 мМ ГФК с рН 6 представляются оптимальными из предложенных условий. Стоит отметить, что близкие значения эффективности наблюдаются при использовании варианта 1, предполагающего аналогичный состав суспензии. Наиболее выражено преимущество вариантов 1 и 3 для двухзарядного сульфат-иона. Кроме того, полученные результаты подтверждают тот факт, что использование подвижной фазы и раствора для

суспензии с близкой вязкостью способствует более качественной упаковке сорбента в колонку [102].

3.4.3. Оптимизация условий эксплуатации

Ранее в литературе описан способ повышения стабильности в процессе эксплуатации ПЭА: добавка в подвижную фазу 5-10% ацетонитрила или метанола оказывается оптимальным способом борьбы с микробной контаминацией [106]. В данной работе показано, что использование деионизованной воды вместо дистиллированной, либо дистиллированной с добавкой 5 мМ ЭДТА заметно увеличивает срок эксплуатации колонки (табл. 15). Возможной причиной такого поведения является наличие примесей тяжелых металлов, которые сорбируясь в колонке, блокируют центры ионного обмена сорбента.

Также для улучшения формы пиков, как показал эксперимент, эффективным способом является промывка колонки в обратном направлении 10 мМ раствором ЭДТА (50 мл со скоростью 0,5 мл/мин) (рис. 54), что вероятнее всего обусловлено вымыванием сорбированных металлов, связывающихся с ЭДТА в растворимые комплексные соединения. Однако достигнуть первоначальных значений эффективности таким способом не удастся (табл. 14). Кроме того, из хроматограмм на рис. 54 можно сделать вывод о том, что падение времен удерживания анионов в ходе эксплуатации ПЭА, - процесс необратимый, что свидетельствует в пользу гипотезы о смывании части полимерного слоя с матрицы.

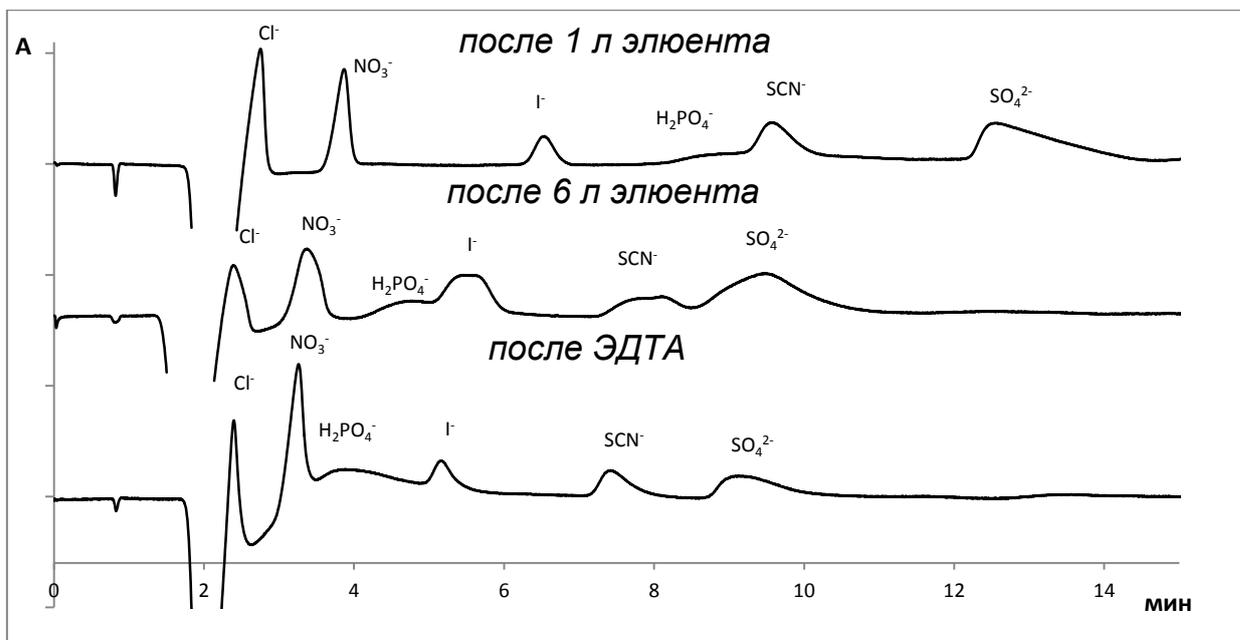


Рис. 54. Хроматограммы смесей анионов на колонке, заполненной сорбентом П-ионен6,6-0,5 (матрица Silasorb 600). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 1,5 мМ ГФК с рН 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 150×3 мм.

Таблица 14. Эффективность колонки на разной стадии работы (N, тт/м·10⁻³). Сорбент: П-ионен6,6-0,5 (матрица Silasorb 600).

Анион	после 1 л элюента	после 6 л элюента	после ЭДТА
Cl ⁻	11	5	19
NO ₃ ⁻	19	5	13
I ⁻	29	4	17
SCN ⁻	23	5	17
SO ₄ ²⁻	8	4	7

Кроме того, такая регенерация колонки имеет смысл, если не происходит резкого скачка обратного давления, характерного для сорбентов типа П-ПЭВП и П-ионен как на основе сульфированной матрицы, так и немодифицированного силикагеля. Стоит отметить, что обратное давление колонок, заполненных ПЭА, растет в процессе эксплуатации постепенно. После пропускания определенного количества подвижной фазы оно резко возрастает до значений порядка 200 бар. Такая колонка уже не может быть использована и не подлежит регенерации.

Для повышения стабильности ПЭА было изучено влияние различных факторов на максимальный срок эксплуатации колонки, заполненной сорбентом на

основе несulfированного силикагеля модифицированного ПЭВП (табл. 15). 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 15. 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 ₂ PO ₄ , pH 7	170
		0,1М NaH ₂ PO ₄ , 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 ³	130
		0,34 г/см ³	150
		0,38 г/см ³	370

Таким образом, впервые был реализован синтез ПЭА на основе немодифицированного силикагеля (Silasorb 600, Kromasil) и подобраны оптимальные условия разделения (подвижная фаза, концентрация) для двенадцати органических и неорганических анионов. Показано, что использование ПЭИ в качестве полимера-модификатора способствует получению более эффективных поверхностно-модифицированных анионообменников с высокой разделяющей способностью. Также проведена оптимизация процесса кватернизации полимера (подобран кватернизирующий агент) с точки зрения селективности получаемого ПЭА. Однако, для поверхностно-модифицированных анионообменников с закреплением полимерного слоя за счет образования полиэлектролитного комплекса существует проблемы, связанные как со стабильностью, так и с селективностью этих сорбентов. Например, на П-ПЭИ_{кв} не удастся подобрать условия разделения пар анионов бромид/нитрат и хлорид/нитрит.

Для повышения стабильности ПЭА на основе несulfированного силикагеля модифицированного ПЭВП были оптимизированы условия эксплуатации и упаковки ПЭА в колонки. Однако, в результате эксперимента установлено, что для сорбентов типа П-ПЭВП и П-ионен как на основе sulfированной матрицы, так и немодифицированного силикагеля, характерен резкий и необратимый рост обратного давления колонки в течение относительно короткого периода времени (максимальный срок эксплуатации колонки, заполненной ПЭА – около 2,5 месяца). Некоторое улучшение хроматографических характеристик колонки (форма пиков и эффективность) в процессе эксплуатации ПЭА возможна при промывании колонки раствором ЭДТА. Однако, времена удерживания уменьшаются необратимо, что вероятнее всего свидетельствует о постепенном смывании полимерного слоя. Перспективными способами повышения стабильности поверхностно-модифицированных анионообменников на наш взгляд являются: использование в качестве кватернизирующего агента ПВП 1,4-БДДГЭ, образование ковалентной связи полимер-матрица (через спейсер), который также позволяет зафиксировать конформацию полимера на поверхности (глава 5), или дополнительная сшивка

адсорбированного слоя полимера на поверхности силикагелевой матрицы бифункциональными агентами (например, 1,4-БДДГЭ) (глава 4).

ГЛАВА 4. Анионообменники с адсорбированным и дополнительно сшитым полимерным слоем

Известны примеры, когда сорбенты на основе силикагелевых матриц, модифицированных за счет адсорбции и дополнительной сшивки полимерного покрытия, используют для разделения различных биомолекул [116,117,118]. Закрепляемые полимеры содержат фрагменты различной полярности, что обуславливает возможность адсорбции слоя полимера на матрице, содержащей заряженные группы на поверхности, а также разделение на полученных сорбентах различных полярных соединений за счет электростатических взаимодействий. Теоретически такие сорбенты могут быть использованы и для разделения органических и неорганических анионов. Таким образом, интересным представлялось изучение ионохроматографического поведения анионов на инкапсулированных сорбентах, полученных адсорбцией немодифицированных полиаминов (таких как ПЭИ и ПВП) на несulfированном силикагеле.

4.1. Методика синтеза

Для получения сорбентов с адсорбированным полимерным слоем нами была предложена предельно простая методика синтеза: водную суспензию силикагеля и раствор полимера смешивали при комнатной температуре и интенсивно перемешивали в течение 15 минут, после чего полученный сорбент фильтровали на стеклянном фильтре, промывали водой и высушивали на воздухе.

Для дополнительной стабилизации проводили сшивку полимерных молекул на поверхности между собой [74,116,117,118], используя в качестве сшивающих агентов дигалогеналканы или диглицидиловые эфиры. В данной работе был выбран 1,4-БДДГЭ, который характеризуется высокой реакционной способностью. Кроме того, как показали авторы работы [126], содержание углерода на поверхности матрицы с закрепленным на ней слоем ПЭИ до обработки 1,4-БДДГЭ и после составляет 2,8 и 7%, соответственно, что свидетельствует в пользу образования достаточно большого количества поперечных ковалентных связей между молекулами адсорбированного аминополимера.

4.2. Изучение хроматографических свойств анионообменников

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.

Для сорбентов с адсорбированным слоем ПЭИ было изучено влияние количества полимера при синтезе на хроматографические свойства с целью подбора оптимального соотношения матрица:полимер, обеспечивающего наилучшую селективность и эффективность. Для чего были получены три сорбента с массовым соотношением матрица:полимер, - 1:1, 1:3,5 и 1:7. При увеличении количества полимера при синтезе увеличение ионообменной емкости не пропорционально увеличению количества полимера. По-видимому, количество ПЭИ, способного адсорбироваться на Kromasil, достигает предельного значения (в отличие от количества кватернизованного ПВП, которое может закрепиться за счет образование полиэлектролитного комплекса на поверхности немодифицированного силикагеля Silasorb 600 (глава 3)), поэтому увеличение массового соотношения матрица:полимер с 1:3,5 до 1:7 практически не меняет емкость полученного сорбента (табл. 5). Этот факт подтверждается данными, приведенными в работе [68], в которой авторы утверждают, что после того как поверхность матрицы покрывается базовым тонким слоем полимера адсорбция прекращается, а внешний слой полимера, который закрепляется на этом базовом слое, удерживается слабо и легко удаляется при пропускании через колонку метанола.

На рис. 55 представлены хроматограммы смесей, состоящих из максимально возможного количества анионов, на сорбентах типа А-ПЭИ с разным количеством полимера.

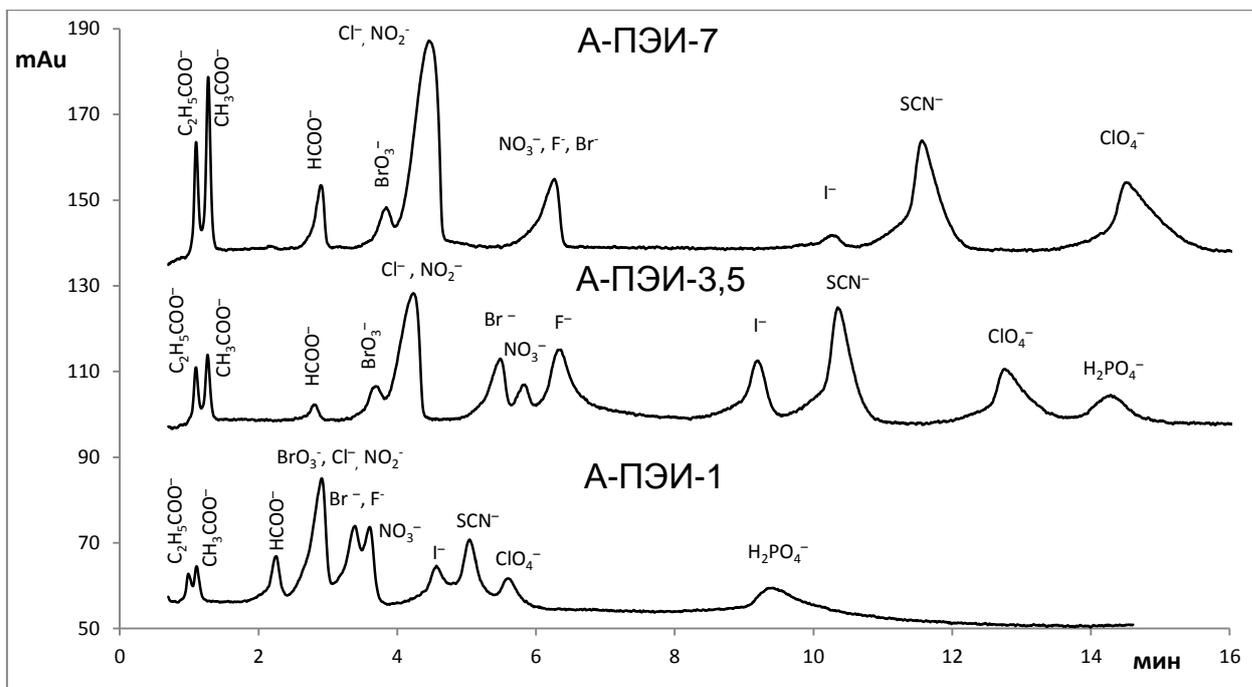


Рис. 54. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А-ПЭИ-1, А-ПЭИ-3,5 и А-ПЭИ-7 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Принципиального изменения селективности разделения для пар анионов, которые плохо делятся на анионообменниках типа А-ПЭИ (бромат/хлорид, хлорид/нитрит, бромид/нитрат), при увеличении количества полимера при синтезе не наблюдается. Однако, как видно из рис. 54, наилучшей разделяющей способностью обладает сорбент с массовым соотношением матрица:полимер 1:3,5, который позволяет проводить разделение не менее двенадцати анионов в течение 15 минут.

Также не удается выявить заметных тенденций в изменении эффективности при увеличении количества полимера, что можно было предполагать, исходя из теоретических представлений об увеличении времени диффузии определяемых анионов с увеличением толщины полимерного слоя (табл. 16). Однако, стоит отметить, высокую эффективность полученных анионообменников в целом, что обеспечивается пелликулярной структурой данных сорбентов.

Таблица 16. Эффективность колонок, заполненных сорбентами А-ПЭИ-1, А-ПЭИ-3,5 и А-ПЭИ-7 (N, гт/м·10⁻³).

Анион	Сорбент А-ПЭИ-1	Сорбент А-ПЭИ-3,5	Сорбент А-ПЭИ-7
C ₂ H ₅ COO ⁻	15	13	15
CH ₃ COO ⁻	21	16	19
HCOO ⁻	14	11	23
Cl ⁻	35	10	13
F ⁻	14	19	-
NO ₃ ⁻	48	19	32
Γ	53	67	58
SCN ⁻	55	57	54
ClO ₄ ⁻	21	45	33

Следует отметить, что для всех анионообменников с адсорбированным слоем ПЭИ невозможно разделение хлорид- и нитрит-ионов, для пар анионов хлорид/бромат и нитрат/бромид пики разделяются только частично. Однако основным недостатком такого типа сорбентов является их невысокая стабильность. Адсорбированный полимерный анионообменный слой смывается с поверхности сорбента в процессе эксплуатации колонки, что приводит к уменьшению анионообменной емкости, времен удерживания анионов и потере селективности.

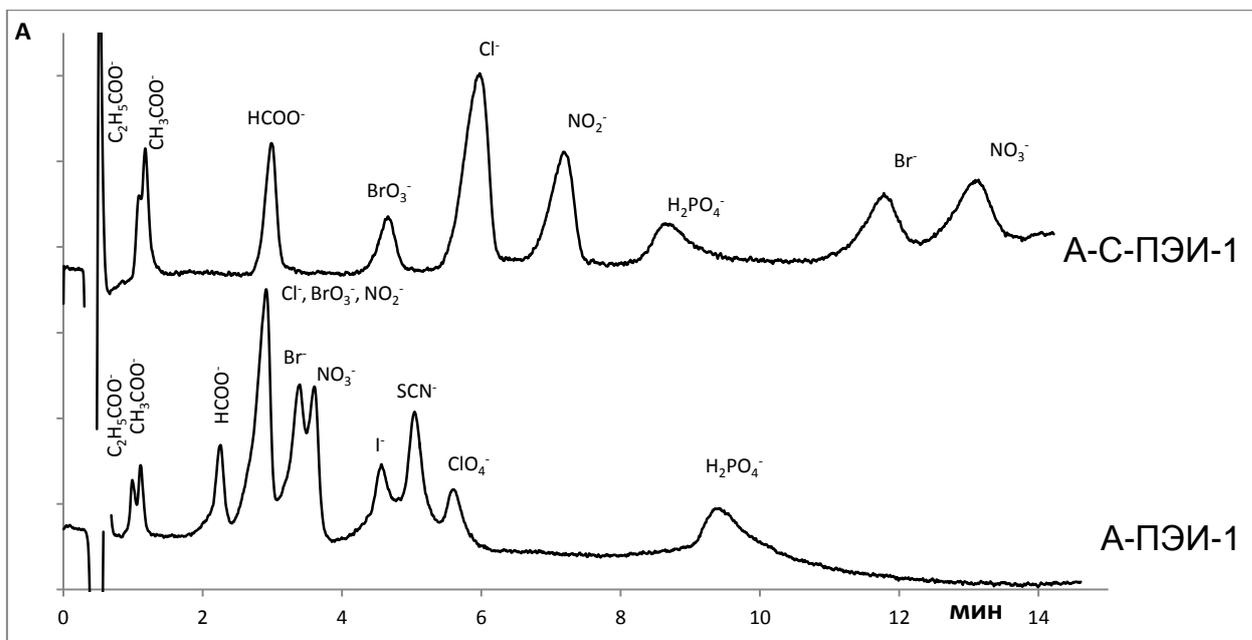


Рис. 55. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами А-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-1 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Сшивка полимерного слоя (анионообменник А-С-ПЭИ-1) приводит к существенному повышению относительного удерживания анионов и селективности по сравнению с сорбентом с адсорбированным ПЭИ (рис. 55,59). Так, 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. Однако значительное повышение емкости анионообменника в процессе сшивки (табл. 5) затрудняет определение сильноудерживаемых анионов, таких как роданид и перхлорат-ионы, которые невозможно элюировать в течение 40 минут.

С целью повышения экспрессности анализа и элюирования сильноудерживаемых анионов были использованы двухзарядные элюенты – ГФК с рН 6 и сульфат натрия. Полученные хроматограммы были сопоставлены с хроматограммами, полученными в идентичных условиях на сорбенте без сшивки (рис. 56, 57).

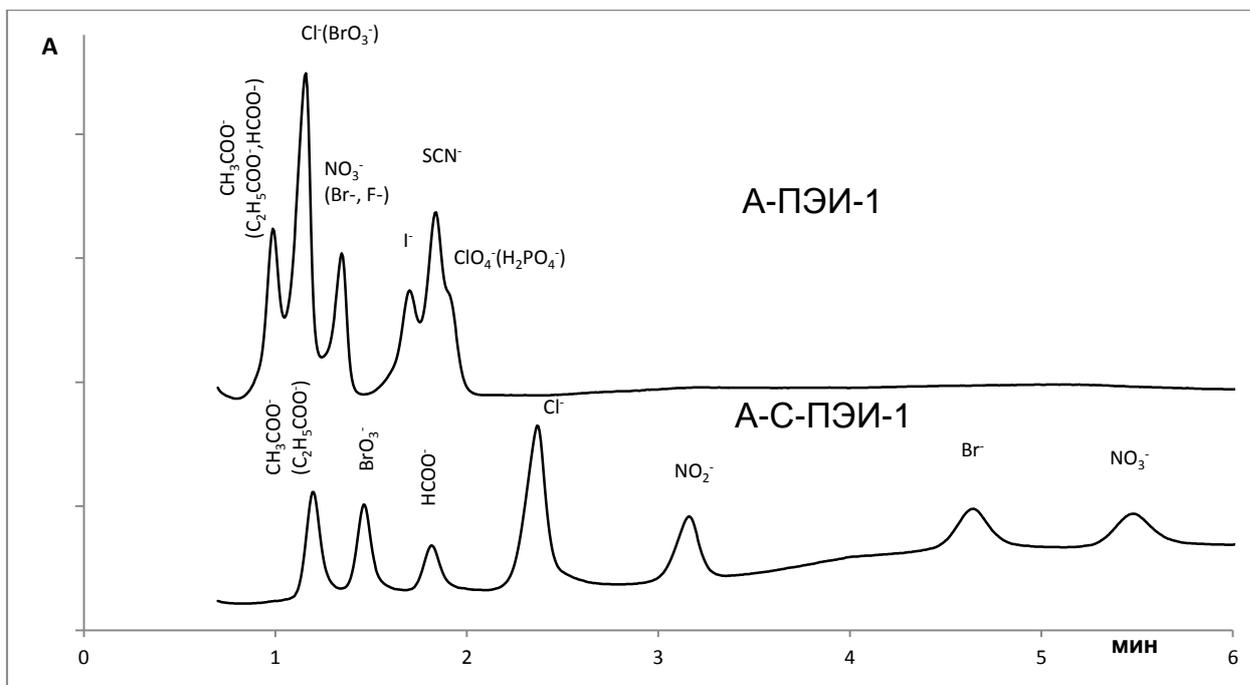


Рис. 56. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами А-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-1 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 6, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Как видно из полученных хроматограмм (рис. 56,57) и значений эффективности по анионам (табл. 17), сорбент со сшитым полимерным слоем проявляет гораздо более высокую разделяющую способность и эффективность по сравнению с сорбентом без сшивки при использовании двухзарядных элюентов. Улучшение разделяющей способности в первую очередь связано с повышением емкости сорбента примерно в 2 раза при проведении сшивки (табл. 5). Однако использование ГФК с рН 6 и сульфата натрия в качестве подвижных фаз не решает проблему экспрессности анализа для сшитого сорбента А-С-ПЭИ-1, поскольку не позволяет элюировать сильноудерживаемые анионы, такие как иодид-, роданид-, перхлорат- и сульфат- в течение 20 минут. Возможным путем для решения этой проблемы является уменьшение емкости А-С-ПЭИ сорбента за счет уменьшения количества полимера при синтезе.

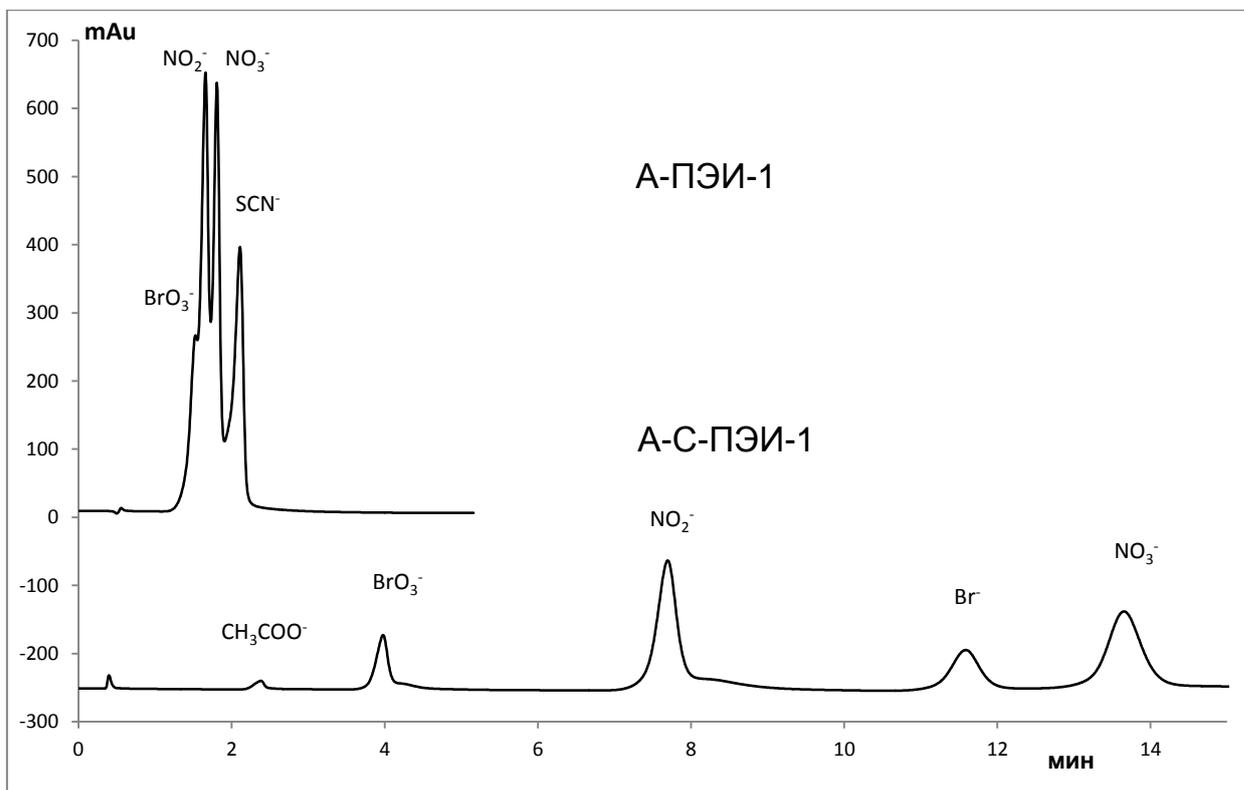


Рис. 57. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами А-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-1 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 50 до 100 мг/л. Элюент: 2 мМ Na₂SO₄, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 17. Эффективность колонок, заполненных сорбентами А-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-1 (N , тг/м·10⁻³).

Анион	ГФК с рН 6		Na ₂ SO ₄	
	Сорбент А-ПЭИ-1	Сорбент А-С-ПЭИ-1	Сорбент А-ПЭИ-1	Сорбент А-С-ПЭИ-1
C ₂ H ₅ COO ⁻	8	12	—	14
BrO ₃ ⁻	—	10	10	31
HCOO ⁻	—	22	—	—
Cl ⁻	10	24	—	—
F ⁻	11	10	-	-
NO ₂ ⁻	—	33	11	42
Br ⁻	—	34	—	46
NO ₃ ⁻	19	38	18	46
I ⁻	—	22	—	—
SCN ⁻	10	—	15	—
SO ₄ ²⁻	37	—	—	—

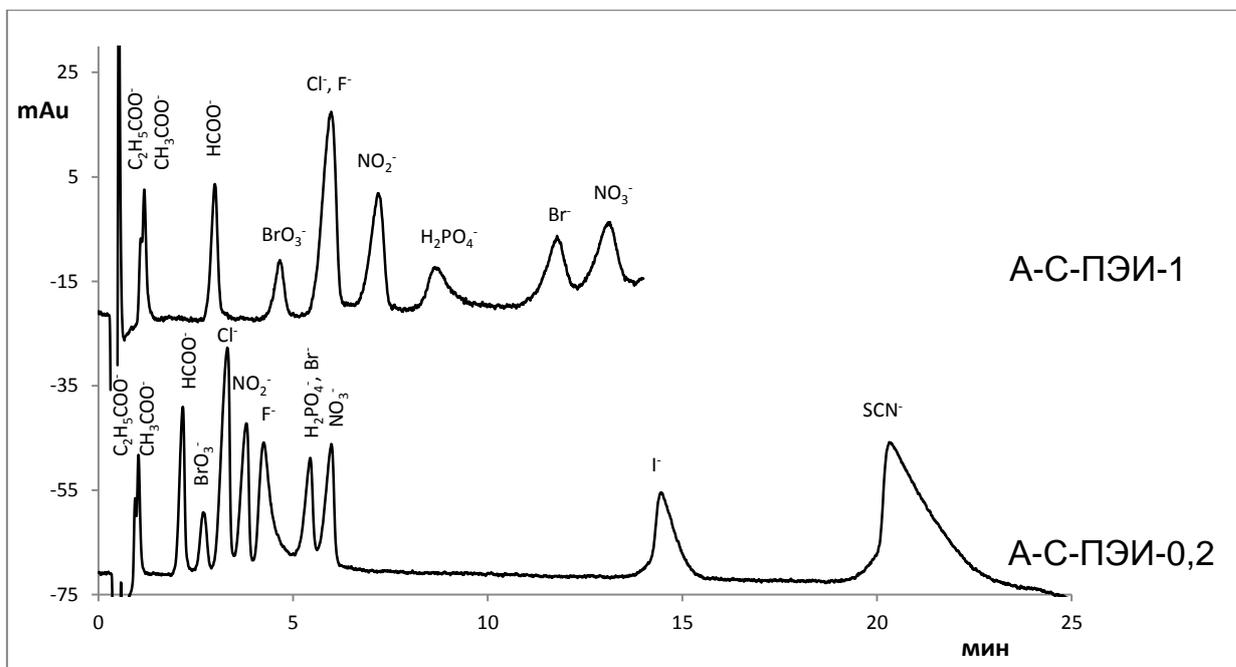


Рис. 58. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами А-С-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-0,2. Матрица: Kromasil. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Как видно из хроматограмм на рис. 58, при уменьшении количества полимера в 5 раз при синтезе сорбента с адсорбированным слоем ПЭИ и дополнительно сшитым 1,4-БДДГЭ, уменьшается емкость сорбента. Это 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. Однако невозможным становится совместное определение фосфат- и бромид-ионов.

Для изучения влияния типа связи полимер-несульфированный силикагель построены шкалы селективности для сорбентов А-ПЭИ-3,5, А-С-ПЭИ-1 и П-ПЭИ_{кв}-1 (матрица Kromasil) относительно хлорид-иона для 5 мМ раствора ГФК с рН 4 (рис. 59). Исходя из данных шкал селективности, можно сделать вывод о том, что сорбенты с адсорбированным полимерным слоем и образованием на поверхности матрицы полиэлектролитного комплекса одинаково неселективны к паре анионов хлорид/нитрит, а в отношении других анионов их селективность сопоставима. Тогда как сорбент А-С-ПЭИ-1 для слабоудерживаемых анионов, за исключением ацетата и пропионата, обладает наилучшей селективностью из трех

сравниваемых анионообменников (это хорошо видно для пар анионов формиат/бромат, бромат/хлорид, хлорид/нитрит, нитрит/бромид и бромид/нитрат).

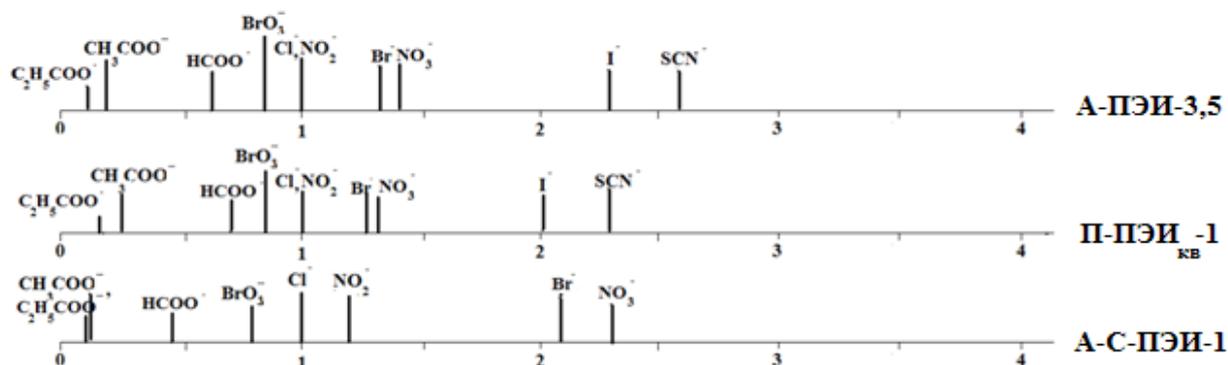


Рис. 59. Шкалы селективности относительно хлорида для колонок, заполненных анионообменниками с разным способом закрепления ПЭИ. Матрица: Kromasil. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

4.3. Влияние природы полимера-модификатора на хроматографические свойства анионообменников

В качестве альтернативного ПЭИ полимера был выбран поли(4-винилпиридин), который был использован нами для синтеза ПЭА. Однако синтез сорбентов типа А-ПВП или А-С-ПВП осложнен тем, что некватернизованный ПВП плохо растворим в воде даже при нагревании, поэтому при получении адсорбированного слоя полимера на поверхности немодифицированного силикагеля для растворения ПВП использовали смесь спирт-вода (50:50). Тем не менее, растворимость полимера остается невысокой, что приводит к тому, что масса его при синтезе оказалась как минимум в 50 раз меньше чем ПЭИ в аналогичном сорбенте при сопоставимых значениях анионообменной емкости (табл. 5). На рис. 60 представлены хроматограммы смесей шести неорганических анионов на анионообменниках с разным соотношением матрица:ПВП при синтезе.

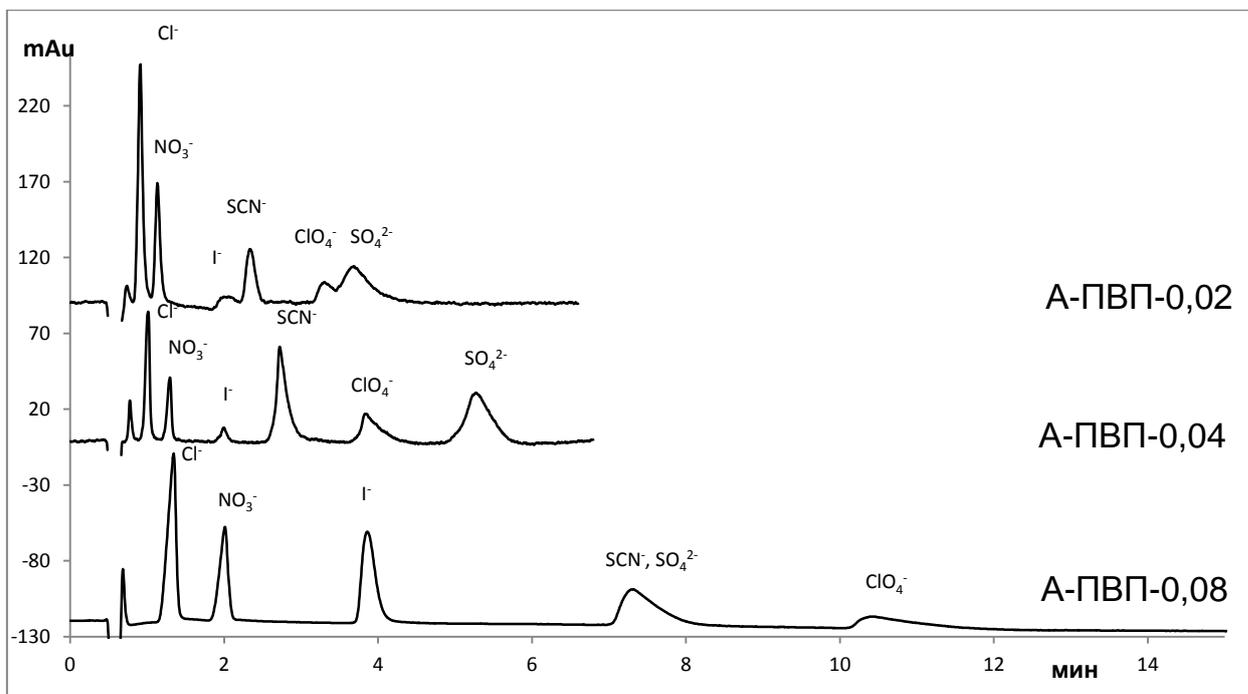


Рис. 60. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами А-ПВП-0,02, А-ПВП-0,04 и А-ПВП-0,08 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Увеличение количества полимера при синтезе сорбентов типа А-ПВП не приводит к принципиальному улучшению селективности колонки для разделения анионов, которые традиционно элюируются после хлорида. Кроме того, на всех синтезированных анионообменниках не удастся разделить слабоудерживаемые анионы (ацетат-, пропионат-, формиат- и бромат-). В целом, наиболее высокой разделяющей способностью, как видно из хроматограмм на рис. 60, обладает колонка, заполненная сорбентом А-ПВП-0,04, на которой возможно совместное определение шести анионов.

Для изучения влияния природы полимера на селективность сорбентов с адсорбированным слоем полимера были построены шкалы селективности относительно хлорид-иона для анионообменников А-ПВП-0,04 и А-ПЭИ-3,5 (матрица Kromasil). Последний взят для сравнения, как обладающий наиболее высокой разделяющей способностью из сорбентов типа А-ПЭИ.

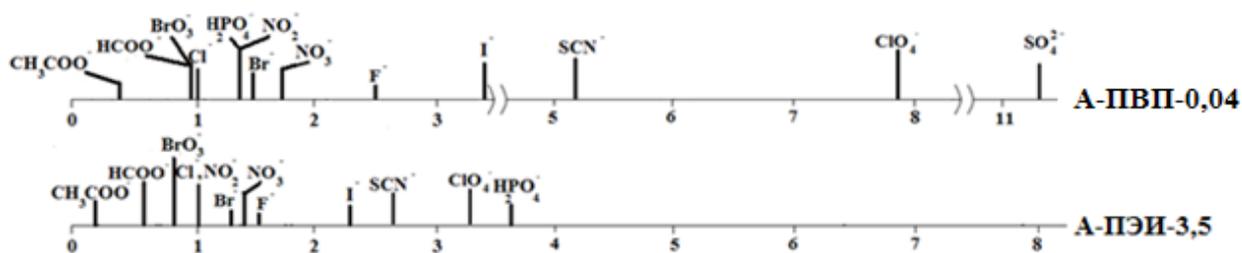


Рис. 61. Шкалы селективности относительно хлорида для сорбентов А-ПВП-0,04 и А-ПЭИ-3,5 (матрица Kromasil). Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм).

Анализируя шкалы селективности для сорбентов с адсорбированным функциональным слоем некватернизованного аминополимера разной природы представленные на рис. 61, можно отметить лучшую селективность А-ПВП для сильноудерживаемых анионов – иодида, роданида, перхлората. Также на таком сорбенте возможно элюировать двухзарядный сульфат-ион за приемлемое время. В то же время для слабоудерживаемых анионов – ацетата, бромата, формиата – сорбент А-ПВП заметно уступает А-ПЭИ. Это выражается, например, в невозможности разделения пар анионов формиат/бромат, бромат/хлорид, формиат/хлорид, а также отделение пика ацетат- и пропионат-ионов от пика мертвого времени. Лучшую разделяющую способность и эффективность (табл. 17) демонстрирует анионообменник А-ПЭИ, который позволяет разделить двенадцать анионов за 15 минут (с эффективностью до 67000 тт/м для иодид-иона), а сорбент с А-ПВП, даже в случае разбавления элюента, уступает ему по этому показателю.

Отдельно стоит обратить внимание на влияние типа полимера-модификатора на удерживание фосфат-иона, который в данных условиях является однозарядным. Также как и в случае с ПЭА (глава 3), на сорбенте модифицированном ПЭИ фосфат-ион удерживается значительно сильнее (элюируется после перхлорат-иона), чем на сорбенте модифицированном ПВП.

Таблица 17. Эффективность колонок, заполненных сорбентами А-ПВП-0,04 и А-ПЭИ-3,5 ($N, \text{гг/м} \cdot 10^{-3}$).

Анион	А-ПЭИ-3,5	А-ПВП-0,04
CH_3COO^-	16	22
HCOO^-	21	26
Cl^-	10	9
NO_3^-	41	18
I^-	67	31
SCN^-	57	22
ClO_4^-	45	11

Кроме того, интересным представлялось получение сорбента с адсорбированным слоем ПВП и дополнительно сшитым 1,4-БДДГЭ по методике, которая была отработана для А-С-ПЭИ.

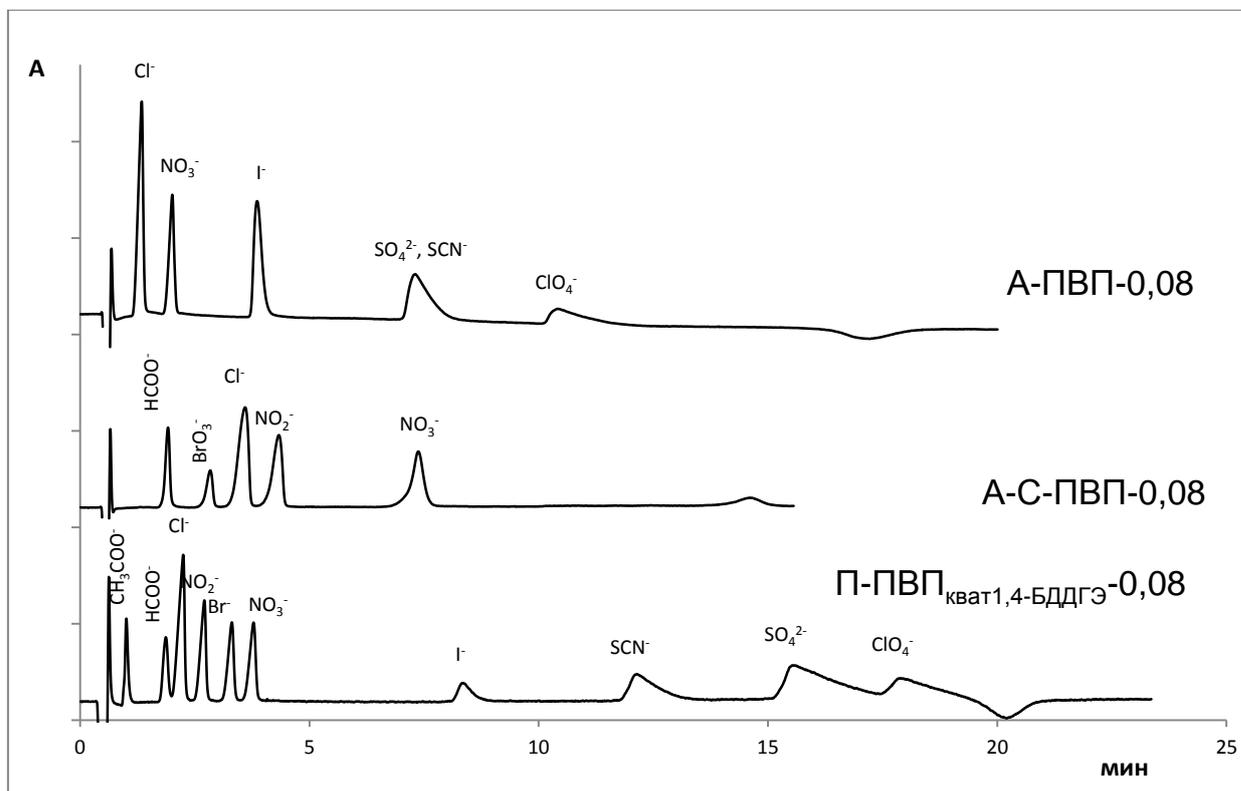


Рис. 62. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами А-ПВП-0,08, А-С-ПВП-0,08, П-ПЭВП-0,08 (кватернизация и сшивка ПВП проводилась 1,4-БДДГЭ). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294 \text{ нм}$). Размер колонки: 100×3 мм.

Как видно из хроматограмм на рис. 62 при сшивке адсорбированного слоя ПВП, также как и в случае с ПЭИ, происходит значительному увеличению

удерживания, что приводит к затруднению определения сильноудерживаемых анионов, но в то же время значительному увеличению разделяющей способности сорбента для слабоудерживаемых. Однако селективность А-С-ПВП-0,08 в целом хуже, чем у сорбента А-С-ПЭИ-1, поскольку он не позволяет разделять пару анионов нитрат/бромид, а пропионат и ацетат элюируются вместе с пиком мертвого времени.

С точки зрения селективности, интересным представлялось сравнение полученных анионообменников с адсорбированным слоем ПВП и сшитым 1,4-БДДГЭ с ПЭА, полученным за счет модифицирования силикагелевой матрицы ПВП кватернизованным 1,4-БДДГЭ. Из хроматограмм на рис. 62 видно, что удерживание анионов для сорбентов А-С-ПВП-0,08 и П-ПВП_{кват1,4-БДДГЭ}-0,08 заметно различается, что является косвенным подтверждением получения анионообменников с разным механизмом закрепления полимерного слоя.

Таким образом, благодаря более высокой растворимости в воде, ПЭИ позволяет получать анионообменники с более высокой емкостью, что в свою очередь позволяет использовать более концентрированные элюенты и получать колонки с высокой эффективностью и селективностью разделения анионов, по сравнению с анионообменниками модифицированными ПВП.

4.4. Изучение стабильности

Важным достоинством подхода к синтезу, предполагающего сшивку адсорбированного полимерного слоя 1,4-БДДГЭ, является существенное повышение стабильности анионообменников. На рис. 63 приведены зависимости исправленных времен удерживания некоторых анионов от времени эксплуатации колонки.

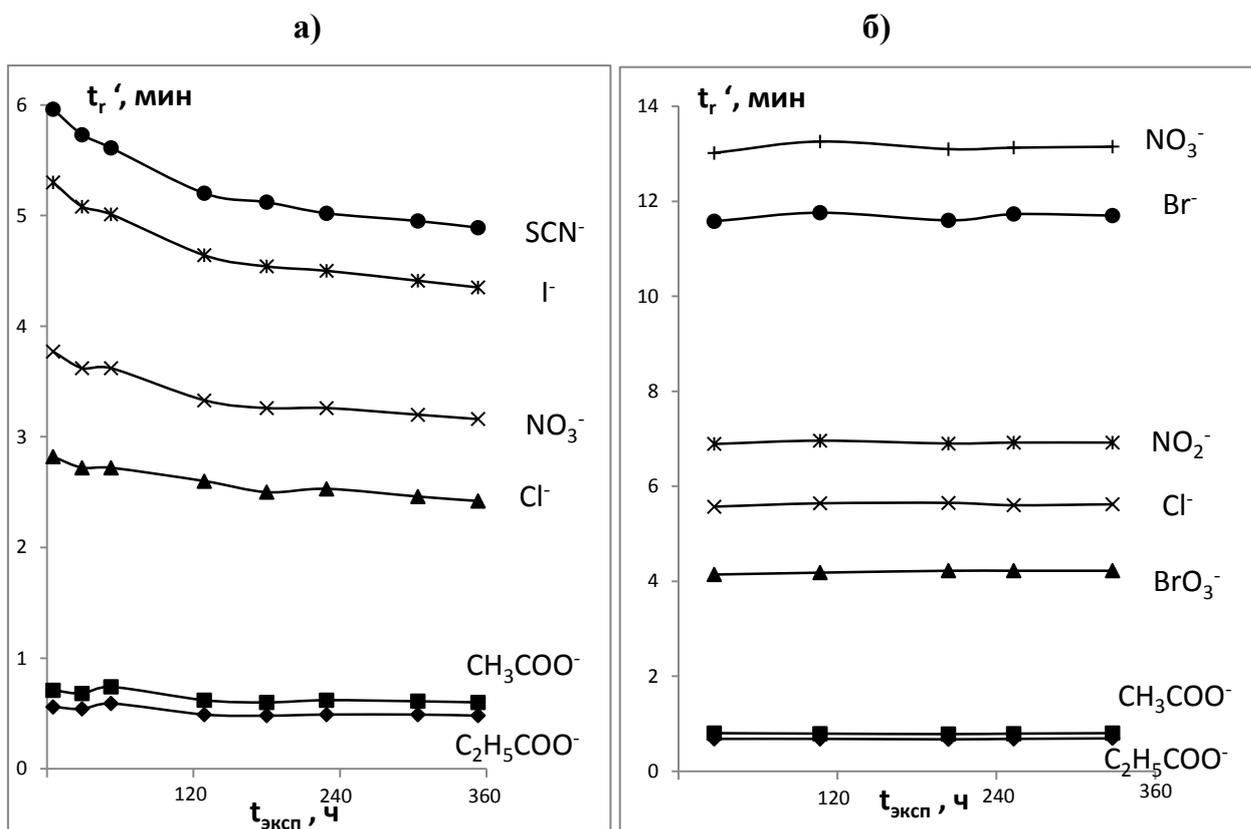


Рис. 63. Зависимости исправленных времен удерживания анионов (t_r' , мин) от времени эксплуатации колонки ($t_{\text{эксп}}$, ч) для сорбентов А-ПЭИ-1 (а) и А-С-ПЭИ-1 (б) (матрица Kromasil). Элюент: 5 мМ ГФК с pH 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3мм.

Как видно из рис. 63, для сорбентов с несшитым полимерным слоем наблюдается постепенное падение времен удерживания в процессе эксплуатации колонки, что вероятно обусловлено невысокой прочностью связи полимер-матрица. Для сорбентов со сшитым полимерным слоем времена удерживания оставались стабильными на протяжении как минимум 3 месяцев непрерывной работы колонки, что подтверждает перспективность предложенного подхода к стабилизации полимерного покрытия.

Исследование зависимости исправленных времен удерживания от времени эксплуатации для анионообменников с адсорбированным слоем ПВП показало, что такого типа сорбенты более стабильны, чем аналогичные модифицированные ПЭИ, и не теряют емкости на протяжении как минимум 250 часов непрерывной работы колонки (рис. 64). Возможно, ПВП образует более прочную связь с немодифицированной силикагелевой матрицей Kromasil. Также этот полимер является более гидрофобным, нежели ПЭИ, и переход его в водную фазу элюента

энергетически невыгоден. Благодаря этому заметной десорбции на анионообменниках, модифицированных ПВП, не наблюдается.

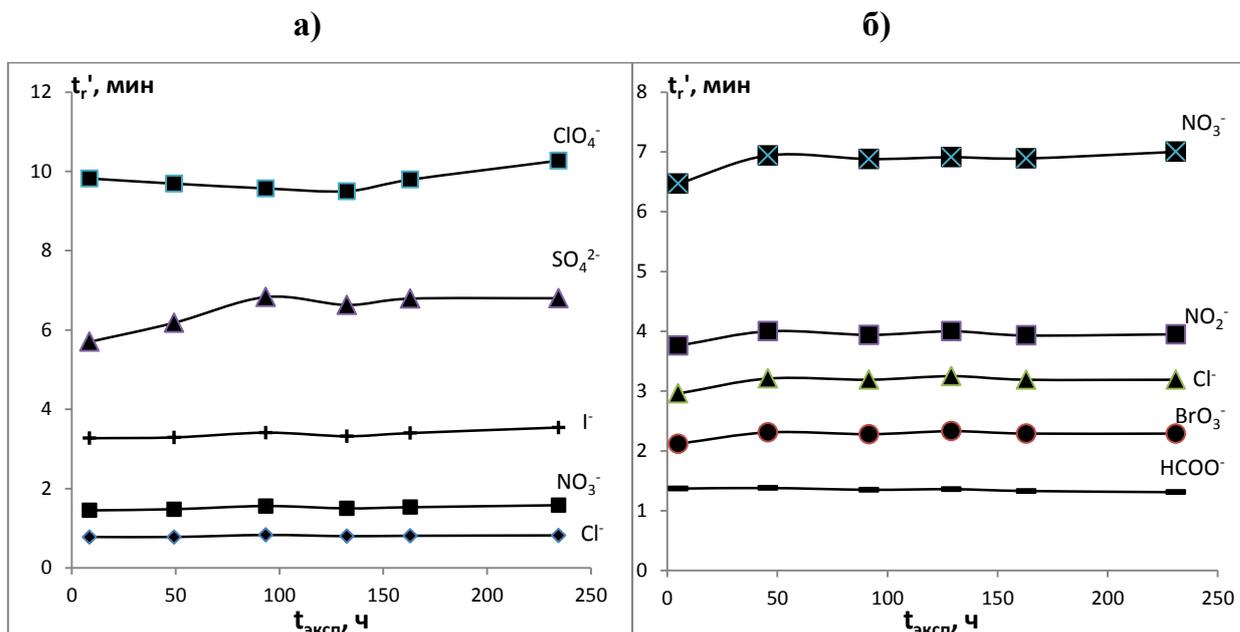


Рис. 64. Зависимости исправленных времен удерживания анионов (t_r' , мин) от времени эксплуатации колонки ($t_{\text{эксп}}$, ч) для сорбентов А-ПВП-0,08 (А) и А-С-ПВП-0,08 (Б) (матрица Kromasil). Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Следует отметить, что в отличие от ПЭА, для увеличения срока эксплуатации которых оптимальным является использование элюентов на основе деионизованной воды, сорбенты с адсорбированным слоем полимера и дополнительно сшитым 1,4-БДДГЭ обладают более высоким ресурсом по срокам эксплуатации даже при использовании подвижных фаз, приготовленные на основе дистиллированной воды.

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность использования поверхностно-модифицированных сорбентов на основе немодифицированной силикагелевой матрицы с адсорбированным полимерным слоем и стабилизированных сшивкой 1,4-БДДГЭ в качестве анионообменников с удовлетворительной селективностью определения неорганических и органических анионов и высокой эффективностью (до 60000 тт/м для сильноудерживаемых иодида и роданида на А-ПЭИ-3,5).

Кроме того, анионообменники с адсорбированным полимерным слоем отличаются, простотой и воспроизводимостью синтеза. Недостатки таких сорбентов связаны с трудностями разделения пары анионов хлорид/нитрит, а также не полным разделением пар хлорид/бромат и нитрат/бромид (для А-ПЭИ), и невозможностью определения слабоудерживаемых анионов на А-ПВП.

Вместе с тем сорбенты типа А-ПЭИ характеризуются снижением времен удерживания в процессе эксплуатации, что вероятно связано с невысокой прочностью связи полимер-матрица. Стабильность такого типа сорбентов заметно выше при использовании в качестве полимера-модификатора ПВП. Также стабилизации времен удерживания способствует дополнительная сшивка полимерного слоя 1,4-БДДГЭ (время стабильной работы колонки заполненной сорбентом А-С-ПЭИ-1 как минимум 3 месяца). Сшивка позволяет повысить эффективность анионообменника, а также селективность по слабоудерживаемым анионам (формиату, бромату) и в паре бромид/нитрит. Заметно возрастающую емкость при сшивке адсорбированного на силикагеле аминополимера можно снизить за счет уменьшения его количества при синтезе.

Глава 5. Анионообменники с ковалентно-закрепленным слоем аминополимера

Другим перспективным способом закрепления полимерного функционального слоя на поверхности силикагелевой матрицы с точки зрения стабильности в процессе эксплуатации является создание ковалентной химической связи полимер-матрица или полимер-спейсер-матрица. В последнем случае анионообменные центры дополнительно удаляются от поверхности силикагелевой матрицы, содержащей силанольные группы, что минимизирует их влияние на удерживание анионов. Кроме того, сама матрица оказывает влияние на определение анионов, например, фторида, который может в процесс его ионохроматографического определения образовывать различные кремнийфторидные соединения.

Также стоит отметить, что при ковалентном способе закрепления полимерного слоя обеспечивается его фиксированная конформация, что позволяет избежать изменения ионообменной емкости в процесс эксплуатации, в частности после перерывов в работе колонки (в отличие от анионообменников типа П-ПЭВП и П-ионен).

5.1. Методика синтеза, воспроизводимость и изучение хроматографических свойств анионообменников

Первоначально в качестве матрицы для синтеза поверхностно-модифицированного анионообменника с ковалентно-закрепленным слоем ПЭИ использовали несферический аминопропилсиликагель Диасорб-Амин с размером частиц 6 мкм.

Синтез анионообменника включал в себя две стадии – алкилирование 1,4-БДДГЭ и аминирование ПЭИ (рис. 64). Следует отметить, что в результате стадии алкилирования поверхностная первичная аминогруппа может превращаться как во вторичную, так и в третичную либо четвертичную. Соотношение полимер:матрица при синтезе составляло 1:1.

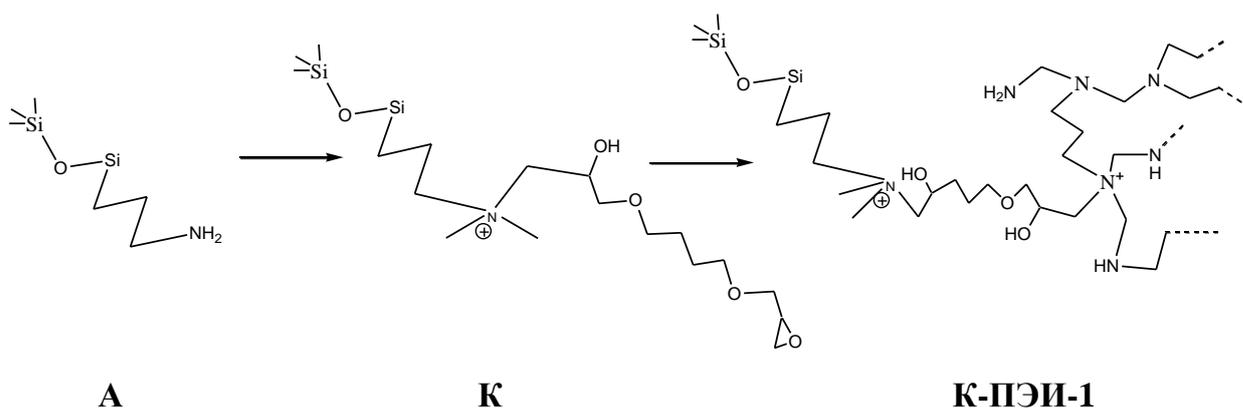


Рис. 64. Схема синтеза ковалентно-привитого анионообменника К-ПЭИ-1.

Таблица 18. 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

Увеличение количества азота, а также углерода и водорода, на второй стадии реакции, о котором свидетельствуют данные элементного анализа (табл. 18), подтверждают факт закрепления аминополимера на модифицированной силикагелевой матрице в результате проведенного синтеза.

Кроме того, известно, что селективность и эффективность анионообменника в значительной мере определяются строением функциональных групп, поэтому изменение данных параметров в процессе синтеза дает возможность судить об изменении структуры ионообменного слоя, то есть о протекании реакции. Поскольку исходный аминированный силикагель (сорбент А), а также продукт аклилирования 1,4-БДДГЭ (сорбент К) содержат аминогруппы, т.е. обладают ионообменными свойствами и могут служить для разделения анионов, важным представлялось изучить хроматографические свойства сорбентов А и К и сравнить их со свойствами сорбента К-ПЭИ-1, чтобы подтвердить протекание реакции по предложенной схеме и факт закрепления полимера на поверхности аминопропилсиликагеля, а также оценить перспективность такого способа ковалентного модифицирования с точки зрения эффективности и селективности разделения анионов.

Как видно из табл. 5, сорбенты А, К имеют близкие емкости, значения которых в 2 раза ниже, чем емкость сорбента К-ПЭИ-1, поэтому сравнение их хроматографических свойств проводили при использовании подвижных фаз пропорциональных концентраций. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А, К и К-ПЭИ-1 и шкалы селективности при элюировании растворами ГФК с рН 6, когда элюирующим ионом является двухзарядный фталат-ион, представлены на рис. 65 и 66, соответственно.

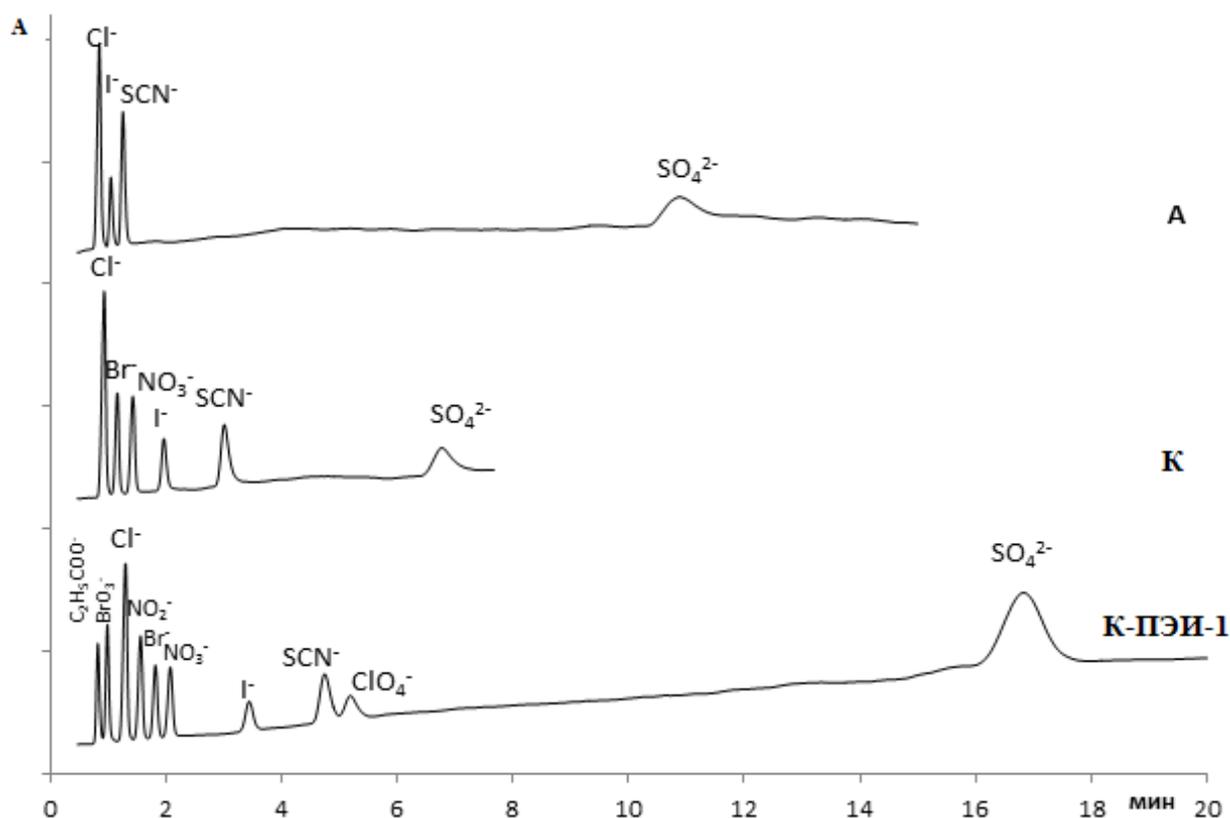


Рис. 65. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами А, К и К-ПЭИ-1 (матрица Диасорб-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюенты: А, К - 2,5 мМ ГФК, К-ПЭИ-1 – 5 мМ ГФК, рН 6, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 50×4 мм.

Как видно из рис. 66, при переходе от сорбента А к сорбенту К, а затем к К-ПЭИ-1 наблюдается заметное увеличение селективности, рост относительного удерживания для большинства анионов, особенно для сильноудерживаемых поляризуемых иодид-, роданид- и перхлорат-ионов. Кроме того, при переходе от сорбента К к К-ПЭИ-1 наблюдается изменения порядка элюирования анионов для пар бромат/формиат, бромид/нитрит и перхлорат/роданид. При этом сорбент А

позволяет проводить разделение лишь четырех анионов, сорбент К – шести, а сорбент К-ПЭИ-1 – десяти (рис. 65).

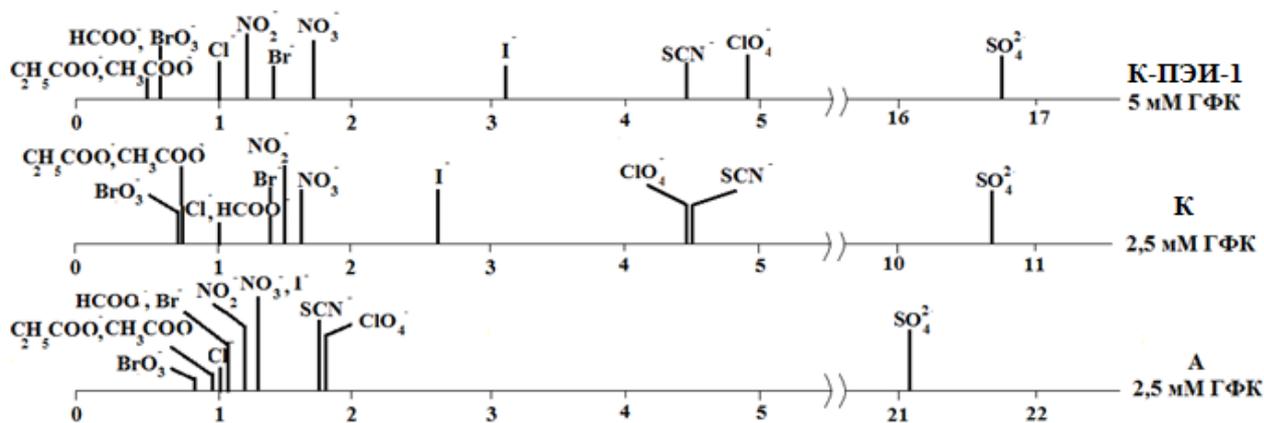


Рис. 66. Шкалы селективности относительно хлорид-иона для колонок с сорбентами А, К и К-ПЭИ-1.

Сорбент К-ПЭИ-1 также демонстрирует наибольшую эффективность по всем анионам (до 60000 тт/м по иодид- и перхлорат-иону) (табл. 19). Дополнительным его преимуществом является высокая экспрессность анализа: разделение смеси из десяти анионов занимает лишь 18 минут. Таким образом, полученные результаты демонстрируют перспективность предложенного подхода с ковалентным закреплением аминополимера через спейсер на поверхности силикагеля.

Таблица 19. Значения факторов удерживания (k') и эффективности (N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$) колонок, заполненных сорбентами А, К и К-ПЭИ-1.

Анион	Сорбент А		Сорбент К		Сорбент К-ПЭИ-1	
	Элюент 2,5 мМ ГФК		Элюент 2,5 мМ ГФК		Элюент 5 мМ ГФК	
	k'	N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$	k'	N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$	k'	N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	1,7	23	1,8	25	2,1	29
CH_3COO^-	1,8	20	1,9	22	2,2	30
HCOO^-	1,8	24	2,1	21	2,7	35
BrO_3^-	1,5	27	1,8	32	3,0	43
Cl^-	1,8	16	2,2	17	3,9	32
NO_2^-	2,1	19	3,0	24	4,9	42
Br^-	1,9	26	2,9	33	5,8	54
NO_3^-	2,4	26	3,8	34	6,8	54
I^-	2,4	33	5,7	45	12	61
SCN^-	3,2	34	9,5	43	18	60
ClO_4^-	3,0	33	9,5	40	19	62
SO_4^{2-}	37	35	24	35	65	38

На рис. 67 представлены зависимости времен удерживания анионов на сорбенте К-ПЭИ-1 от рН элюента (ГФК) в диапазоне 4,3-6,6. Как видно из рисунка, для всех анионов, за исключением слабоудерживаемого ацетата, с уменьшением рН подвижной фазы наблюдается увеличение времен удерживания, что обусловлено изменением элюирующей силы подвижной фазы за счет изменения соотношения концентрации гидрофталат- и фталат-ионов в растворе. Кроме того, уменьшение рН элюента приводит к повышению емкости сорбента за счет увеличения числа ионообменных центров в результате протонирования первичных, вторичных и третичных групп в структуре ПЭИ. Наиболее резкое возрастание времени удерживания при уменьшении рН наблюдается для двухзарядного сульфат-иона, что делает невозможным его определение при низких значениях рН. Для ацетат-иона при рН<5 наблюдается уменьшение времени удерживания, что может быть связано с его протонированием в кислой среде [110]. Аналогичные закономерности получены для силикагеля, модифицированного полимерным амином, описанного в работе [91].

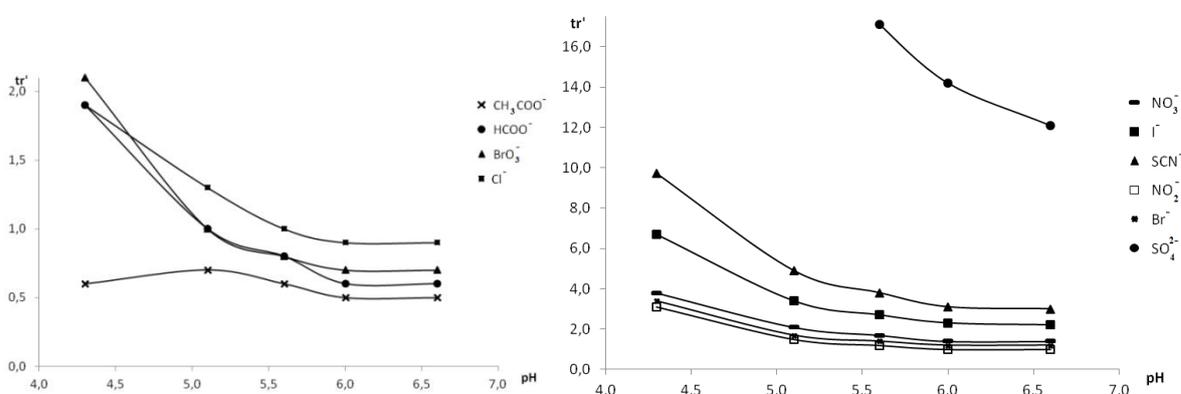


Рис. 67. Зависимости исправленных времен удерживания анионов (tr' , мин) от рН на колонке, заполненной сорбентом К-ПЭИ-1 (матрица Диасорб-Амин). Элюент: 5 мМ ГФК, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 50×4 мм.

Шкалы селективности и хроматограммы смесей анионов на сорбентах А, К и К-ПЭИ-1 при элюировании раствором ГФК с рН 4, когда элюирующим ионом является однозарядный гидрофталат-ион, представлены на рис. 68 и 69, соответственно.

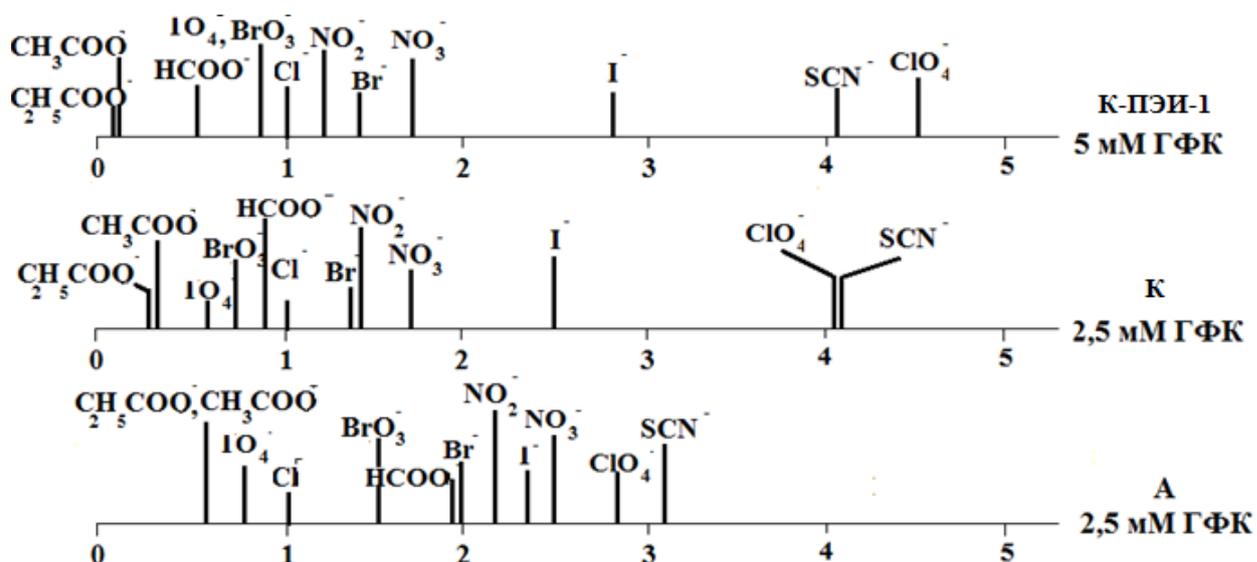


Рис. 68. Шкалы селективности относительно хлорида для колонок с сорбентами А, К и К-ПЭИ-1 (матрица Диасорб-Амин). Элюенты: А, К - 2,5 мМ ГФК, К-ПЭИ-1 – 5 мМ ГФК, рН 4. F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 50×4 мм.

При использовании в качестве элюента 5 мМ раствора ГФК с рН 4 тенденция к увеличению селективности и эффективности при переходе от исходного аминированного силикагеля к конечному сорбенту с ковалентно-привитым слоем ПЭИ сохраняется, и сорбент К-ПЭИ-1 позволяет проводить разделение одиннадцати анионов за 18 минут (рис. 69). По сравнению с использованием ГФК с рН 6, в данных условиях существенно улучшается разрешение пар анионов бромат/формиат и пропионат/ацетат. Однако, как и следовало ожидать, при использовании 5 мМ ГФК с рН 4 невозможно элюировать сульфат-ион за приемлемое время, а его пик сильно размыт.

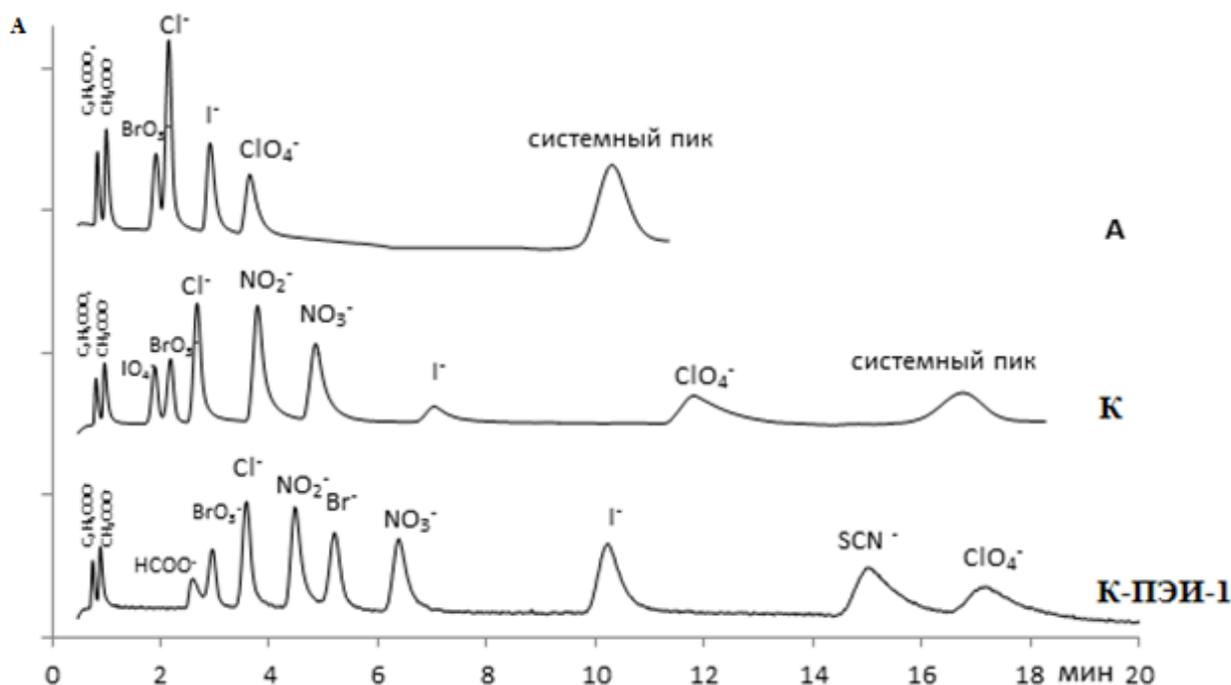


Рис. 69. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А, К и К-ПЭИ-1. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюенты: А, К - 2,5 мМ ГФК, К-ПЭИ-1 – 5 мМ ГФК, рН 4. F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 50×4 мм.

Таблица 20. Значения факторов удерживания (k') и эффективности (N , тт/м·10⁻³) колонок с сорбентами А, К и К-ПЭИ-1.

Анион	Сорбент А		Сорбент К		Сорбент К-ПЭИ-1	
	Элюент 2,5 мМ ГФК		Элюент 2,5 мМ ГФК		Элюент 5 мМ ГФК	
	k'	N , тт/м·10 ⁻³	k'	N , тт/м·10 ⁻³	k'	N , тт/м·10 ⁻³
C ₂ H ₅ COO ⁻	2,1	17	2,2	20	2,2	22
CH ₃ COO ⁻	2,6	17	2,7	20	2,8	22
IO ₄ ⁻	7,3	29	6,2	17	11	43
HCOO ⁻	7,7	26	8,5	30	9,4	35
BrO ₃ ⁻	6,6	34	7,2	32	11	49
Cl ⁻	7,6	20	9,1	19	14	33
NO ₂ ⁻	9,0	33	13	36	17	53
Br ⁻	7,9	34	12	39	20	57
NO ₃ ⁻	10	38	16	44	24	59
I ⁻	10	37	23	39	39	62
SCN ⁻	12	29	37	22	55	50
ClO ₄ ⁻	12	30	37	23	61	55

Значения эффективности по анионам для сорбентов А, К и К-ПЭИ-1 полученные при рН 4 и 6 сопоставимы. Как видно из табл. 20, наибольшую эффективность по всем анионам демонстрирует сорбент, ковалентно-модифицированный ПЭИ (59000 тт/м для нитрат- и 62000 тт/м для иодид-иона). Стоит отметить, в целом высокую эффективность анионообменника на основе

силикагеля с ковалентно-закрепленным слоем ПЭИ, что является следствием инкапсулирования пористой аминопропилсиликагелевой матрицы, то есть пелликулярной структуры полученных сорбентов.

Исходя из наблюдаемого изменения селективности при переходе от сорбента А к К и сорбенту К-ПЭИ-1, а также учитывая значительный рост эффективности в этом ряду, можно сделать вывод о том, что структура ионообменного слоя в ходе синтеза меняется, то есть модифицирование по предложенной схеме проходит успешно и ПЭИ закрепляется на поверхности силикагелевой матрицы.

Улучшение качества матрицы, 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-) при использовании в качестве элюента 5 мМ ГФК с pH 4 (рис. 70, табл. 21).

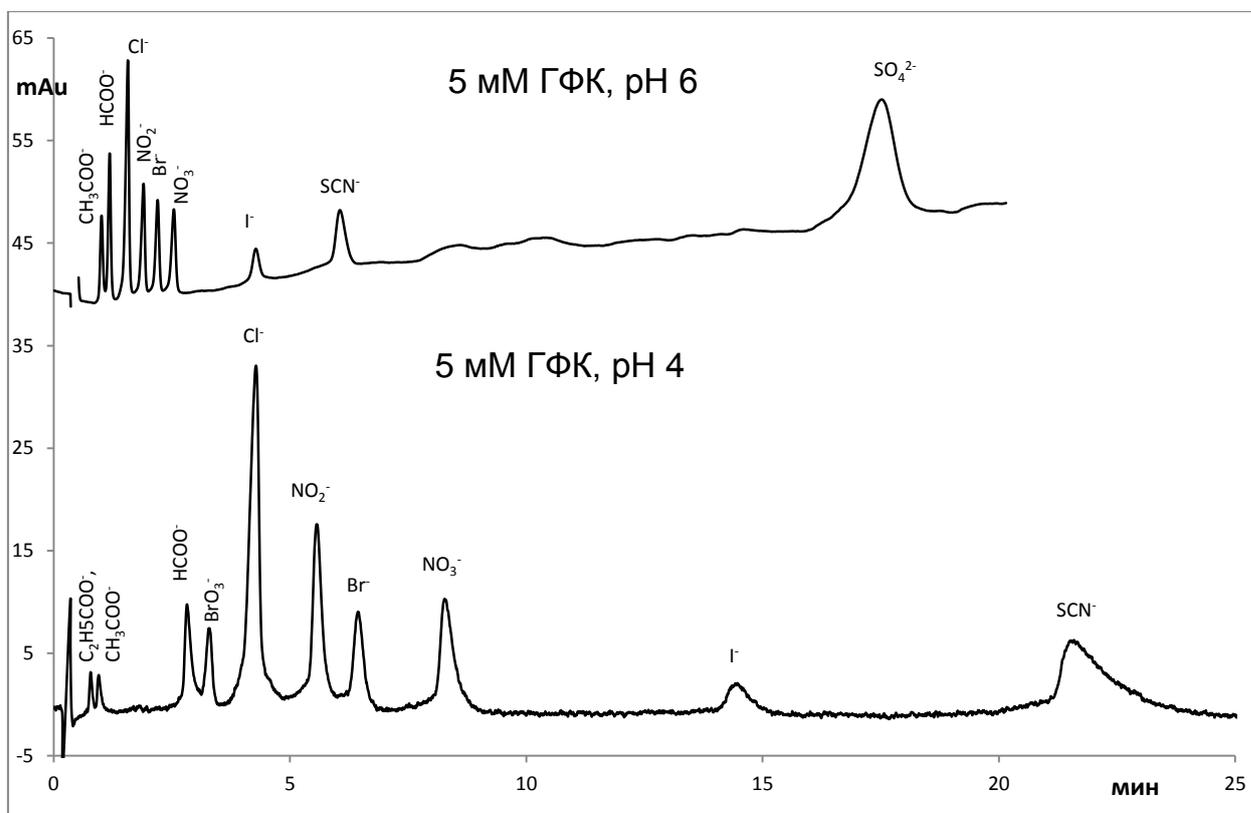


Рис. 70. Хроматограммы смесей анионов на колонке, заполненной сорбентом К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 50×4 мм.

Таблица 21. Эффективность колонок, заполненных сорбентом К-ПЭИ-1 на матрицах Диасфер-Амин и Диасорб-Амин (N, тг/м·10⁻³).

Анион	Матрица Диасфер-Амин		Матрица Диасорб-Амин	
	5 mM ГФК pH 4	5 mM ГФК pH 6	5 mM ГФК pH 4	5 mM ГФК pH 6
C ₂ H ₅ COO ⁻	20	26	22	29
CH ₃ COO ⁻	25	20	22	30
HCOO ⁻	30	25	35	35
BrO ₃ ⁻	50	33	49	43
Cl ⁻	28	22	33	32
NO ₂ ⁻	55	32	53	42
Br ⁻	57	39	57	54
NO ₃ ⁻	58	40	59	54
I ⁻	75	56	62	61
SCN ⁻	78	42	50	60

Одной из распространенных проблем при получении ковалентно-привитых сорбентов является плохая воспроизводимость хроматографических характеристик сорбента от синтеза к синтезу. Для оценки воспроизводимости предложенной методики синтеза сорбент с массовым соотношением матрица:полимер 1:0,1 синтезировали три раза, после чего оценивали различия времен удерживания анионов на сорбентах из разных партий. Как видно из рис. 71, сорбенты характеризуются одинаковой селективностью, а разница времен удерживания лежит в пределах 5% для всех анионов за исключением сильноудерживаемого иодид-иона. Следует отметить, что на хроматограммах наблюдается различие в положении системного пика, соответствующего элюированию недиссоциированных молекул гидрофталаата калия, однако это может быть связано с недостаточным уравниванием колонок.

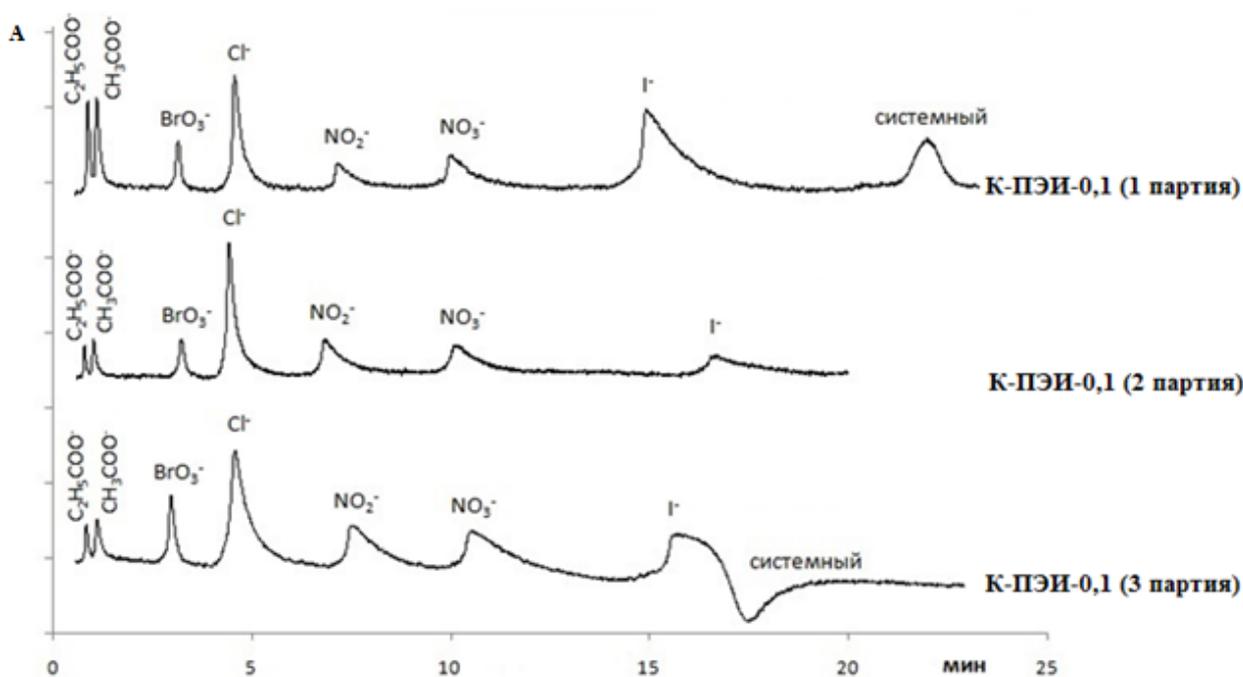


Рис. 71. Хроматограммы смесей анионов на колонках с сорбентом К-ПЭИ-0,1 из трех разных партий. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таким образом, показано, что предложенная в работе схема ковалентного закрепления слоя ПЭИ на поверхности аминированной матрицы через 1,4-БДДГЭ спейсер успешно реализуется по предложенной методике синтеза и хорошо воспроизводима. Кроме того, при использовании для синтеза в качестве матрицы Диасфер-Амина возможно получение анионообменника, позволяющего разделять проблемные пары анионов (ацетат/пропионат, формиат/бромат, бромат/хлорид и бромид/нитрит) в течение 10 минут анализа при использовании в качестве элюента 5 мМ раствора ГФК с рН 4 с эффективностью до 75000 тг/м для иодид- и роданид-ионов.

Ковалентное закрепление по аналогичной схеме в две стадии через спейсер ПВП не позволяет улучшить хроматографические характеристики сорбента. Наоборот, наблюдается ухудшение формы пиков, эффективности и селективности разделения анионов, по сравнению с промежуточным сорбентом К, продуктом первой стадии синтеза (рис. 72).

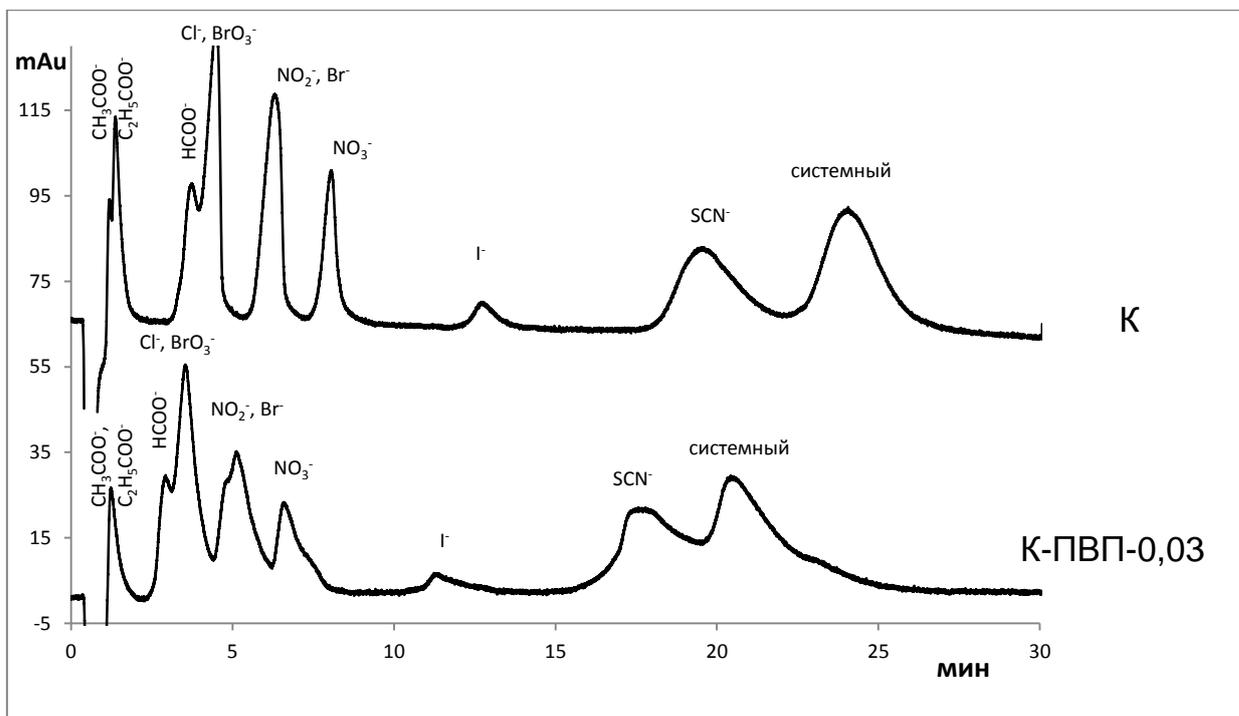


Рис. 72. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами К и К-ПВП-0,03 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4, F=0,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Такая тенденция может быть связана с уменьшением числа активных центров ионного обмена, что обуславливает экранирование матрицы полимерным слоем, не содержащим такие центры. Такое объяснение подтверждает и некоторое уменьшение времен удерживания анионов на сорбенте К-ПВП-0,03 по сравнению с К.

Таким образом, в дальнейшем для синтеза ковалентно-модифицированного аминопропилсиликагеля в качестве модификатора использовали только ПЭИ, который в свою очередь имеет коммерчески доступные модификации с разной пространственной структурой и средней молекулярной массой.

5.2. Сравнение хроматографических свойств аминопропилсиликагеля ковалентно-модифицированного мономерным амином и полимером

Традиционным способом получения анионообменников для ИХ является введение в структуру сорбента мономерных четвертичных аммониевых групп, строение и способ закрепления которых в значительной степени определяет селективность и эффективность колонки. Для оценки перспективности

ковалентного модифицирования силикагеля аминополимерами по сравнению с более традиционными подходам представлялось интересным сравнить свойства сорбента К-ПЭИ-1 со свойствами анионообменника, модифицированного мономерным амином (в качестве аминирующего агента был выбран гидрофобный триметиламин), а также Диасфер-Амина, модифицированного метилиодидом напрямую, без спейсера (1,4-БДДГЭ).

В табл. 22 и на рис. 73 представлены данные по удерживанию, эффективности и хроматограммы максимального количества анионов на сравниваемых колонках. В представленных условиях наибольшее количество анионов удается разделить на сорбенте, модифицированном ПЭИ (десять анионов). Для $\text{SiO}_2\cdots\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (возможно разделение девяти анионов) и К-ТМА (восьми анионов) возникает проблема разделения пар анионов формиат/бромат и нитрит/бромид. Кроме того, для сорбента $\text{SiO}_2\cdots\text{N}(\text{CH}_3)_3$ плохо разделяются иодид- и роданид-ионы.

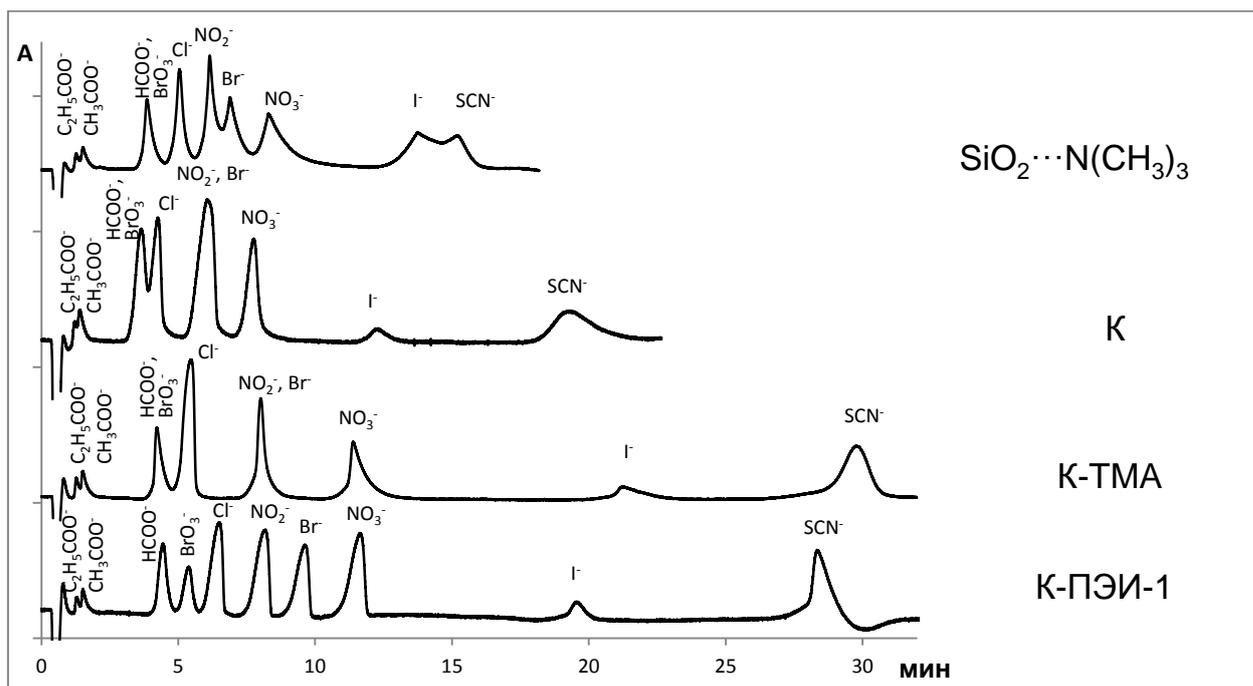


Рис. 73. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах $\text{SiO}_2\cdots\text{N}(\text{CH}_3)_3$, К, К-ТМА, К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100-300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 22. Значения факторов удерживания (k') и эффективность (N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$) анионообменников $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$, К, К-ТМА, К-ПЭИ-1.

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
CH_3COO^-	1,8	2	1,9	4	1,8	3	1,8	3
HCOO^-	6,2	8	6,8	14	5,2	10	7,5	10
BrO_3^-	5,9	7	6,7	13	5,1	9	9,6	14
Cl^-	7,5	8	9,4	15	8,4	12	12	13
NO_2^-	10	9	13	17	10	11	15	19
Br^-	11	12	14	21	12	16	18	25
F^-	12	2	19	1	17	1	16	5
NO_3^-	15	17	22	14	14	5	22	28
I^-	24	19	41	17	25	11	37	50
SCN^-	38	9	56	29	27	12	55	50

Преимущество в селективности и эффективности для сорбента К-ПЭИ-1 перед анионообменником, модифицированным мономерным амином, и исходной матрицей, модифицированной метилиодидом, наблюдается и при использовании двухзарядных элюентов ГФК с рН 6 (табл. 23, рис. 74) и Na_2SO_4 (табл. 24, рис. 75).

На примере данных по эффективности четырех сорбентов с ковалентным закреплением функциональных групп стоит отметить, что инкапсулирование полимерным слоем пористой силикагелевой матрицы (пелликулярная структура) дает выигрыш в эффективности по сравнению с объемно-модифицированными анионообменниками К, К-ТМА и $\text{SiO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3$ как минимум в два раза.

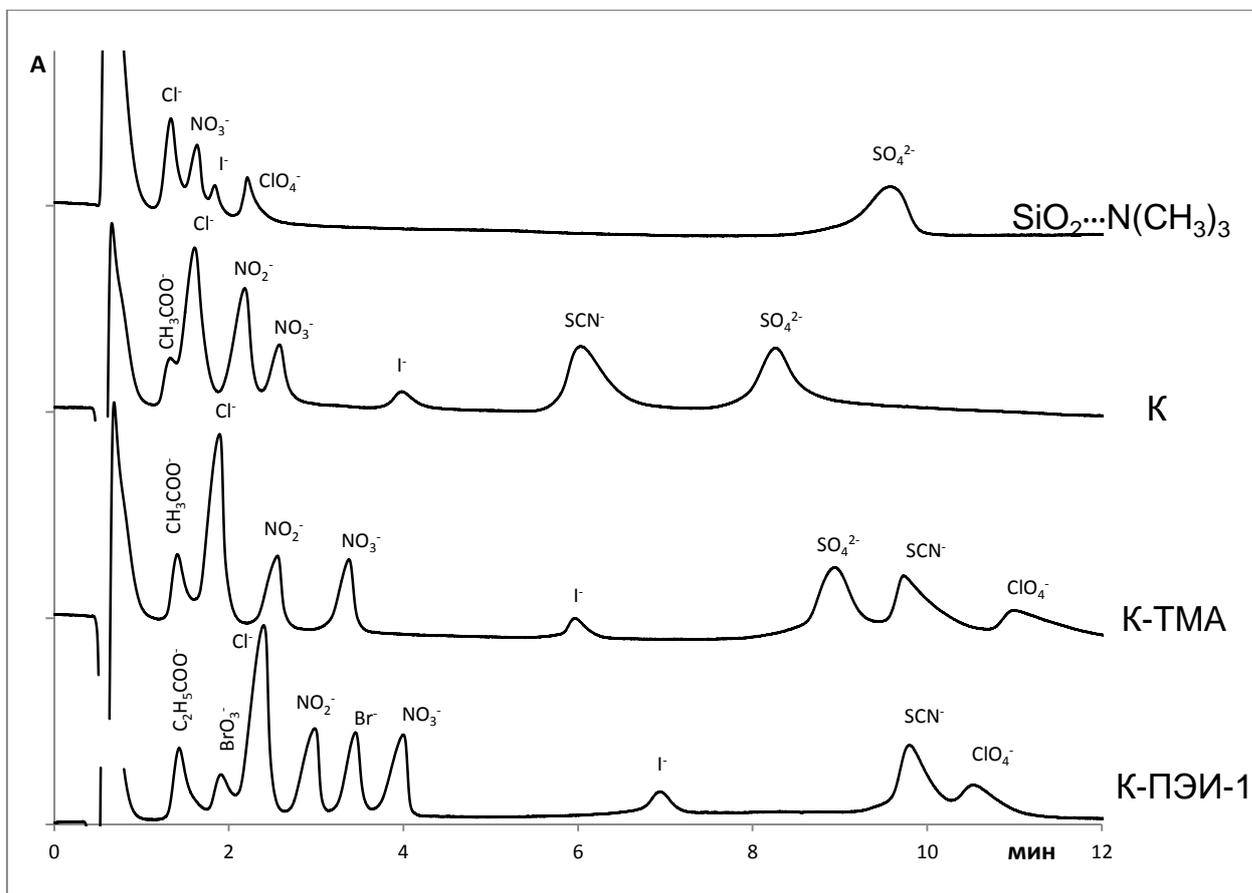


Рис. 74. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах $\text{SiO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, K, K-TMA, K-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 6, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 23. Значения факторов удерживания (k') и эффективность (N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$) сорбентов $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$, К, К-ТМА, К-ПЭИ-1.

Анион	Сорбент К		Сорбент К-ТМА		Сорбент $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$		Сорбент К-ПЭИ-1	
	k'	N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$	k'	N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$	k'	N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$	k'	N , $\text{тт/м} \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	1,3	5	1,4	7	1,0	4	2,0	7
CH_3COO^-	1,4	4	1,4	4	1,0	5	2,1	7
HCOO^-	1,7	5	1,8	6	1,1	4	2,7	9
BrO_3^-	1,5	4	1,7	8	0,9	6	2,9	12
Cl^-	1,8	5	2,3	5	1,3	4	3,7	8
F^-	1,9	5	2,0	7	2,2	7	4,0	9
NO_2^-	2,8	8	3,4	9	1,5	6	4,8	14
Br^-	2,8	9	3,6	15	1,5	7	5,6	27
NO_3^-	3,6	10	4,8	17	1,8	8	6,7	24
I^-	6,1	13	9,3	32	2,4	12	12	49
SCN^-	10	10	16	19	2,9	12	17	34
ClO_4^-	10	10	18	16	3,3	8	19	20
SO_4^{2-}	14	15	14	23	16	20	51	46

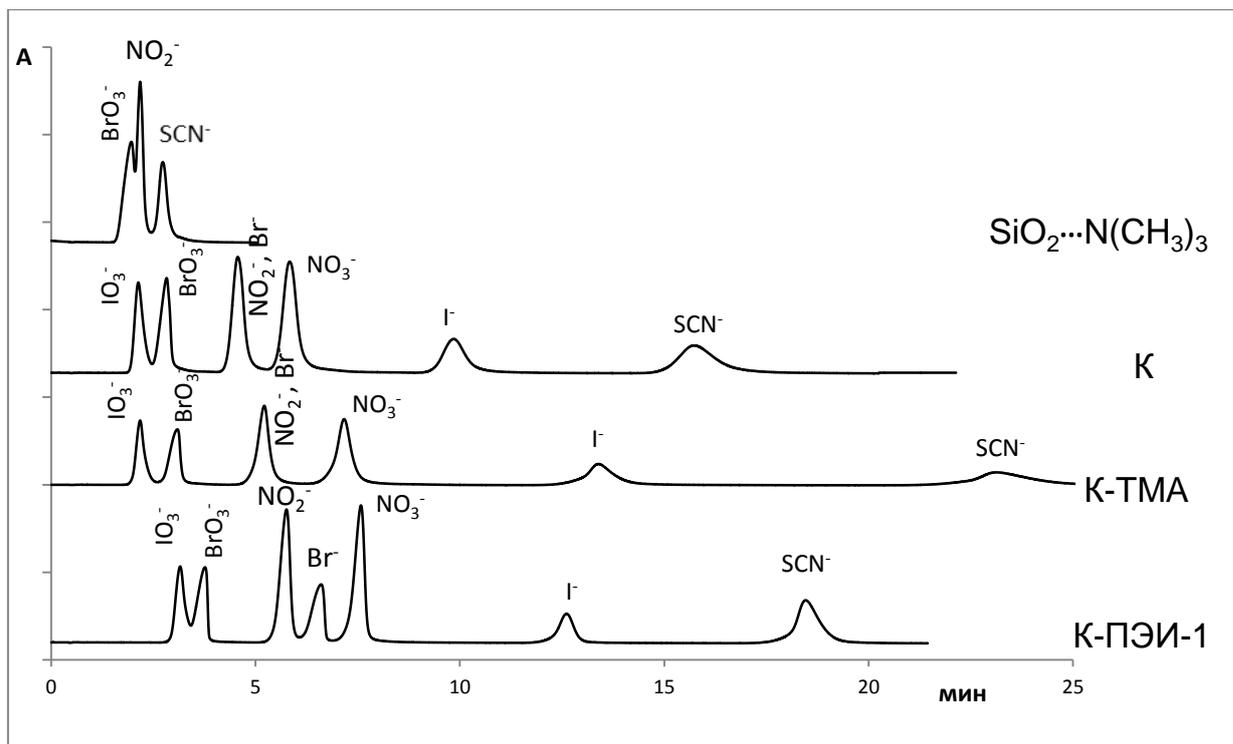


Рис. 75. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$, К, К-ТМА, К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 20-200 мг/л. Элюент: 2 мМ Na_2SO_4 , $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 24. Значения факторов удерживания (k') и эффективность по анионам (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.

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 , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$
IO_3^-	3,3	4	3,5	5	2,4	4	5,0	9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	4,9	4	5,5	4	3,3	6	5,3	4
CH_3COO^-	5,0	4	5,4	5	3,1	6	5,5	3
HCOO^-	6,2	3	6,7	3	3,0	4	6,8	3
BrO_3^-	4,5	7	5,3	9	2,5	5	6,5	5
NO_2^-	8,1	11	10	17	3,0	5	10	30
Br^-	8,5	11	11	17	2,9	5	12	32
NO_3^-	11	12	15	16	3,2	5	14	40
I^-	19	14	29	17	3,6	5	23	46
SCN^-	31	14	51	13	4,3	5	35	40

Исследование ионохроматографического поведения ковалентно-модифицированных сорбентов при элюировании сульфатом натрия представляет особый интерес по причине реализации метода прямого УФ-детектирования, что позволяет на порядок повысить чувствительность определения отдельных анионов. Кроме того, на поверхностно-модифицированном анионообменнике К-ПЭИ-1 возможно одновременное определение галогенидов и оксигалогенидов, что может способствовать решению задач их совместного определения в реальных объектах (табл. 25, рис. 76).

Таблица 25. Пределы обнаружения (C_{\min} , мг/л) и минимальное количество определяемого компонента (m , нг) на анионообменнике 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

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

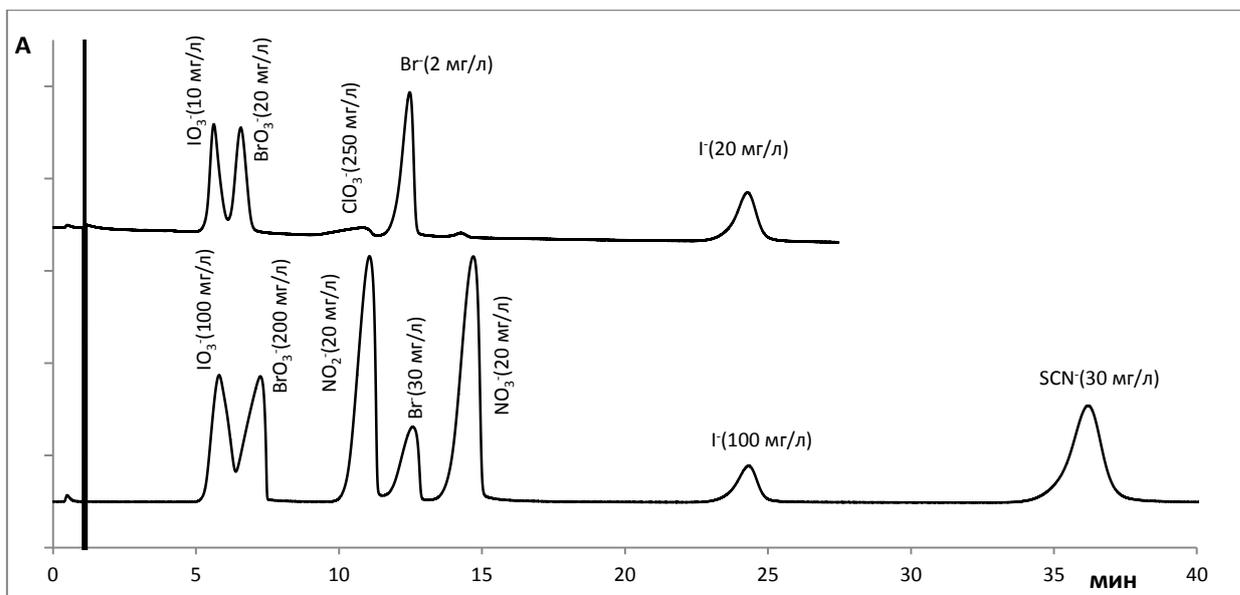


Рис. 76. Хроматограммы смесей анионов галогенидов и оксигалогенидов на колонке, заполненной сорбентом К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Элюент: 0,5 мМ Na₂SO₄, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 100x3 мм.

Для всех полученных анионообменников построили зависимости коэффициента селективности сорбента по однозарядным анионам относительно хлорида при использовании в качестве элюента 5 мМ раствора ГФК с рН 4. Как видно из рис. 77 (а), селективность для слабоудерживаемых анионов (пропионата, ацетата, хлорида, нитрита) практически не зависит от структуры функциональной группы, ее удаленности от поверхности матрицы. В то же время для разделения пар анионов формиат/бромат и бромид/нитрат (рис. 77, б) оптимальным является сорбент К-ПЭИ-1, для сильноудерживаемых анионов (иодида, роданида) лучшую селективность демонстрирует сорбент К-ТМА, а худшую – SiO₂·N(CH₃)₃. Для пар анионов это характеризуется более крутым наклоном прямой, соединяющей точки соответствующие отдельным анионам, а для сильноудерживаемых анионов – удаленностью от горизонтальной линии, параллельной оси абсцисс, и проведенной через точку соответствующую хлорид-иону (рис. 77, а). Однако для анионообменника с третичными аминогруппами не удаленными от поверхности через спейсер (SiO₂·N(CH₃)₃) следует отметить наиболее сильное удерживание фторид-иона относительно хлорида на данной подвижной фазе. Возможно, это обусловлено более высокой вероятностью образования кремнийфторидных соединений в процессе элюирования исследуемой смеси анионов. В отличие от

К-ТМА, К и К-ПЭИ-1, в которых ядро матрицы экранировано привитым слоем 1,4-БДДГЭ, для $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$ аминогруппы участвующие в процессе ионного обмена располагаются в непосредственной близости от поверхности силикагеля. Данное предположение подтверждается наименьшими значениями удерживания фторида для анионообменника инкапсулированного ПЭИ (К-ПЭИ-1).

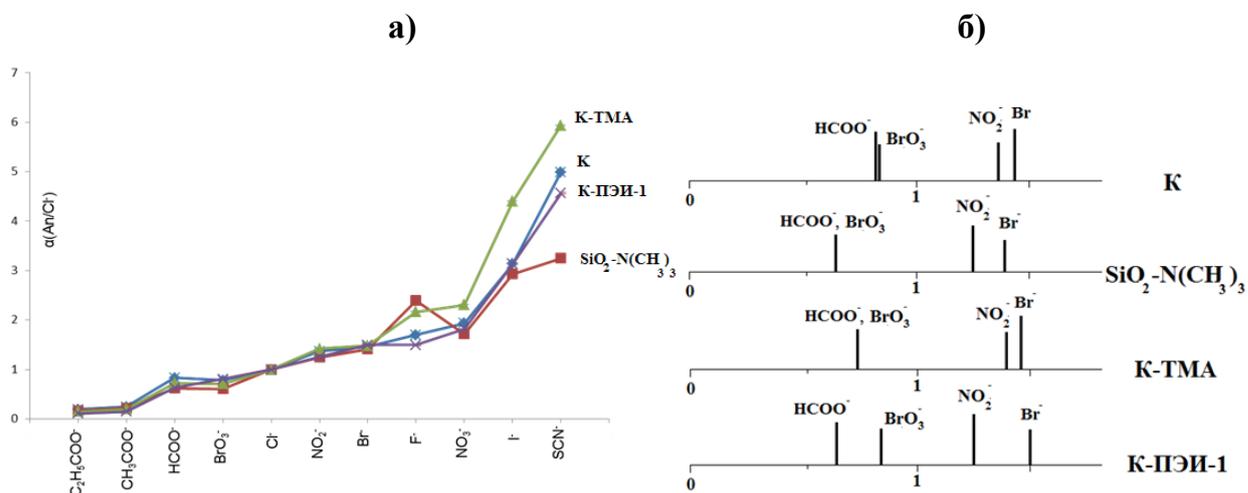


Рис. 77. Зависимость коэффициента селективности анионов относительно хлорид-иона ($\alpha_{\text{An}/\text{Cl}^-}$) (а) и шкалы селективности пар анионов (формиат/бромат, нитрит/бромид) (б) на сорбентах $\text{SiO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3$, К, К-ТМА, К-ПЭИ-1. Матрица: Диасфер-Амин. Элюент: 5мМ ГФК, pH 4.

Стоит отметить, что для сорбентов К-ТМА, К-ПЭИ-1 и К pH ГФК не оказывает заметного влияние на селективность удерживания анионов (рис. 78), за исключением ацетата, пропионата и фторида, для которых селективность выше для более низких pH. Такое поведение для фторид-иона может быть связано с уменьшением устойчивости образующихся кремнийфторидных соединений с увеличением pH подвижной фазы, а также уменьшением электростатического отталкивания отрицательно заряженной поверхности силикагеля и кремнийфторидных анионов. Для сорбента $\text{SiO}_2 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$, для которого как уже было сказано выше, наиболее высока вероятность образование связи Si-F, также наблюдается подобная тенденция – уменьшение удерживания фторида с ростом pH. Кроме того, для данного сорбента pH влияет на селективность всех анионов, которая увеличивается с уменьшением pH.

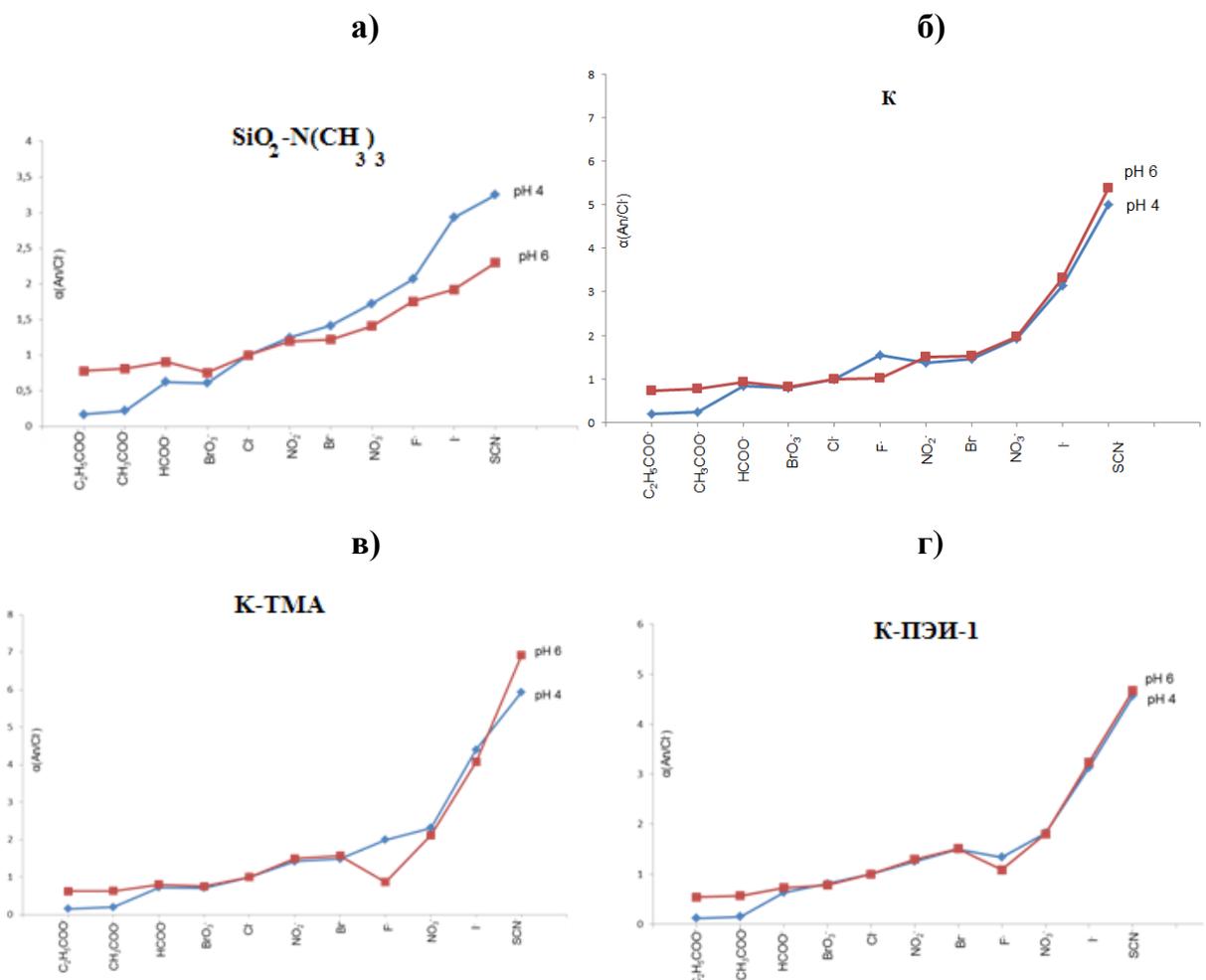


Рис. 78. Зависимость коэффициента селективности анионов относительно хлорид-иона (α_{An/Cl^-}) на сорбентах SiO₂·N(CH₃)₃ (а), К (б), К-ТМА (в), К-ПЭИ-1 (г) для разных рН подвижной фазы. Матрица: Диасфер-Амин. Элюент: 5 мМ ГФК.

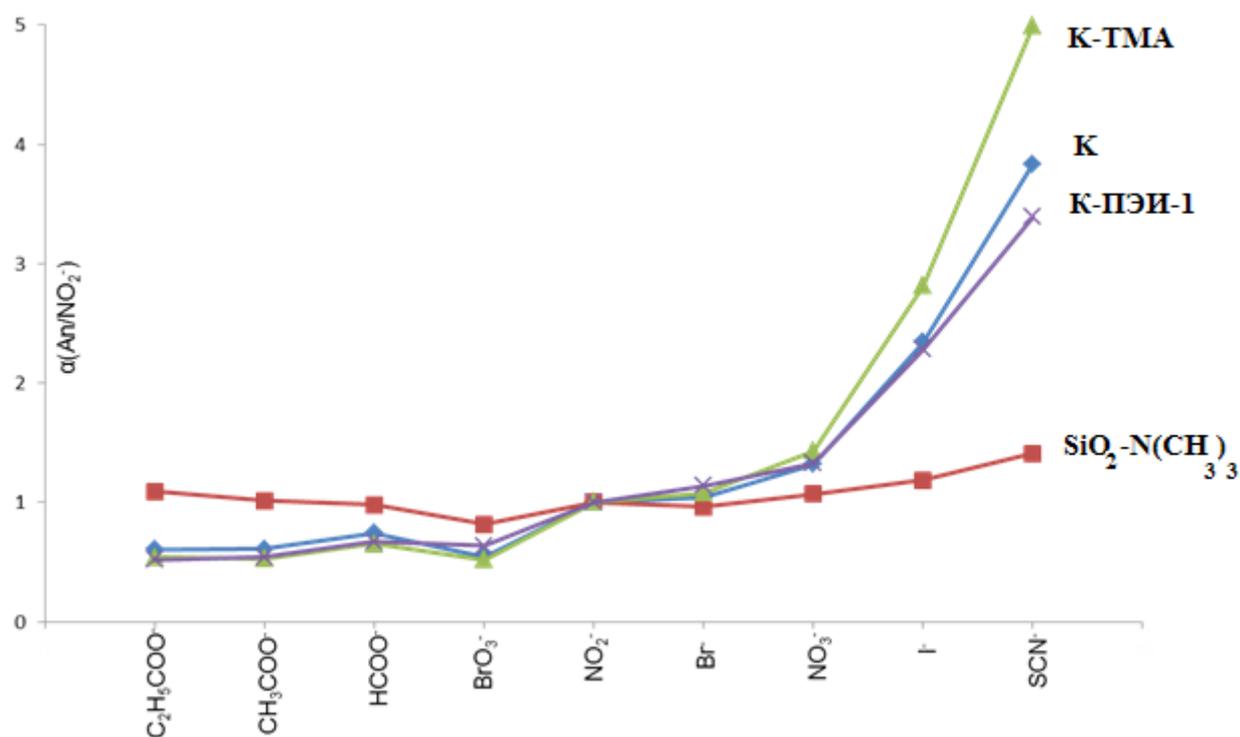


Рис. 79. Зависимость коэффициента селективности анионов относительно хлорид-иона (α_{An/Cl^-}) на сорбентах $SiO_2 \cdot N(CH_3)_3$, К, К-ТМА, К-ПЭИ-1. Матрица: Диасфер-Амин. Элюент: 2 мМ Na_2SO_4 . $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм).

При использовании в качестве элюента 2 мМ раствора Na_2SO_4 картина зависимости селективности от функциональной группы анионообменника для К-ТМА, К и К-ПЭИ-1 похожа на ту, которая наблюдается при 5 мМ раствора ГФК с рН 4. Как видно из рис. 79 селективность для анионообменников К-ТМА, К и К-ПЭИ-1 по всем анионам сопоставима, в то время как сорбент с триметиламмониевой группой на поверхности обладает заметно более низкой селективностью по сравнению с остальными. Однако лучшей разделяющей способностью обладает сорбент К-ПЭИ-1, который позволяет одновременно определять семь анионов за 20 минут анализа (рис. 75).

Таким образом, показано, что сорбент с ковалентно-закрепленным слоем ПЭИ на поверхности аминопропилсиликагеля (пелликулярная структура) имеет лучшие хроматографические характеристики, чем аминопропилсиликагель, модифицированный мономерным амином (объемно-пористая структура). Также важным оказывается закрепление функционального слоя аминополимера через спейсер, то есть пространственно удаленного от ядра матрицы, что снижает влияние силанольных групп поверхности и самой матрицы (например, для

фторид-иона снижается вероятность образование кремнийорганических соединений) на удерживание анионов.

5.3. Влияние толщины полимерного покрытия на хроматографические свойства анионообменников

Известно, что толщина поверхностно-привитого полимерного ионообменного слоя оказывает влияние на хроматографические свойства сорбента, такие как селективность и эффективность. В частности, уменьшение толщины слоя должно приводить к уменьшению диффузионного пути анионов и, следовательно, к повышению эффективности.

Для изучения влияния толщины слоя ковалентно-привитого ПЭИ на селективность и эффективность получаемых анионообменников варьировали количество ПЭИ при синтезе сорбента в диапазоне массовых соотношений матрица:полимер от 1:1 до 1:0,001 (табл. 5). Для подтверждения закрепления ПЭИ на поверхности матрицы при всех использованных количествах полимера свойства полученных сорбентов сравнивали со свойствами сорбента, являющегося продуктом первой стадии синтеза (алкилирования аминированного силикагеля 1,4-БДДГЭ), то есть не содержащего слоя ПЭИ на поверхности. На рис. 80 представлены хроматограммы разделения смесей восьми анионов для полученных сорбентов при использовании в качестве элюента 5 мМ раствора ГФК с рН 4.

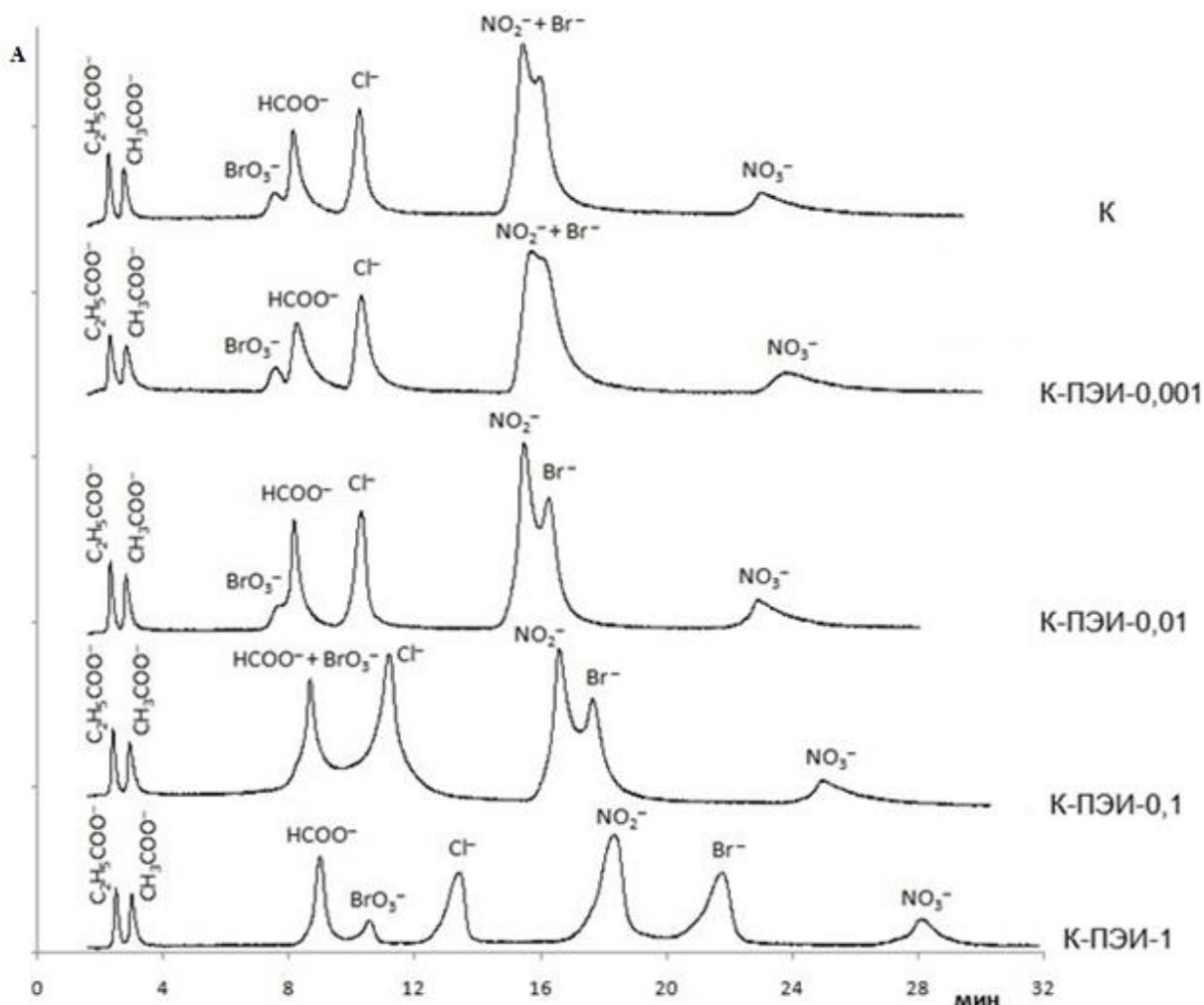


Рис. 80. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами К, К-ПЭИ-1, К-ПЭИ-0,1, К-ПЭИ-0,01, К-ПЭИ-0,001 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюент: 5мМ ГФК, рН 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Как видно из рисунка, для этой серии сорбентов при изменении толщины полимерного слоя на поверхности наблюдается характерное изменение селективности пар анионов формиат/бромат и нитрит/бромид, которое особенно хорошо заметно на шкалах селективности, приведенных на рис. 81.

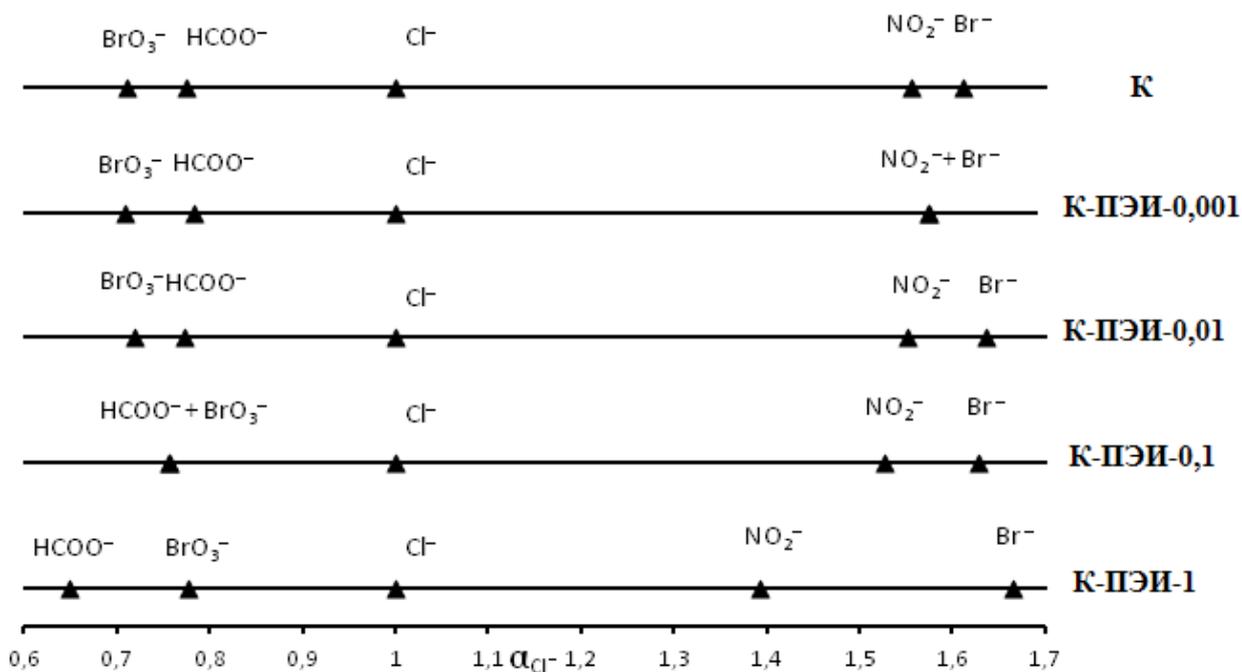


Рис. 81. Шкалы селективности относительно хлорид-иона для анионообменников К-ПЭИ-0,1, К-ПЭИ-0,01, К-ПЭИ-0,001.

Хроматографические свойства сорбентов К и К-ПЭИ-0,001 практически не отличаются друг от друга, что, по-видимому, связано с тем, что при такой малой концентрации полимера в растворе при синтезе степень модифицирования силикагелевой матрицы очень мала (либо вообще близка к нулю). Для этих сорбентов реализуется частичное разделение формиат- и бромат-ионов, при переходе к анионообменникам с большей толщиной полимерного слоя пики этих анионов накладываются друг на друга (для К-ПЭИ-0,01 и К-ПЭИ-0,1), и на К-ПЭИ-1 наблюдается характерное изменение порядка элюирования – бромат-ион элюируется после формиат-иона. Нитрит и бромид-ионы не удается разделить на К и К-ПЭИ-0,001, а для К-ПЭИ-0,01 и К-ПЭИ-0,1 наблюдается частичное их разделение.

Следует отметить, что полное разделение обеих пар анионов наблюдается только для сорбента К-ПЭИ-1 с максимальной толщиной слоя ПЭИ на поверхности. Этот анионообменник также характеризуется наиболее высокой эффективностью, поэтому именно массовое соотношение матрица:полимер 1:1 можно считать оптимальным для получения высокоселективных и эффективных ковалентно-привитых сорбентов.

Времена удерживания остальных анионов отличаются незначительно для разных сорбентов, что хорошо согласуется с тем фактом, что они имеют близкие значения ионообменных емкостей. Как видно из табл. 26, предположение о характере зависимости эффективности от толщины полимерного слоя в данном случае не подтверждается. Возможно, это связано с тем, что уменьшение толщины полимерного слоя сопровождается усилением влияния матрицы на удерживание анионов.

Отметим относительно низкую эффективность по фторид-иону для всех анионообменников типа К-ПЭИ. Аналогичная картина для фторида наблюдается и для ПЭА, как на основе сульфосиликагелей, так и на немодифицированных силикагелевых матрицах (табл. 7). Наилучшие результаты по эффективности из всех синтезированных поверхностно-модифицированных анионообменников для фторид-иона демонстрируют сорбенты с адсорбированным слоем ПЭИ – до 19000 тг/м для А-ПЭИ-3,5 (табл. 16).

Таблица 26. Эффективность сорбентов К-ПЭИ-0,1, К-ПЭИ-0,01, К-ПЭИ-0,001, К-ПЭИ-1 (N, тг/м·10⁻³).

Анион	Сорбент К-ПЭИ-0,001	Сорбент К-ПЭИ-0,01	Сорбент К-ПЭИ-0,1	Сорбент К-ПЭИ-1
C ₂ H ₅ COO ⁻	4	5	5	6
CH ₃ COO ⁻	3	3	5	4
HCOO ⁻	17	16	17	9
BrO ₃ ⁻	17	16	17	12
Cl ⁻	14	12	11	12
NO ₂ ⁻	30	20	17	15
Br ⁻	31	25	17	21
NO ₃ ⁻	35	32	24	24
I ⁻	40	50	61	46
SCN ⁻	14	17	18	47
F ⁻	5	6	7	6

На рис. 82 представлены хроматограммы смесей, состоящих из максимально возможного количества анионов для всех пяти сорбентов, полученные при использовании в качестве элюента 2 мМ раствора Na₂SO₄.

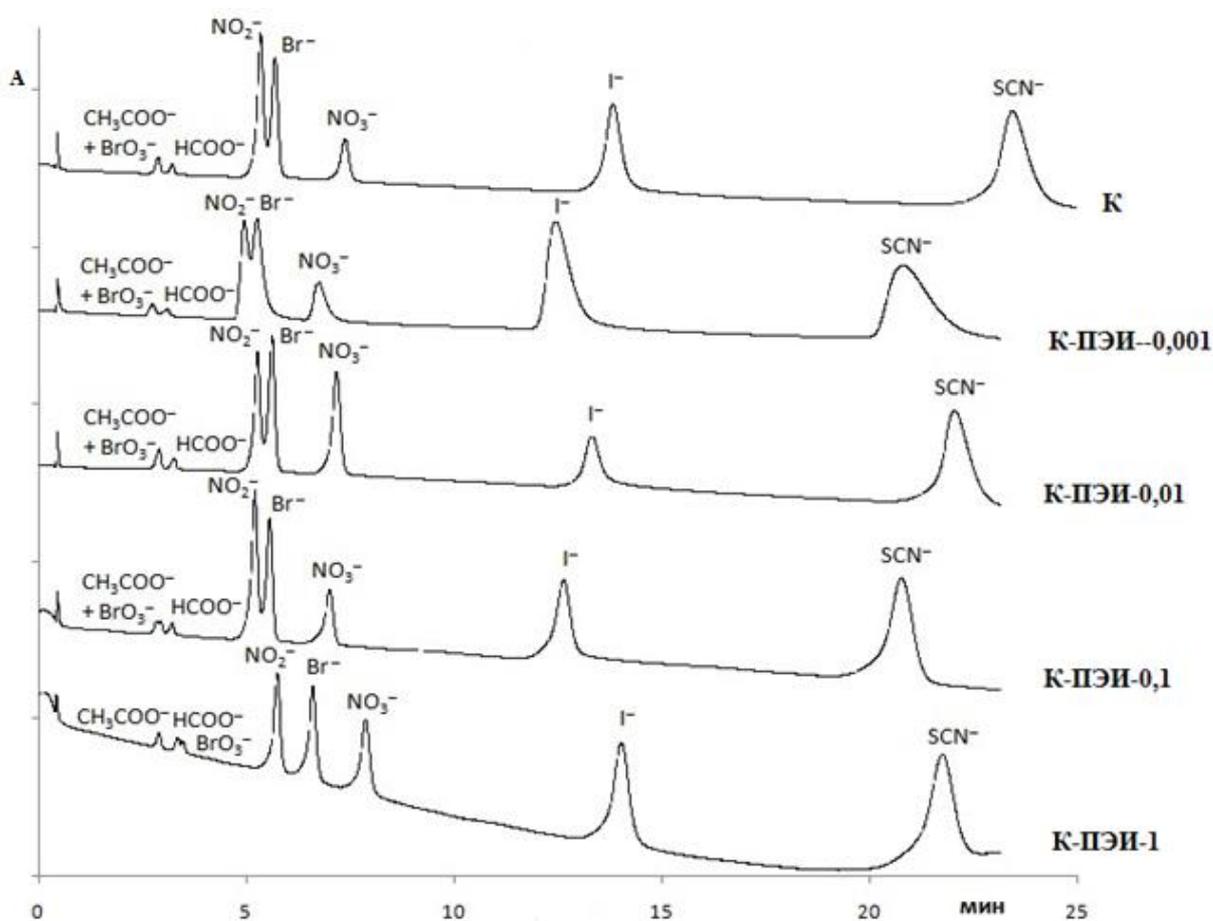


Рис. 82. Хроматограммы смесей анионов на анионообменниках К, К-ПЭИ-1, К-ПЭИ-0,1, К-ПЭИ-0,01, К-ПЭИ-0,001 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла 25-100 мг/л. Элюент: 2 мМ Na_2SO_4 , $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Для всех сорбентов в данных условиях наблюдается низкая селективность для группы анионов: ацетат-, формиат- и бромат-. Ацетат и бромат-ионы элюируются одновременно на всех сорбентах, кроме сорбента К-ПЭИ-1, для которого наблюдается такое же изменение порядка элюирования, как и при использовании однозарядного элюента, т.е. элюирование бромат-иона после формиата. Полное разделение нитрит- и бромид-ионов удастся только для сорбента К-ПЭИ-1, для остальных наблюдается частичное разделение.

При переходе от ГФК к Na_2SO_4 происходит улучшение эффективности по всем слабоудерживаемым анионам (табл. 27), причем, как и в случае с ГФК, не наблюдается тенденции к увеличению эффективности с уменьшением толщины полимерного слоя. В целом, при использовании Na_2SO_4 в качестве элюента сорбенты (за исключением К-ПЭИ-0,001) показывают высокие значения эффективности (в пределах 50000-70000 тт/м) для большинства анионов.

Таблица 27. Эффективность (N , гт/м \cdot 10 $^{-3}$) сорбентов К, К-ПЭИ-1, К-ПЭИ-0,1, К-ПЭИ-0,01, $F=0,5$ мл/мин.

Анион	5 мМ ГФК рН 6	2 мМ Na ₂ SO ₄			
	Сорбент К-ПЭИ-1	Сорбент К	Сорбент К-ПЭИ-0,01	Сорбент К-ПЭИ-0,1	Сорбент К-ПЭИ-1
CH ₃ COO ⁻	13	46	37	–	40
HCOO ⁻	19	43	41	59	55
BrO ₃ ⁻	–	46	45	51	54
Cl ⁻	24	–	–	–	–
Br ⁻	23	59	63	65	67
NO ₂ ⁻	14	55	58	60	66
NO ₃ ⁻	53	62	63	64	67
Г	70	63	62	63	65
SCN ⁻	69	60	62	66	67
ClO ₄ ⁻	55	–	–	–	–
SO ₄ ⁻	40	–	–	–	–

Таким образом, подобрано оптимальное количество полимера при синтезе ковалентно-модифицированного аминопропилсиликагеля инкапсулированного ПЭИ через спейсер, обеспечивающее максимальные эффективность и селективность разделения исследуемых анионов при использовании элюентов на основе ГФК, а также 2 мМ раствора Na₂SO₄.

5.4. Влияния структуры полимера-модификатора на хроматографические свойства анионообменников

Разветвленный ПЭИ в своей цепи имеет первичные, вторичные и третичные аминогруппы, поэтому при использовании сорбентов с таким полимерным слоем нужно учитывать, что изменение в структуре центров ионного обмена может приводить к снижению эффективности, а также влиять на селективность разделения анионов. Чтобы устранить возможное влияние различий между ионообменными центрами, для модифицирования был использован линейный ПЭИ, имеющий в полимерной цепи только вторичные аминогруппы. Кроме того, было изучено влияние молекулярной массы разветвленного ПЭИ на хроматографические свойства получаемых анионообменников. Соотношение масс матрица:полимер при синтезе для всех сорбентов составляло 1:0,1.

На рис. 83-85 представлены хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами, ковалентно-модифицированными разветвленными ПЭИ со средними молекулярными массами 800 и 25000, а также линейным ПЭИ, при элюировании растворами 5 мМ ГФК с рН 4 и 6, а также 2 мМ сульфата натрия.

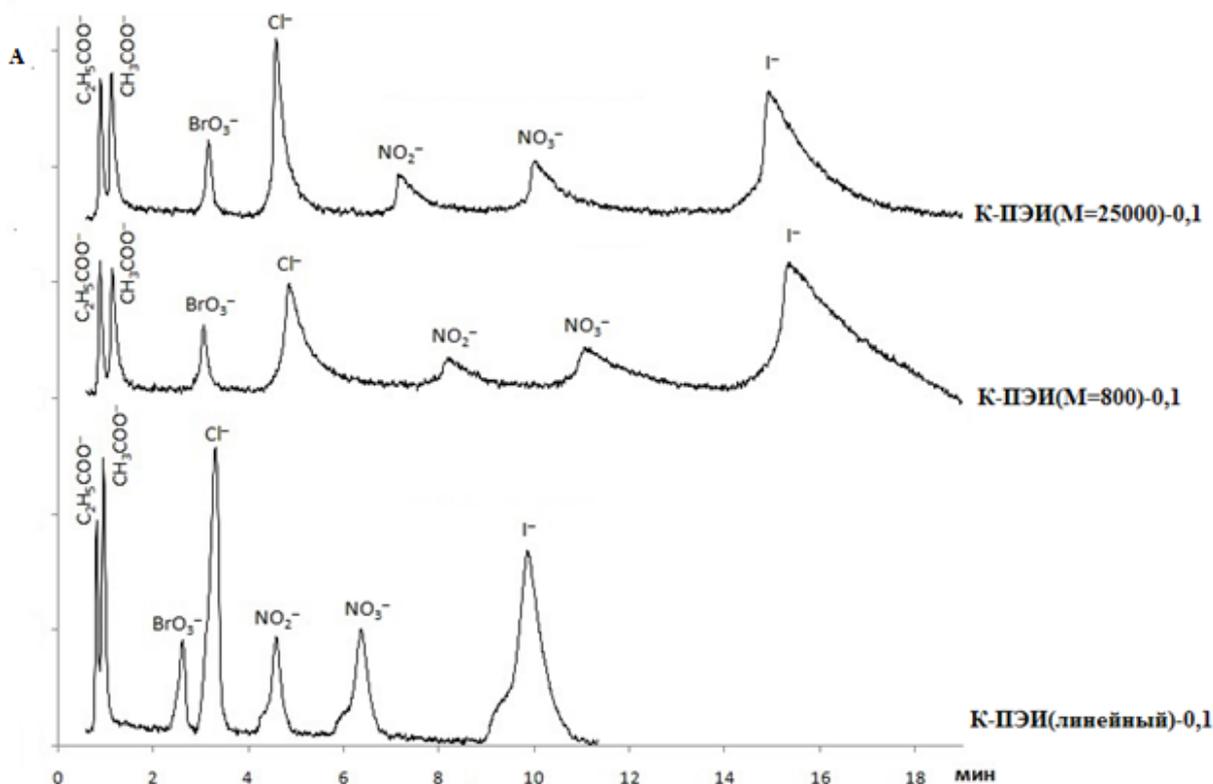


Рис. 83. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами К-ПЭИ(M=25000)-0,1, К-ПЭИ(M=800)-0,1 и К-ПЭИ(линейный)-0,1. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100-500 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 28. Эффективность сорбентов К-ПЭИ(M=25000)-0,1, К-ПЭИ(M=800)-0,1 и К-ПЭИ(линейный)-0,1 ($N, \text{тг/м} \cdot 10^{-3}$).

Анион	Сорбент К-ПЭИ(M=25000)-0,1	Сорбент К-ПЭИ(M=800)-0,1	Сорбент К-ПЭИ(линейный)-0,1
CH_3COO^-	7	5	6
BrO_3^-	30	25	15
Cl^-	27	22	14
NO_2^-	20	15	19
NO_3^-	20	15	19
I^-	17	13	16

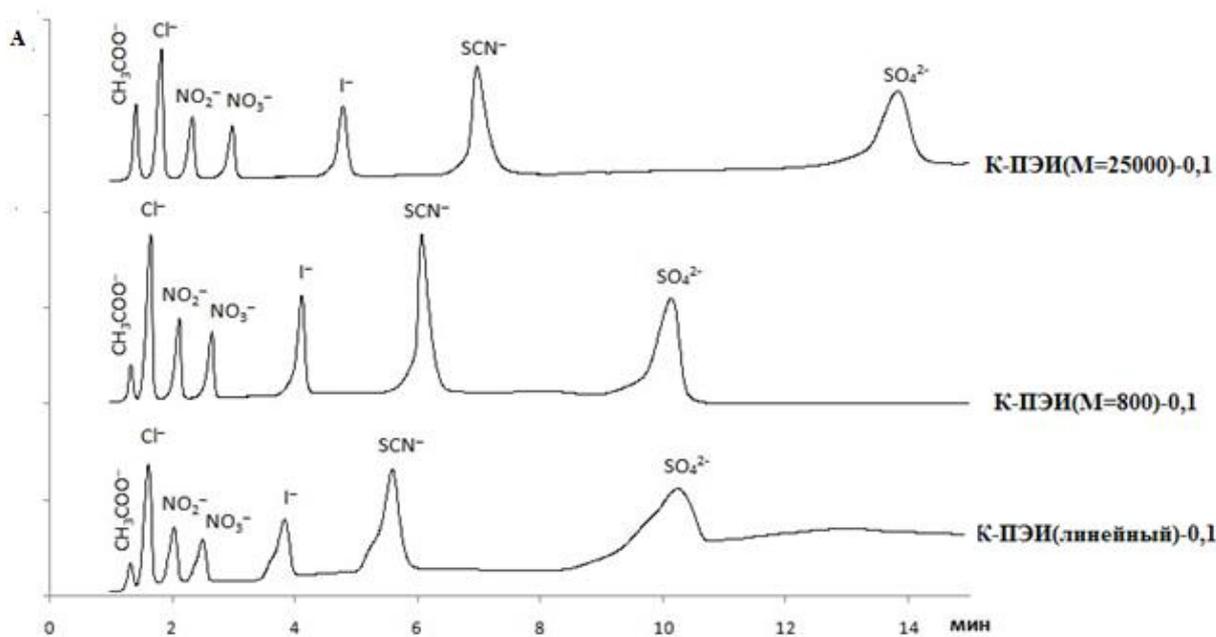


Рис. 84. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами К-ПЭИ(M=25000)-0,1, К-ПЭИ(M=800)-0,1 и К-ПЭИ(линейный)-0,1. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100-500 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 6, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

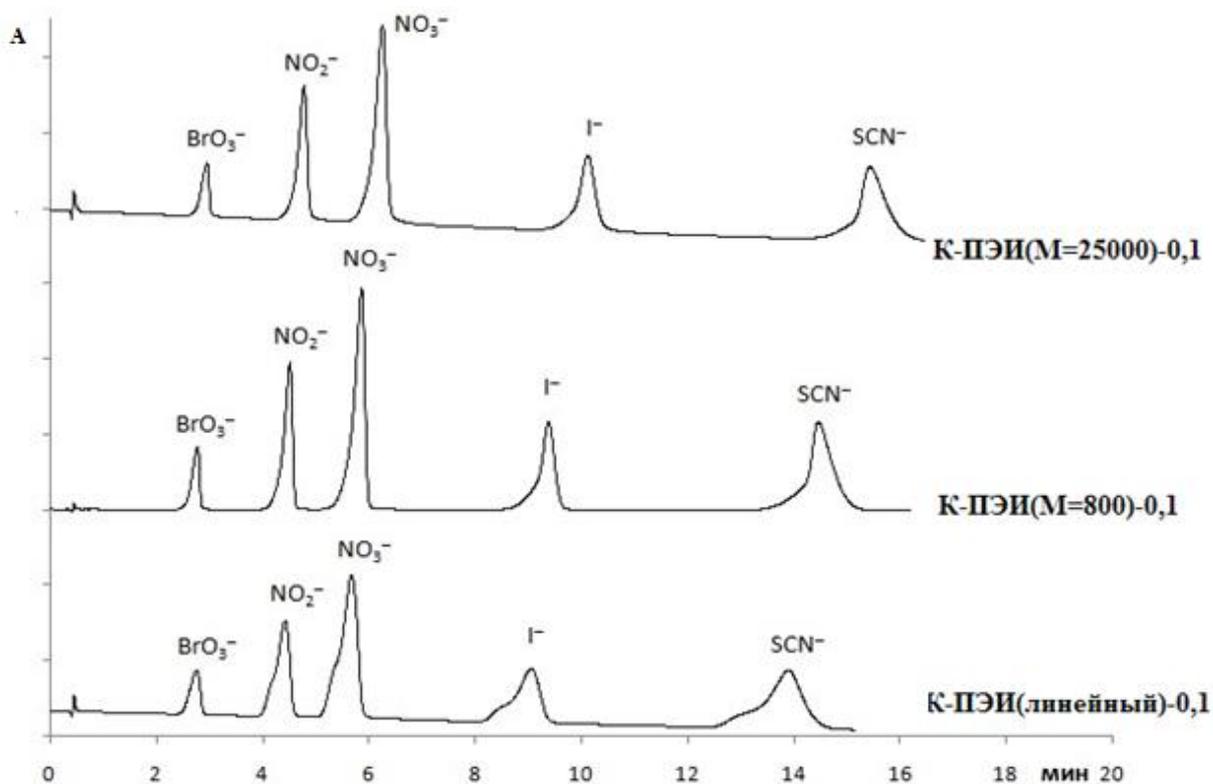


Рис. 85. Хроматограммы смесей анионов на колонках, заполненных сорбентами К-ПЭИ(M=25000)-0,1, К-ПЭИ(M=800)-0,1 и К-ПЭИ(линейный)-0,1. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 25-200 мг/л. Элюент: 2 мМ Na₂SO₄, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 29. Эффективность (N , $\text{гг/м} \cdot 10^{-3}$) сорбентов К-ПЭИ($M=25000$)-0,1, К-ПЭИ($M=800$)-0,1 и К-ПЭИ(линейный)-0,1. Элюенты: 5 мМ ГФК с рН 6 и 2 мМ Na_2SO_4 , $F=1,5$ мл/мин.

Анион	Сорбент		Сорбент		Сорбент	
	К-ПЭИ($M=25000$)-0,1		К-ПЭИ($M=800$)-0,1		К-ПЭИ(линейный)-0,1	
	ГФК	Na_2SO_4	ГФК	Na_2SO_4	ГФК	Na_2SO_4
CH_3COO^-	15	-	15	-	11	-
BrO_3^-	-	19	-	19	-	9
Cl^-	15	-	13	-	8	-
NO_2^-	24	41	23	40	11	16
NO_3^-	36	45	36	44	14	16
I^-	51	61	56	70	19	21
SCN^-	43	54	56	65	24	24
SO_4^{2-}	41	-	34	-	10	-

Емкость сорбента, модифицированного линейным ПЭИ, близка к емкости сорбентов, модифицированных разветвленным полимером (табл. 5), однако для него можно отметить меньшее удерживание однозарядных анионов при использовании 5 мМ раствора ГФК с рН 4 по сравнению с анионообменниками, модифицированными разветвленными ПЭИ с различной молекулярной массой (рис. 83). В целом же все сорбенты характеризуются близкой селективностью, в том числе и при использовании двухзарядных элюентов (5 мМ ГФК с рН 6 и 2 мМ сульфата натрия) (рис. 84, 85). Эффективности анионообменников, модифицированных ПЭИ разной структуры и молекулярной массы, сопоставимы при элюировании 5 мМ раствором ГФК с рН 4 (табл. 28). Однако при использовании двухзарядных элюентов значения эффективности для колонок, заполненных сорбентами, модифицированными разветвленными ПЭИ с различной молекулярной массой, почти в 3 раза выше, чем аналогичные значения для колонки, заполненной сорбентом, модифицированным линейным ПЭИ (табл. 29). Предположительно, это обусловлено низким качеством упаковки сорбента в колонку - на хроматограммах для сорбента, модифицированного линейным ПЭИ, для всех анионов на фронтальной части пиков наблюдается характерных «горб». Поэтому для этого сорбента была получена новая колонка, правда, с увеличенным соотношением матрица:полимер=1:0,5.

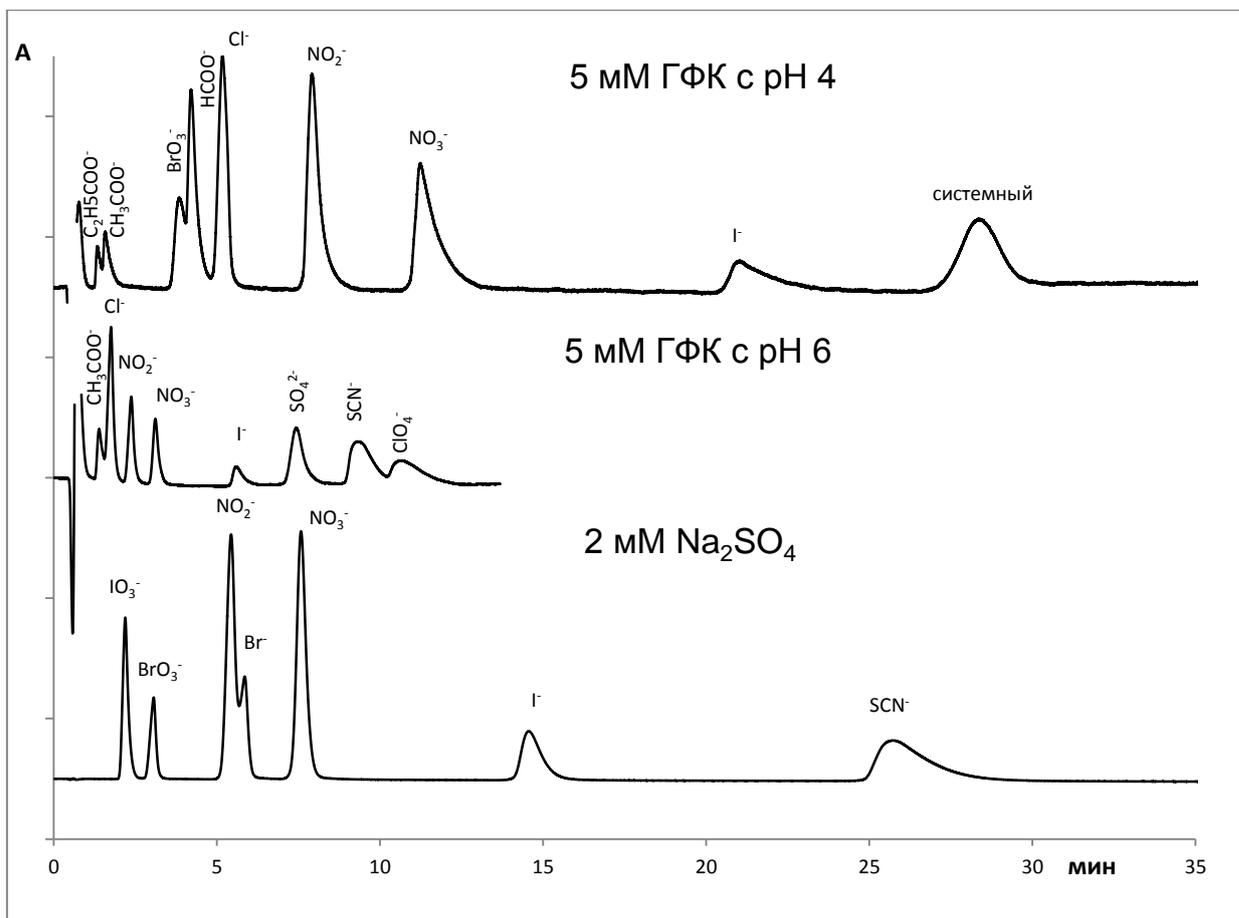


Рис. 86. Хроматограммы смесей анионов на сорбенте К-ПЭИ(линейный)-0,5 при использовании различных элюентов. Матрица: Диасфер-Амин. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 25-500 мг/л. Элюенты: 5 мМ ГФК, pH 4, 5 мМ ГФК, pH 6, 2 мМ Na₂SO₄, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование: для ГФК - 294 нм, для Na₂SO₄ – 210 нм. Размер колонки: 100×3 мм.

Как видно из хроматограмм на рис. 86 селективность разделения с увеличением количества полимера-модификатора возрастает, как возрастает и емкость сорбента в целом (табл. 5). Кроме того, упаковка колонки достаточно хорошая, пики симметричные, без «горбов». Однако по эффективности анионообменник ковалентно-модифицированный линейным ПЭИ все-таки уступает сорбентам К-ПЭИ(М=25000)-0,1 и К-ПЭИ(М=800)-0,1.

Таким образом, показано, что ПЭИ является наиболее приемлемым модификатором для получения ковалентно-модифицированных пелликулярных анионообменников на основе аминопропилсиликагеля. Кроме того, оптимальной структурой ПЭИ для получения высокоэффективных и селективных анионообменников является разветвленная, содержащая аминогруппы с различной

степенью замещения, тогда как средняя молекулярная масса полимера не оказывает заметного влияния на хроматографические свойства сорбента.

5.5. Влияние способа закрепления разветвленного полиэтиленimina на поверхности силикагелевой матрицы на хроматографические свойства анионообменников

Интересным представлялось сравнение эффективности и селективности инкапсулированных анионообменников на основе силикагелевой матрицы с разными способами закрепления слоя полимера: ковалентным, адсорбционным, адсорбционным с дополнительной сшивкой и закрепление за счет образования полиэлектролитного комплекса. В качестве полимера-модификатора был выбран ПЭИ, с которым удалось синтезировать сорбенты со всеми вышеперечисленными способами закрепления его на поверхности силикагелевой матрицы (соотношение матрица:полимер везде составляло 1:1).

Для изучения тенденции в изменении селективности при изменении способа закрепления ПЭИ были построены логарифмические зависимости коэффициента селективности относительно хлорида для семи однозарядных анионов (пропионата-, ацетата-, бромата-, хлорида-, нитрита-, нитрата-, иодида-) при разных способах закрепления полимера от соответствующих коэффициентов селективности при ковалентном закреплении (рис. 87).

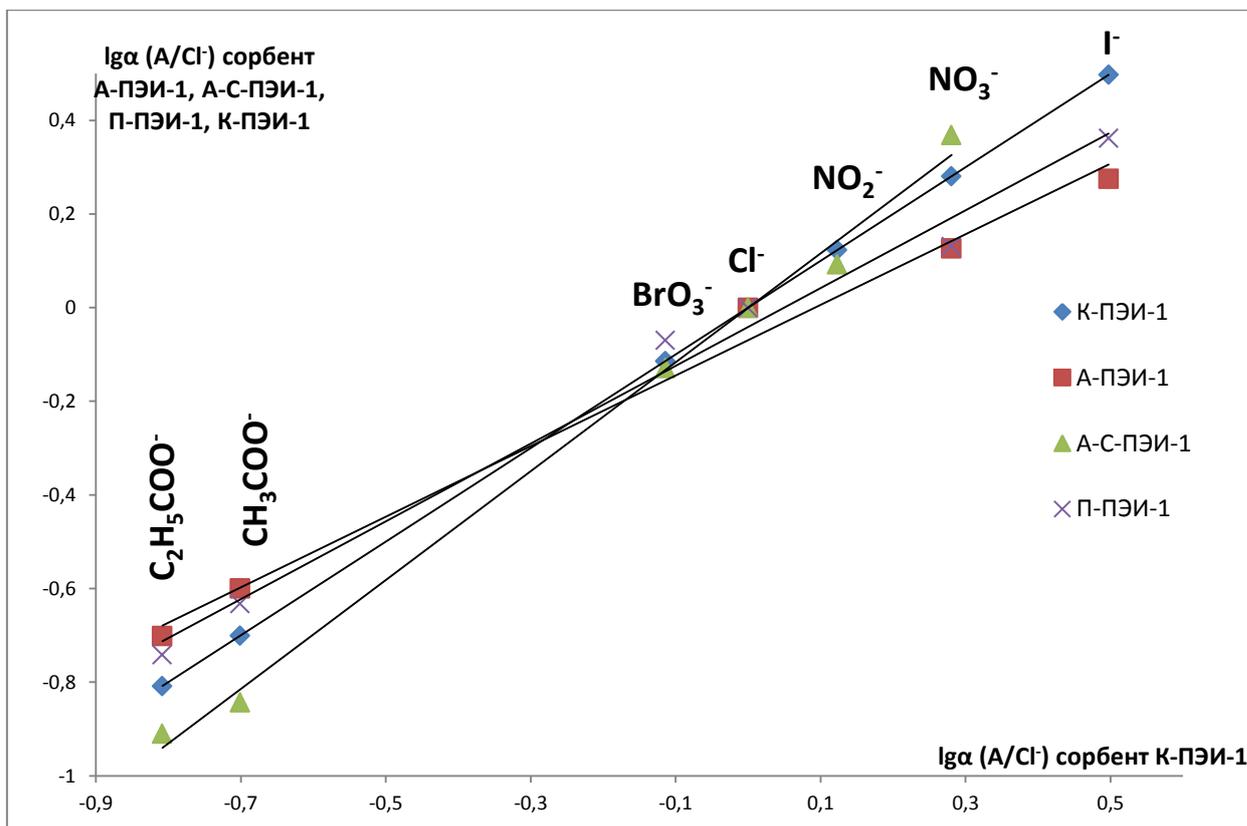


Рис. 87. Зависимость $\lg \alpha (A/Cl^-)$ при использовании элюента 5 мМ ГФК с рН 4 для анионообменников с разным способом закрепления ПЭИ на поверхности силикагелевой матрицы от $\lg \alpha (A/Cl^-)$ для сорбента К-ПЭИ-1.

Таблица 30. Тангенсы углов наклона аппроксимирующих прямых для зависимостей селективности при различных способах закрепления ПЭИ на поверхности силикагелевых матриц. Элюенты: 5 мМ ГФК, рН 4 и рН 6.

	К-ПЭИ-1		П-ПЭИ _{кв} -1		А-ПЭИ-1		А-С-ПЭИ-1	
	рН 4	рН 6	рН 4	рН 6	рН 4	рН 6	рН 4	рН 6
$\text{tg}\beta$	1,00	1,00	0,83	0,83	0,75	0,67	1,16	2,06
R^2	1,000	1,000	0,9886	0,9817	0,9917	0,9899	0,9955	0,9958

В табл. 30 приведены тангенсы аппроксимирующих прямых для зависимостей, представленных на рис. 87, а также аналогичных зависимостей при использовании в качестве элюента 5 мМ раствор ГФК с рН 6. Увеличение тангенсов углов наклона в ряду сорбентов А-ПЭИ-1 < П-ПЭИ_{кв}-1 < К-ПЭИ-1 < А-С-ПЭИ-1 при обоих значениях рН свидетельствует о возрастании в этом ряду селективности анионообменников. Таким образом, наибольшей селективностью характеризуются анионообменники, полученные при адсорбции ПЭИ на поверхности немодифицированного

силикагеля и дополнительной сшивке его 1,4-БДДГЭ, а также ковалентно-модифицированный через 1,4-БДДГЭ спейсер аминопропилсиликагель.

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_{кв} 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 (табл. 31).

Таблица 31. Эффективность (N , $\text{гг/м} \cdot 10^{-3}$) колонок, заполненных сорбентами с различным способом закрепления ПЭИ на поверхности силикагелевой матрицы. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4 и 6, $F=1,0$ мл/мин.

Анион	К-ПЭИ-1		П-ПЭИ _{кв} -1		А-ПЭИ-1		А-С-ПЭИ-1	
	рН 4	рН 6	рН 4	рН 6	рН 4	рН 6	рН 4	рН 6
F ⁻	10	-	16	14	13	11	14	10
C ₂ H ₅ COO ⁻	22	29	20	18	15	19	10	12
CH ₃ COO ⁻	22	30	24	-	21	-	10	-
BrO ₃ ⁻	49	43	22	-	-	-	28	-
Cl ⁻	33	32	15	11	36	12	25	23
NO ₂ ⁻	53	42	-	-	-	-	30	33
NO ₃ ⁻	59	54	-	35	51	18	42	38
I ⁻	62	61	61	62	50	-	-	30
SCN ⁻	50	60	-	63	-	25	-	25
SO ₄ ²⁻	-	38	-	60	-	41	-	28

Таким образом, наилучшие хроматографические характеристики демонстрируют анионообменники с ковалентно закрепленным и дополнительно сшитым адсорбированным слоем ПЭИ.

Сравнивая анионообменники с лучшими хроматографическими свойствами полученные в ходе работе с коммерчески доступными неподвижными фазами на основе силикагеля можно отметить их ряд преимуществ: более высокую селективность и эффективность (табл. 32-34), которые обуславливают лучшую разделяющую способность сорбентов и, соответственно, большее количество

анионов, которые можно определять за приемлемое время в изократическом режиме (рис. 88-90).

Стоит отметить, что на коммерчески доступном аминопропилсиликагеле Диасфер-Амин при использовании в качестве элюента 5 мМ раствора ГФК с pH 4 пики, соответствующие хлориду, нитриту и нитрату, получаются размытыми, а для сорбента Nucleosil 5 SB $N^+(CH_3)_3Cl^-$, приобретенного у «Macherey-Nagel» (Германия), даже при большой концентрации компонентов размытыми получаются пики сильноудерживаемых анионов (иодида и роданида), что делает невозможным их определение.

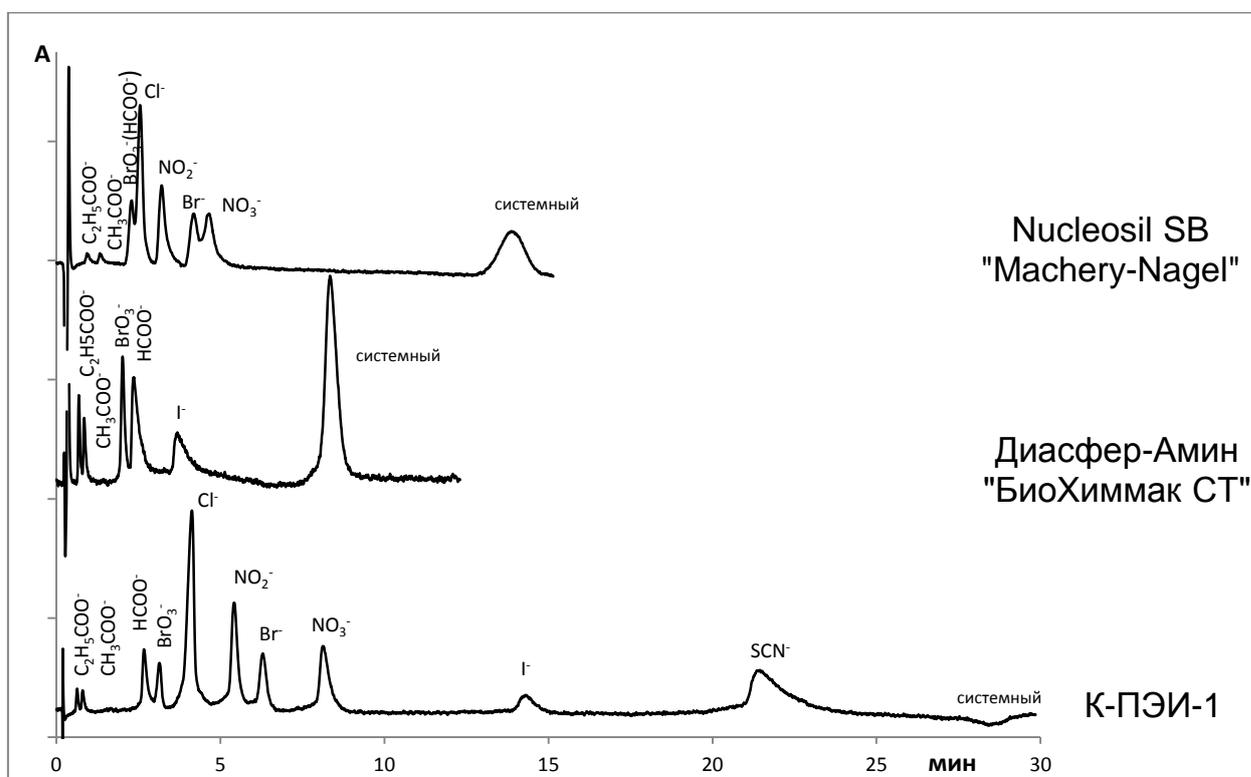


Рис. 88. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах Nucleosil 5 SB $N^+(CH_3)_3Cl^-$ («Macherey-Nagel», Германия), Диасфер-Амин и К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4, F=1,0 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 32. Селективность относительно хлорид-иона (α) 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.

Анион	Сорбент Nucleosil 5 SB $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$		Сорбент Диасфер-Амин		Сорбент К-ПЭИ-1	
	α	N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	α	N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	α	N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	0,32	5	0,15	7	0,14	20
CH_3COO^-	0,46	7	0,22	7	0,18	25
HCOO^-	0,89	5	0,89	8	0,64	30
BrO_3^-	0,89	20	0,74	21	0,75	50
Cl^-	1,0	20	1,0	4	1,0	28
NO_2^-	1,3	19	-	3	1,3	55
Br^-	1,6	20	-	3	1,5	57
NO_3^-	1,9	20	-	3	2,0	58
I^-	-	-	1,5	6	3,5	75
SCN^-	-	-	-	-	5,3	78

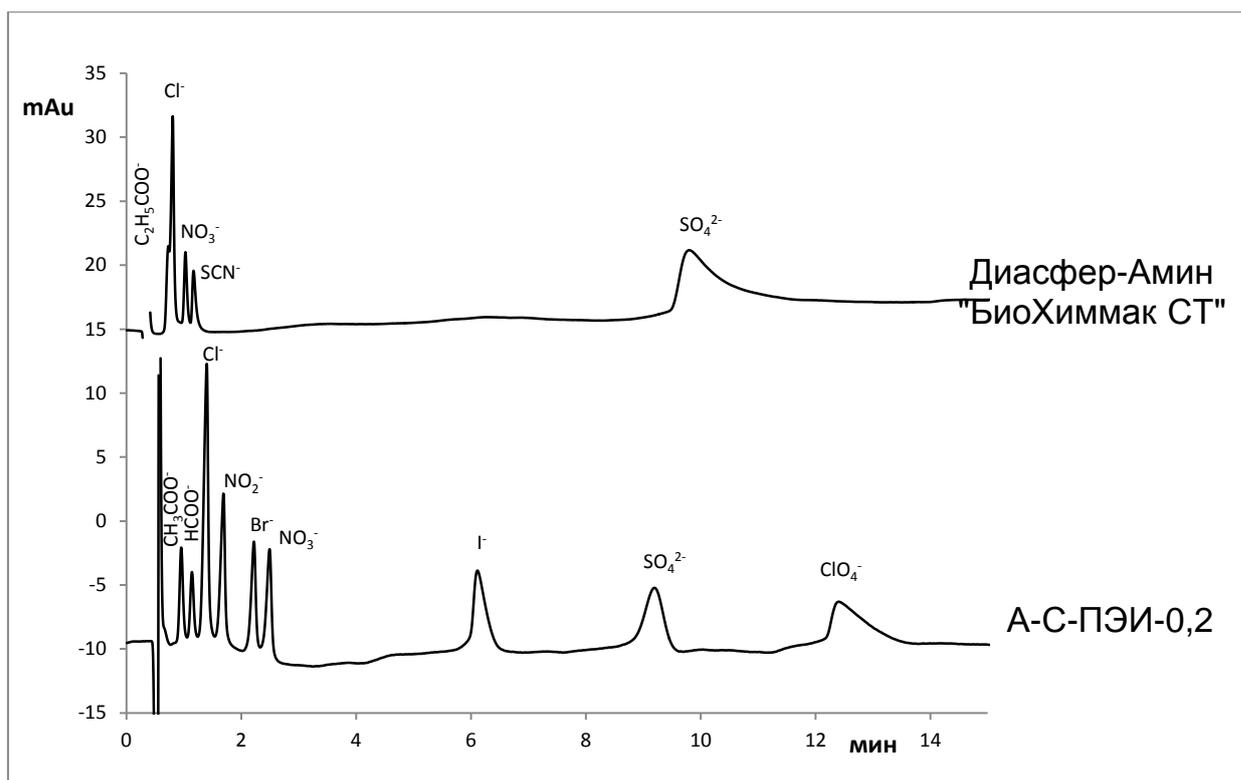


Рис. 89. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах Диасфер-Амин и А-С-ПЭИ-0,2 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 100 до 300 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 6, $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 33. Селективность относительно хлорид-иона (α) и эффективность по анионам (N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$) для сорбентов Диасфер-Амин и А-С-ПЭИ-0,2.

Анион	Сорбент Диасфер-Амин		Сорбент А-С-ПЭИ-0,2	
	α	N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	α	N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	0,83	14	0,49	20
CH_3COO^-	0,88	18	0,48	20
HCOO^-	1,0	16	0,70	19
BrO_3^-	0,83	17	0,71	26
Cl^-	1,0	13	1,0	16
NO_2^-	1,3	15	1,3	24
Br^-	1,2	16	1,9	37
NO_3^-	1,5	16	2,3	40
I^-	1,6	12	6,4	50
SCN^-	1,8	16	11	50
SO_4^{2-}	20	8	11	36
ClO_4^-	-	-	14	22

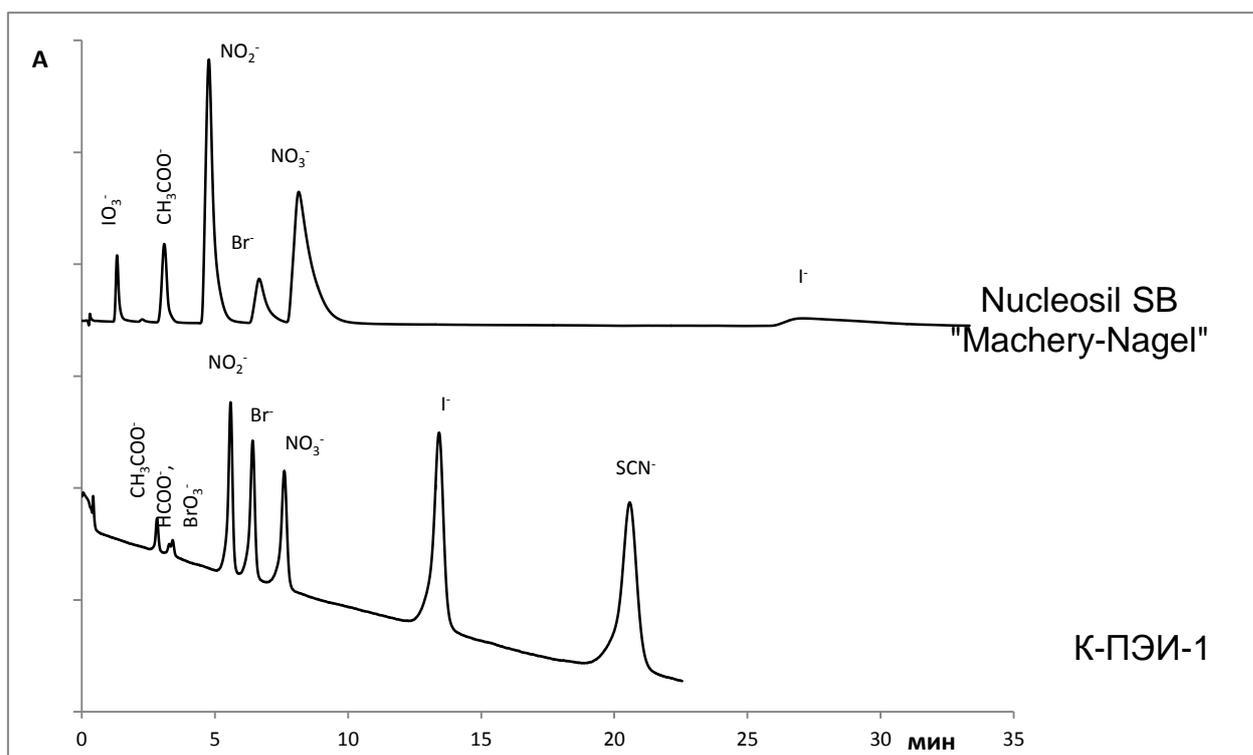


Рис. 90. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах Диасфер-Амин и А-С-ПЭИ-0,2 (матрица Kromasil). Концентрация анионов в модельных смесях составляла от 20 до 500 мг/л. Элюент: 2 мМ Na_2SO_4 , $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Таблица 34. Селективность относительно нитрит-иона (α) и эффективность по анионам (N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$) для сорбентов Nucleosil 5 SB $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ и К-ПЭИ-1.

Анион	Сорбент Nucleosil 5 SB $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$		Сорбент К-ПЭИ-1	
	α	N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$	α	N , $\text{тг/м} \cdot 10^{-3}$
CH_3COO^-	0,63	13	0,48	52
IO_3^-	0,23	11	-	-
HCOO^-	-	15	0,56	55
BrO_3^-	-	19	0,59	54
NO_2^-	1,0	15	1,0	65
Br^-	1,4	15	1,2	68
NO_3^-	1,8	9	1,4	67
I^-	6,0	4	2,5	67
SCN^-	-	-	3,9	66

5.6. Изучение стабильности

Одной из главных целей перехода к ковалентному способу закрепления аминополимеров на поверхности силикагеля являлось решение проблемы низкой стабильности ПЭА. Поскольку прочность ковалентной связи существенно выше, чем у прочих, предполагалось, что такой подход позволит избежать смывания аминополимера с поверхности, а также зафиксировать его конформацию, что обеспечит постоянство ионообменной емкости и, таким образом, повышение стабильности по сравнению с ПЭА.

Стоит отметить, что получить в процессе синтеза один «чистый» механизм закрепления полимерного слоя очень сложно. Например, при получении ковалентно-привитого сорбента оказывается, что лишь часть центров, потенциально способных к ковалентному взаимодействию, участвует в нем, а другая может участвовать в адсорбционном закреплении за счет взаимодействия аминогрупп с диссоциированными силанольными группами [127].

В ходе работы было установлено, что ПЭИ, закрепленный по адсорбционному механизму, хорошо удаляется с поверхности силикагеля промывкой колонки раствором соляной кислоты или ацетонитрилом. Таким образом, для получения сорбента с «чистым» ковалентным механизмом закрепления ПЭИ через колонку перед исследованием стабильности пропускали 30 мл 10 мМ раствора HCl . Как и предполагалось, после промывки времена удерживания анионов уменьшались, а

форма пиков улучшалась (табл. 35). Это может быть связано с тем, что соляная кислота способствует протонированию силанольных групп и, как следствие, разрыву их связи с аминогруппами, что приводит к смыванию адсорбированного слоя ПЭИ.

Таблица 35. Факторы удерживания (k') и коэффициенты асимметрии (A_s) для колонки, заполненной сорбентом К-ПЭИ-1, до и после ее промывки 10 мМ раствором HCl. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4, F=1 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки 100×3 мм.

Анион	до промывки HCl		после промывки HCl	
	k'	A_s	k'	A_s
$C_2H_5COO^-$	2,1	0,9	2,1	0,9
CH_3COO^-	2,8	0,9	2,7	0,9
BrO_3^-	10,7	0,7	10,3	0,8
Cl^-	14,3	0,7	13,1	0,8
NO_2^-	19,5	2,0	17,4	1,1
NO_3^-	28,4	2,0	25,2	1,1
I^-	45,7	3,0	41,8	1,7

Для анионообменников с разным количеством ПЭИ при синтезе были сняты хроматограммы смесей восьми анионов до и после промывки колонок 10 мМ раствором соляной кислоты (рис. 91).

Как видно из хроматограмм, времена удерживания после промывки кислотой уменьшились для всех анионов, что свидетельствует о смывании адсорбированного ПЭИ с поверхности. Селективность пары анионов формиат/бромат для всех сорбентов, кроме К-ПЭИ-1, уменьшилась, по-видимому, из-за уменьшения времен удерживания.

Для оценки стабильности сорбентов с ковалентно-привитым разветвленным слоем ПЭИ изучали изменение времен удерживания анионов в процессе эксплуатации колонок. Объем элюента, пропущенный через колонку за 1 час эксплуатации, соответствует примерно 127 объемам колонки (размер колонки 100×3). Для колонки, заполненной сорбентом без предварительной промывки 10 мМ раствором HCl, срок стабильной эксплуатации сорбента К-ПЭИ-1 составил как минимум 700 часов непрерывной работы, то есть около 4-х месяцев. В

дальнейшем тестирование колонки на стабильность было прекращено, но уже такой срок почти в два раза превышает максимальный срок для эксплуатации колонок с ПЭА типа П-ПЭВП.

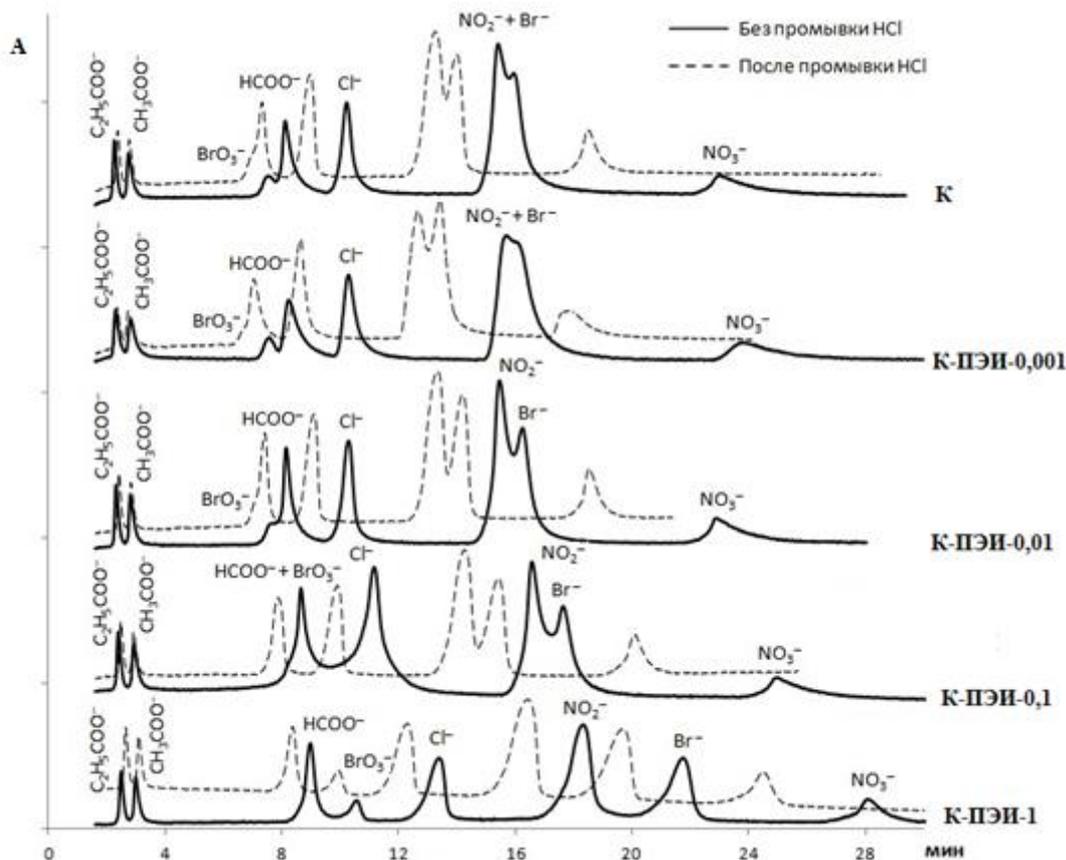


Рис. 91. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах с ковалентно-закрепленным функциональным слоем К, К-ПЭИ-1, К-ПЭИ-0,1, К-ПЭИ-0,01, К-ПЭИ-0,001 до и после промывки 10 мМ раствором HCl. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 100 мг/л. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4, F=0,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки 100×3 мм.

Из графика, представленного на рис. 92 видно (сплошная линия), что происходит существенное уменьшение времен удерживания на начальном этапе эксплуатации колонок (100-150 часов), но при длительном использовании изменения практически прекращаются. В особенности хорошо это проявляется для сильноудерживаемых анионов, таких как нитрат-, иодид- и роданид-ионы. Возможно, при предложенном способе модифицирования одновременно реализуется два механизма закрепления полимерного слоя на силикагелевой матрице – ковалентный и адсорбционный, и изменение времен удерживания на

начальном этапе происходит за счет постепенного смывания адсорбированного слоя с поверхности сорбента и, как следствие, снижения ионообменной емкости.

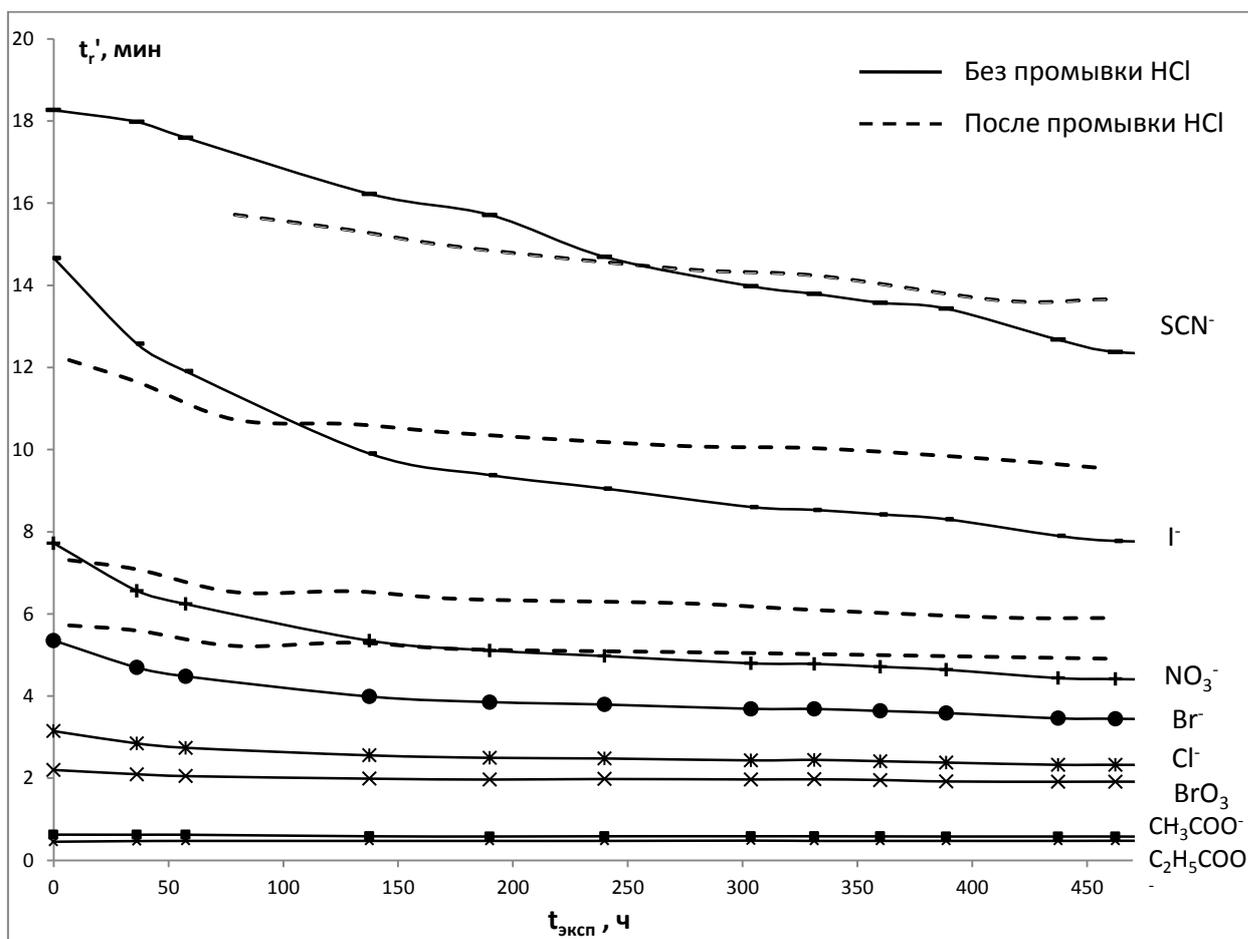


Рис. 92. Зависимость исправленных времен удерживания анионов (t_r' , мин) от времени эксплуатации колонки ($t_{\text{эксп}}$, ч), заполненной сорбентом К-ПЭИ-1 до и после промывки 10 мМ раствором соляной кислоты. Элюент: 5 мМ ГФК, pH 4, $F=1,5$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки 100×3 мм.

Промывка HCl заметно влияет на характер кривых (рис. 92) (пунктирная линия), — падение времен удерживания при пропуске элюента в течение первых 150 часов эксплуатации гораздо менее выражено по сравнению с колонкой без предварительной промывки раствором соляной кислоты. Кроме того, некоторое уменьшение времен удерживания может быть связано с окончательным уравниванием колонки. Отметим, что при исследовании стабильности сорбентов с ковалентным способом закрепления полимерного слоя использовали подвижные фазы, приготовленные на основе дистиллированной воды, что также может снижать стабильность работы колонки (глава 2).

Для изучения влияния фиксирования конформации ПЭИ на поверхности ковалентно-модифицированного анионообменника на стабильность, были исследованы времена удерживания анионов после недельного перерыва в работе хроматографической колонки (рис. 93).

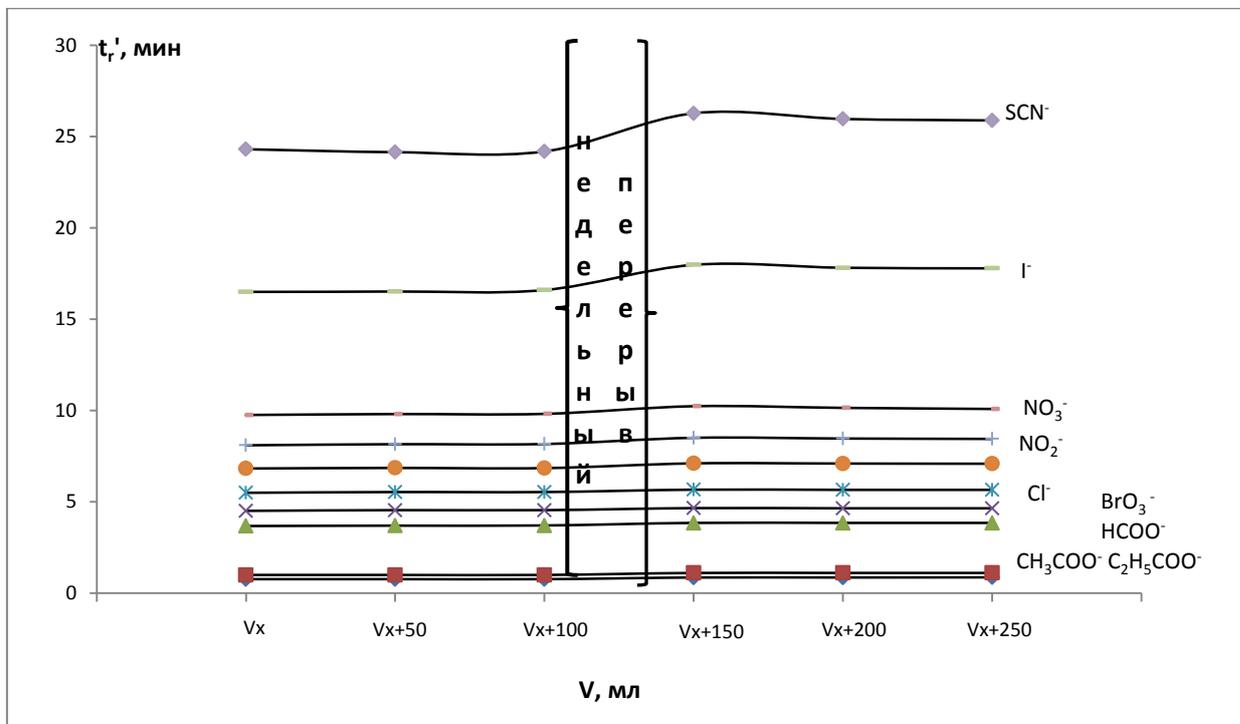


Рис. 93. Зависимость исправленных времен удерживания анионов (t_r' , мин) от объема пропущенного элюента (V , мл) для колонки, заполненной сорбентов К-ПЭИ-1, до и после недельного перерыва. Элюент: 5 мМ ГФК с рН 4, $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исправленные времена удерживания анионов после перерыва в работе колонки не изменяются (в отличие от сорбентов типа П-ПЭВП и П-ионен). Небольшой их рост после недельного перерыва, заметный в особенности для сильноудерживаемых анионов, можно объяснить погрешностью приготовления подвижной фазы. Аналогичные результаты, показывающие постоянство времен удерживания после перерыва в работе хроматографической колонки, получены и для сорбента А-С-ПЭИ-1. Таким образом, образования ковалентных связей между матрицей и полимером (К-ПЭИ-1), а также между молекулами полимеров (А-С-ПЭИ-1) оказывается перспективным с точки зрения фиксирования конформации полимера на

поверхности матрицы и, соответственно, повышения стабильности анионообменников в процессе эксплуатации.

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 $N^+(CH_3)_3Cl$ (табл. 36).

Таблица 36. Эксплуатационные характеристики поверхностно-модифицированных анионообменников в зависимости от способа закрепления ПЭИ на поверхности силикагеля. Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 100×3 мм.

Анион	А-ПЭИ-1		А-С-ПЭИ-1		П-ПЭИ _{кв} -1		К-ПЭИ-1		Nucleosil SB $N^+(CH_3)_3^*$	
	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
NO ₂ ⁻	-	-	6,9	1	1,9	5	5,0	2	3,5	5
Br	-	-	12	1	-	-	5,7	2	-	-
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.

Закрепление полимерного слоя на поверхности аминопропилсиликагеля с образованием химической связи дает выигрыш в селективности и эффективности по сравнению с традиционным ковалентным закреплением мономерных аминов. Кроме того, ковалентное закрепления разветвленного ПЭИ на поверхности матрицы позволяет получать анионообменники также отличающиеся своей высокой стабильностью в процессе эксплуатации (минимальный срок стабильной эксплуатации сорбента К-ПЭИ-1 составил как минимум четыре месяца).

Использование 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера для закрепления полимера обеспечивает пространственное удаление анионообменного слоя от активной поверхности силикагеля, что снижает ее влияние на удерживание анионов, а образование химических связей между полимером, спейсером и матрицей позволяет зафиксировать конформацию полимера и, таким образом, избежать снижения ионообменной емкости в процессе эксплуатации, в частности после перерыва в работе колонки (как происходит в случае с сорбентами типа П-ПЭВП и П-ионен). Также было показано, что уменьшение количества полимера при синтезе ниже соотношения матрица:полимер=1:1, которое должно теоретически приводить к повышению эффективности, не позволяет проследить эту тенденцию, но заметно ухудшает селективность разделения.

Кроме того, синтез анионообменника с ковалентно-закрепленным через спейсер слоем ПЭИ на поверхности аминопропилсиликагеля хорошо воспроизводим, а предварительная промывка колонки с сорбентом 10 мМ раствором соляной кислоты позволяет получить «чистый» ковалентный механизм закрепления, удаляя с поверхности матрицы полимер, закрепленный по адсорбционному механизму.

Глава 6. Изучение механизма удерживания анионов

В ходе работы представлялось интересным изучить механизм удерживания анионов на синтезированных поверхностно-модифицированных анионообменниках и определить, является ли ионный обмен доминирующим механизмом удерживания при различных способах закрепления полимерного слоя.

Наиболее распространена модель, согласно которой ионообменное равновесие рассматривают как гетерогенную химическую реакцию. Данная модель позволяет не только рассчитать константы ионного обмена, с помощью которых можно спрогнозировать времена удерживания компонентов, но и установить механизм удерживания компонентов на сорбенте [128,129].

При постоянной емкости сорбента увеличение концентрации элюирующих ионов вызывает уменьшение времен удерживания анионов пробы. При этом в случае отсутствия побочных взаимодействий, т.е. при разделении только по ионообменному механизму, график зависимости $\lg k' - \lg c$ представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов в соответствии с уравнением:

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

где k' - фактор удерживания анионов, b - заряд элюируемого, a - элюирующего ионов, c - концентрация элюирующего иона.

6.1. Механизм удерживания на анионообменнике с ковалентно-закрепленным слоем полиэтиленimina

Для изучения механизма удерживания анионов были построены зависимости логарифма факторов удерживания некоторых анионов от логарифма концентрации элюента. Для этого в качестве подвижных фаз использовали ГФК с рН 6 в диапазоне концентраций 2-5 мМ, и толуолсульфоновую кислоту с концентрацией в диапазоне 4-10 мМ. В табл. 33 приведены значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых $\lg k' - \lg c$ и доверительные интервалы при $P=0,95$ для нескольких анионов, полученные на сорбенте К-ПЭИ-1 в данных условиях.

Таблица 37. Значения $\text{tg}\alpha$ аппроксимирующих прямых $\text{I}gk'-\text{I}gc$ при разделении анионов на колонке, заполненной сорбентом К-ПЭИ-1. $F=1,5$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 50×4 мм ($n=4, P=0,95$).

Анион	ГФК, pH 6	толуолсульфоновая кислота, pH 6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	$0,50\pm 0,05$	-
HCOO^-	$0,52\pm 0,04$	$0,92\pm 0,02$
BrO_3^-	$0,51\pm 0,02$	-
Cl	$0,52\pm 0,02$	$0,92\pm 0,02$
Br^-	$0,50\pm 0,02$	-
NO_2^-	$0,52\pm 0,03$	$0,91\pm 0,02$
NO_3^-	$0,51\pm 0,04$	$0,91\pm 0,05$
Г	$0,48\pm 0,03$	-
SCN^-	$0,49\pm 0,04$	-
ClO_4^-	$0,50\pm 0,05$	-
SO_4^{2-}	$1,12\pm 0,10$	-

Как видно из табл. 37, полученные значения тангенсов углов наклона при использовании ГФК для однозарядных анионов близки к 0,5, а для двухзарядного сульфата – к 1,0, что соответствует отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов. Аналогичная картина наблюдается в случае использования толуолсульфоновой кислоты, где значения тангенсов для однозарядных анионов близки к 1,0. Это позволяет сделать вывод о том, что ионный обмен является преобладающим механизмом удерживания анионов на анионообменнике ковалентно-модифицированном ПЭИ, а силанольные группы на поверхности матрицы и гидрофобные фрагменты ПЭИ не оказывают заметного влияния на удерживание, что, вероятно, является результатом пространственного удаления ионообменного слоя.

Кроме того, интересным представлялось выяснить влияет ли на удерживание на данном типе сорбентов заряд катиона, составной части подвижной фазы, как это происходит в частности в так называемых ПЭГ-анионообменниках [85].

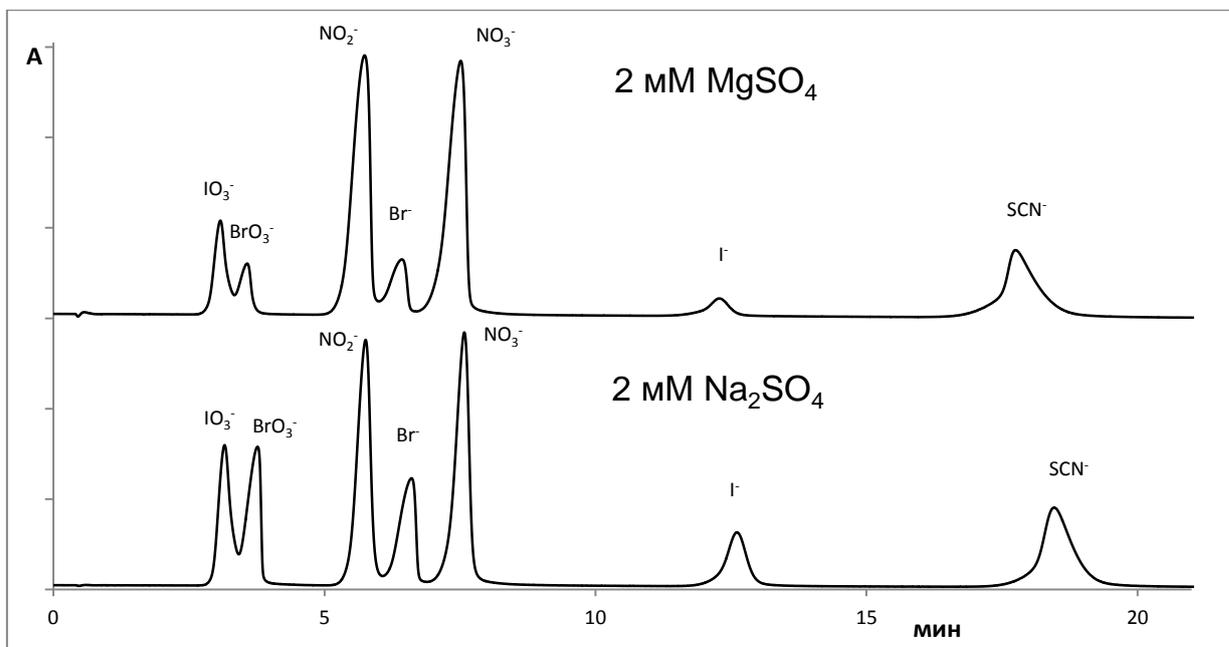


Рис. 94 Хроматограммы смесей анионов на сорбенте К-ПЭИ-1 при использовании разных подвижных фаз. Концентрация анионов в модельных смесях составляла 25-500 мг/л $F=1$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки 100×3 мм.

Как видно из хроматограмм на рис. 94, при изменении заряда катиона удерживание практически не меняется, что свидетельствует об отсутствии значимого вклада в удерживание механизма характерного для ПЭГ-сорбентов, когда катионы составные части элюента, закрепляются между атомами кислорода цепей ПЭГ за счет ион-дипольных взаимодействий, и образуют положительно заряженные анионообменный центры.

6.2. Механизм удерживания на анионообменниках с закрепленным полимерным слоем за счет образования полиэлектролитного комплекса

Для изучения механизма удерживания на ПЭА в качестве подвижных фаз использовали ГФК с рН 6 в диапазоне концентраций 0,5-3,0 мМ, и ГФК с рН 4 - 1,0-5,0 мМ. В табл. 34 приведены значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых $\lg k' - \lg c$ и доверительные интервалы при $P=0,95$ для нескольких анионов, полученные на сорбентах П-ПЭВП-0,5 на разных типах матриц (Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA) в данных условиях.

Таблица 38. Значения $\text{tg}\alpha$ аппроксимирующих прямых $\text{I}gk'$ - $\text{I}gс$ при разделении анионов на сорбенте П-ПЭВП-0,5 на разных типах матриц (Silasorb 600, Luna SCX, Kromasil, Nucleosil SA). $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 100×3 мм ($n=4, P=0,95$).

Матрица	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	Γ	SCN^-	SO_4^{2-}
ГФК с рН 4							
Silasorb	0,49±0,09	0,48±0,04	0,45±0,04	0,39±0,15	0,57±0,03	0,53±0,04	
Luna SCX	0,54±0,08	0,47±0,02	0,52±0,02	0,48±0,06	0,53±0,18	0,44±0,16	
Kromasil	0,33±0,24	0,47±0,10	0,46±0,11	0,51±0,11	0,62±0,12	0,45±0,15	
Nucleosil SA	0,65±0,17	0,59±0,13	0,57±0,08	0,58±0,18			
ГФК с рН 6							
Silasorb	0,65±0,16	0,56±0,01	0,52±0,04	0,57±0,04	0,53±0,10	0,48±0,01	1,01±0,03
Luna SCX	0,82±0,18	0,56±0,01	0,51±0,02	0,51±0,02	0,47±0,04	0,44±0,06	0,94±0,04
Kromasil	0,79±0,20	0,60±0,16	0,57±0,01	0,58±0,01	0,50±0,04	0,48±0,05	1,00±0,03
Nucleosil SA	0,65±0,24	0,63±0,18	0,64±0,23	0,60±0,13	0,46±0,07	0,43±0,11	1,11±0,15

Как видно из табл. 38, полученные значения тангенсов углов наклона при использовании ГФК с рН 6 для однозарядных анионов близки к 0,5, а для двухзарядного сульфата – к 1,0, что соответствует отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов. Утверждая, что ионный обмен является доминирующим механизмом для данных анионообменников, можно предположить, что для подвижной фазы ГФК с рН 4 для однозарядных анионов коэффициенты должны быть близки к 1. Однако, как показывает эксперимент, значения лежат в диапазоне 0,45-0,65. Возможно, это может свидетельствовать о том, что элюирующим ионом при рН 4 является двухзарядный фталат-ион, несмотря на его малое содержание при данном рН (порядка 4%).

Для изучения механизма удерживания анионов при использовании однозарядного элюента была выбрана толуолсульфоновая кислота с диапазоном концентраций 1,5-3 мМ, для которой заряд элюирующего иона не зависит от рН. В табл. 39 приведены соответствующие значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых $\text{I}gk'$ - $\text{I}gс$ и доверительные интервалы при $P=0,95$.

Таблица 39. Значения $\text{tg}\alpha$ аппроксимирующих прямых $\text{lg}k'-\text{lg}c$ при разделении анионов на сорбенте П-ПЭВП-0,5 на разных типах матриц (Silasorb 600, Nucleosil SA) ($n=4, P=0,95$).

Анион	Матрица Silasorb 600	Матрица Nucleosil SA
CH_3COO^-	0,87±0,12	-
HCOO^-	0,86±0,11	1,1±0,1
F^-	0,81±0,09	-
BrO_3^-	0,88±0,11	1,1±0,1
Cl^-	0,89±0,10	1,0±0,1
NO_2^-	0,84±0,10	1,0±0,1
Br^-	0,81±0,08	-
NO_3^-	0,83±0,10	1,0±0,1

Полученные значения тангенсов также близки к 1, что подтверждает предположение, сделанное при использовании ГФК с рН 6, что ионный обмен является преобладающим механизмом удерживания анионов для ПЭА, как на основе традиционной сульфосиликагелевой матрице, так и на альтернативной – немодифицированной.

6.3. Механизм удерживания на анионообменниках с адсорбированным и стабилизированным сшивкой слоем полиэтиленimina

В ИХ удерживание анионов на сорбентах зачастую определяется не только ионообменными взаимодействиями. В частности, в литературе отмечается, что для сорбента на основе оксида циркония, модифицированного ПЭИ, сшитого и впоследствии кватернизованного, характерен смешанный механизм удерживания анионов, включающий в себя ионообменные, гидрофобные и Льюисовские кислотно-основные взаимодействия [126].

Для изучения механизма удерживания анионов на сорбентах А-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-1 были построены зависимости логарифма факторов удерживания ряда анионов от логарифма концентрации элюента. Для этого в качестве подвижных фаз использовали ГФК с рН 4 в диапазоне концентраций 3,5-5 мМ с однозарядным элюирующим ионом, ГФК с рН 6 в диапазоне концентраций 2-5 мМ и Na_2SO_4 в диапазоне концентраций 2-5 мМ с двухзарядным элюирующим ионом. В табл. 36 приведены значения тангенсов углов наклона аппроксимирующих прямых $\text{lg}k'-\text{lg}c$ и доверительные интервалы при $P=0,95$ для нескольких анионов.

Таблица 40. Значения $\text{tg}\alpha$ аппроксимирующих прямых $\lg k' - \lg c$ при разделении анионов на сорбентах А-ПЭИ-1 и А-С-ПЭИ-1 (матрица Kromasil). $F=1,0$ мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки 100×3 мм ($n=4$, $P=0,95$).

Анион	ГФК с рН 4		ГФК с рН 6		Na ₂ SO ₄	
	А-ПЭИ-1	А-С-ПЭИ-1	А-ПЭИ-1	А-С-ПЭИ-1	А-ПЭИ-1	А-С-ПЭИ-
C ₂ H ₅ COO ⁻	0,35±0,09	0,38±0,05	0,58±0,16	0,46±0,05	-	-
CH ₃ COO ⁻	0,41±0,07	0,42±0,01	--	-	0,47±0,19	0,45±0,02
BrO ₃ ⁻	-	-	-	-	0,58±0,09	0,46±0,01
Cl	0,70±0,15	0,71±0,01	0,56±0,07	0,52±0,10	-	-
NO ₂ ⁻	-	-	--	0,48±0,05	0,53±0,11	0,45±0,02
Br	-	-	-	-	0,55±0,08	0,45±0,02
NO ₃ ⁻	0,70±0,16	0,71±0,04	0,55±0,09	0,50±0,06	0,53±0,11	0,45±0,02
I	-	-	0,51±0,06	-	0,54±0,08	0,45±0,03
SCN ⁻	-	-	0,51±0,11	-	0,55±0,06	-
SO ₄ ²⁻	-	-	0,88±0,08	0,92±0,10	-	-

Как видно из табл. 40, для ГФК с рН 6 и сульфата натрия с двухзарядными элюирующими ионами полученные значения тангенсов углов наклона для однозарядных анионов близки к 0,5, а для двухзарядного сульфата на ГФК с рН 6 – к 1,0, что свидетельствует о преобладании механизма ионного обмена при использовании данных элюентов. Однако, при использовании ГФК с рН 4, где заряд элюирующего иона равен 1, средние значения тангенсов для пропионата и ацетата лежат в диапазоне от 0,35 до 0,42, а для хлорида и нитрата составляют примерно 0,7. Как уже было отмечено ранее, это может быть связано с присутствием небольшого количества двухзарядного фталат-иона в подвижной фазе.

Таким образом, на всех синтезированных в данной работе поверхностно-модифицированных анионообменниках преобладает ионообменный механизм, что свидетельствует об отсутствии заметного вклада других видов взаимодействий в удерживание анионов.

Глава 7. 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.

7.1. Уксус пищевой, яблочный и бальзамический

Поскольку чувствительность методики определения анионов 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 пищевой 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 (рис. 95). Методом градуировочного графика было определено его количественное содержание во всех образцах.

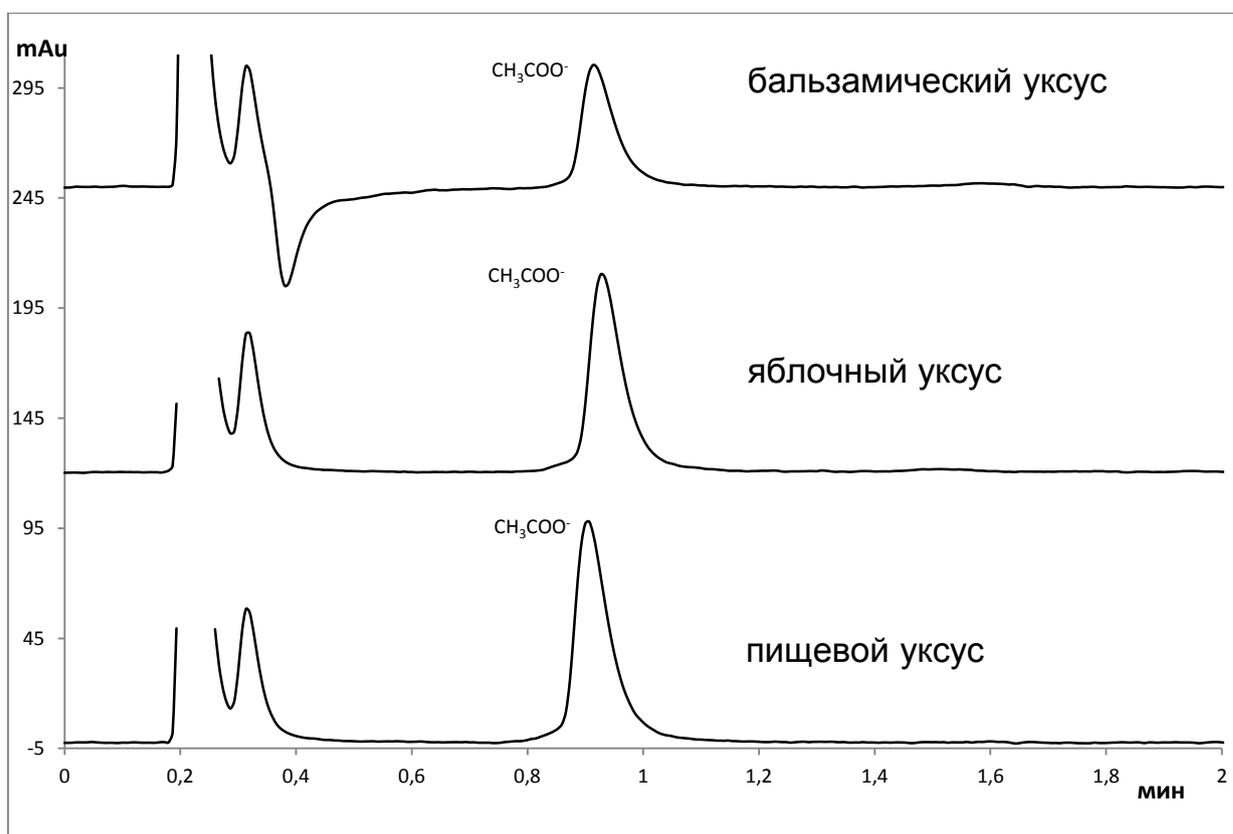


Рис. 95. Хроматограммы проб различных уксусов (разбавление в 100 раз). Сорбент: К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Элюент: 5 мМ ГФК, рН 4, F=1,5 мл/мин. Спектрофотометрическое детектирование ($\lambda=294$ нм). Размер колонки: 50×4 мм. Объем вводимой пробы: 20 мкл.

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

Таблица 41. Результаты определения ацетат ионов в различных уксусах, полученные хроматографическим методом и методом потенциометрического титрования. Условия анализа приведены на рис. 95.

	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

Данные, представленные в табл. 41, свидетельствуют о том, что доверительные интервалы, полученные для разных методов определения, перекрываются, что говорит о правильности хроматографической методики определения ацетата.

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.

7.2. 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.

Пробу антиобледенителя на основе этиленгликоля (без паспортных данных) разбавляли в 10 раз. При использовании в качестве подвижной фазы 5 мМ раствор ГФК с рН 4 на положительный пик ацетат-иона накладывается отрицательный пик этиленгликоля. Этиленгликоль не заряжен, поэтому время его элюирования не меняется при разбавлении подвижной фазы, в отличие от времени удерживания заряженного ацетат-иона. Таким образом, разбавляя элюент в 5 раз, удалось разделить пики соответствующие ацетату и этиленгликолю (рис. 96).

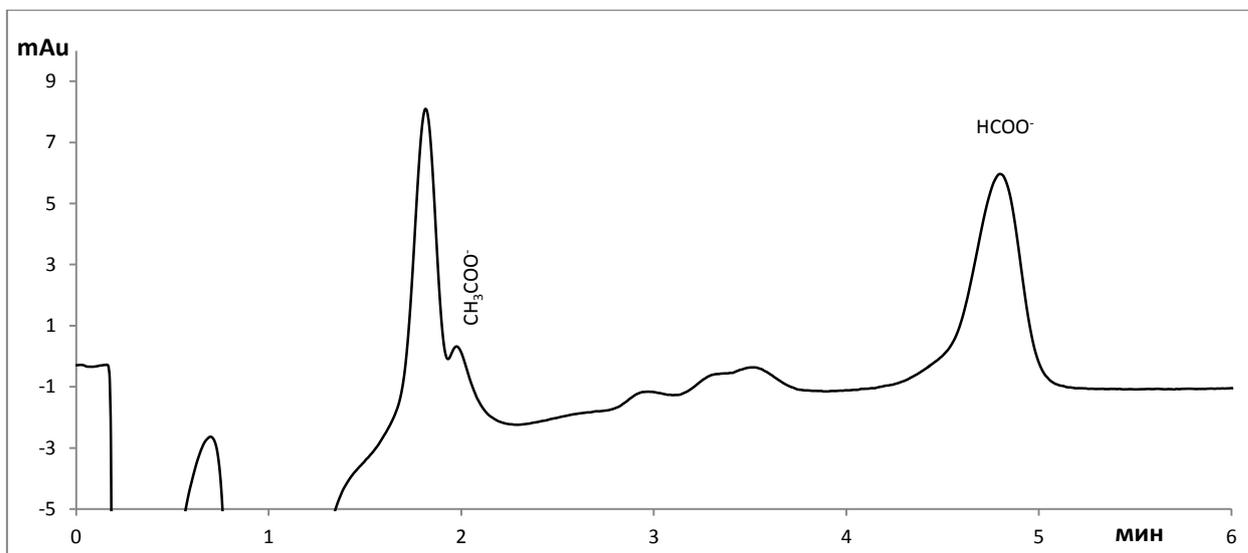


Рис. 96. Хроматограмма пробы антиобледенителя. Сорбент: К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Элюент: 1 мМ ГФК, рН 4, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=254$ нм). Размер колонки: 50×4 мм. Объем вводимой пробы: 20мкл.

Из хроматограммы на рис. 96 видно, что пик ацетата хорошо отделяется от отрицательного пика этиленгликоля ($t_r \sim 1$ мин), но при этом накладывается на другой положительный пик, идентифицировать который не удалось. Стоит отметить, что дальнейшее разбавление фазы не приводит к хорошему разделению данной пары пиков. Тем не менее, метод добавок демонстрирует правильность количественного определения ацетата и формиата в антиобледенителе на данном анионообменнике (табл. 42), характерную для ионной хроматографии при использовании коммерческих колонок.

Таблица 42. Результаты определения анионов в пробе антиобледенителя для покрытий с учетом разбавления ($n=3$, $P=0,95$). Условия анализа приведены на рис. 96.

Анион	Предел обнаружения		Обнаружено в пробе, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r
	C_{min} , мг/л	m , нг				
CH_3COO^-	0,5	10	$2,8 \pm 0,3$	1,0	$3,6 \pm 0,2$	0,02
$HCOO^-$	1,5	30	32 ± 2	20	49 ± 3	0,03

7.3. Соль Мертвого моря

Стоит отметить, что использование прямого варианта детектирования с сульфатом натрия в качестве элюента позволяет на порядок повысить чувствительность определения и позволяет избежать мешающего влияния хлорид- и сульфат- ионов в исследованном образце раствора минеральной соли Мертвого моря. Для чего 3 г кристаллической соли растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Хроматограмма раствора соли представлена на рис. 97.

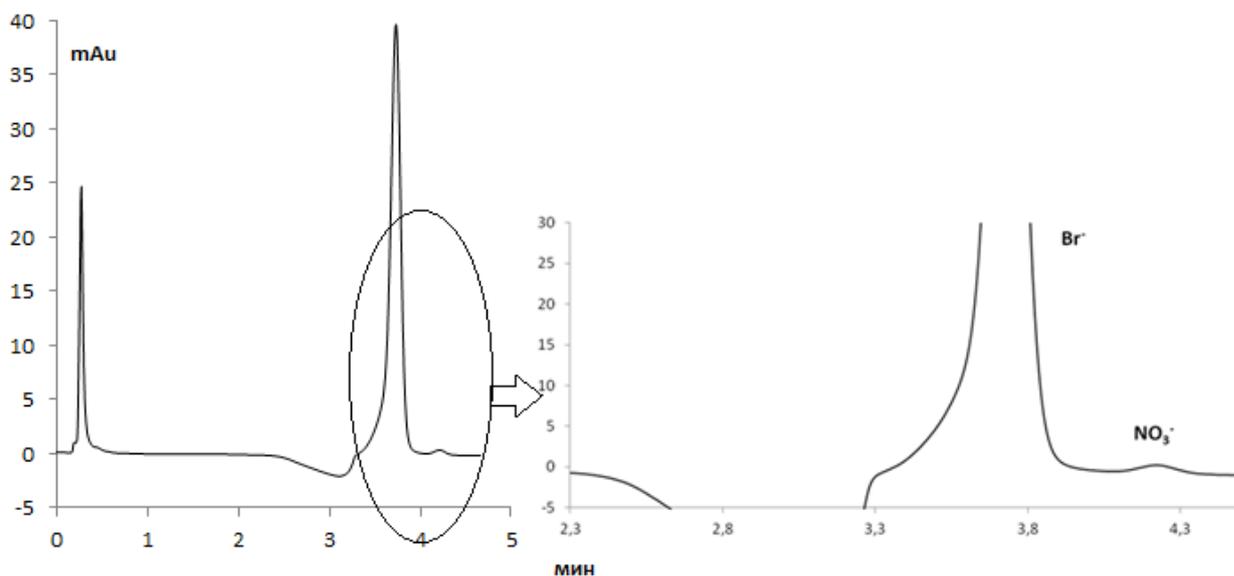


Рис. 97. Хроматограмма раствора кристаллической соли Мертвого моря. Сорбент: К-ПЭИ-1 (матрица Диасфер-Амин). Элюент: 2 мМ Na₂SO₄, F=1,5 мл/мин. УФ-детектирование ($\lambda=210$ нм). Размер колонки: 50×4 мм. Объем вводимой пробы: 20 мкл.

Как видно из хроматограммы, в исследованном образце можно определить содержание бромида и нитрата. Кроме того, селективности сорбента достаточно для определения нитрата в присутствии более чем пятисоткратного избытка бромида (табл. 43). Стоит отметить, что для большинства ПЭА на основе силикагеля разделение данной пары анионов не представляется возможным.

Таблица 43. Результаты определения анионов в кристаллической соли Мертвого моря (n=3, P=0,95). Условия анализа приведены на рис. 97.

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±3	17	57±3	0,01
NO ₃ ⁻	0,03	0,7	0,07±0,03	0,03	0,13±0,04	0,01

Таким образом, показано, что сорбент 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, характерной для ионной хроматографии 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 тг/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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pohl C.A. Handbook of Pharmaceutical analysis by HPLC. New York. Elsevier. 2005. P. 222-230.
- 2 Pohl C., Pohl C.A., Saini C. Agglomerated ion exchange particle bed and method. // US Patent. No. 0062854A1. 2007.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 Pohl C.A. Recent Developments in Ion-Exchange Columns for Ion Chromatography. // LC-GC Europe. 2013. V. 31. P. 16-22.
- 6 Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т.1. Свойства и применение в неорганической химии. М: Мир. 1985. С. 260.
- 7 Small H. Twenty years of ion chromatography. // J. Chromatogr. A. 1991. V. 546. P. 3-15.
- 8 Иванов В.А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. №1. С. 5-31
- 9 Современное состояние жидкостной хроматографии. / Под ред. Дж. Киркланда. М.: Мир. 1974. 325 с.
- 10 Haddad P.R., Jackson P.E. Ion Chromatography: principles and application. New-York. Elsevier. 1990. 776 p.
- 11 Weiss J. Handbook of ion chromatography. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2004. P. 47-86.
- 12 Zatirakha 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.
- 13 Schmitt G.L., Pietrzyk D.J. Liquid chromatographic separation of inorganic anions on an alumina column. // Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 2247-2253.

-
- 14 Takeuchi T., Suzuki E., Ishii D. Ion chromatography with micropacked alumina columns. // *Chromatographia*. 1988. V. 25. P. 480-482.
 - 15 Химия привитых поверхностных соединений. // Под ред. Г.В. Лисичкина, М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. 592 с.
 - 16 Laurent C., Billiet H.A.H., de Gallan L. On the use of alumina in HPLC with aqueous mobile phases at extreme pH. // *Chromatographia*. 1983. V. 17. P. 253-258.
 - 17 Nawrocki J., Rigney M.P., McCormick A., Carr P.W. Chemistry of zirconia and its use in chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1993. V. 657. P. 229-282.
 - 18 Blackwell J.A., Carr P.W. The role of Lewis acid-base processes in ligand-exchange chromatography of benzoic acid derivatives on zirconium oxide. // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 853-862.
 - 19 Weber T.P., Carr P.W., Funkenbusch E.F. Evaluation of a zirconia-based carbon—polymer composite reversed-phase chromatographic support. // *J. Chromatogr. A*. 1990. V. 519. P. 31-52.
 - 20 Knox J.H., Pryde A. Performance and selected applications of a new range of chemically bonded packing materials in high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr.* 1975. V. 112. P. 171-188.
 - 21 Pesek J.J., Lin H.D. Evaluation of synthetic procedures for the chemical modification of alumina for HPLC. // *Chromatographia*. 1989. V. 28. P. 565-568.
 - 22 Pesek J.J., Sandoval E., Su M. New alumina-based stationary phases for high-performance liquid chromatography: Synthesis by olefin hydrosilation on a silicon hydride-modified alumina intermediate. // *J. Chromatogr.* 1993. V. 630. P. 95-103.
 - 23 Haky J.E., Vemulapalli S., Wieserman L.F. Comparison of octadecyl-bonded alumina and silica for reversed-phase high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 505. P. 307-318.
 - 24 Bien-Vogelsang U., Deege A., Figge H., Köhler J., Schomburg G. Syntheses of stationary phases for reversed-phase LC using silanization and polymer coating. // *Chromatographia*. 1984. V. 19. P. 170-179.

-
- 25 Mao Y., Fung B.M. A study of the adsorption of acrylic acid and maleic acid from aqueous solutions onto alumina. // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 191. P. 216-221.
- 26 Claessens H.A. Characterization of stationary phases for reversed-phase liquid chromatography: column testing, classification and chemical stability. Proefschrift. Technische Universiteit Eindhoven. 1999. 283 p.
- 27 Лисичкин Г.В., Сердан А.А., Кудрявцев Г.В., Староверов С.М., Юффа А.Я. Модифицированные кремнеземы в сорбции, хроматографии и катализе. / Под ред. Г.В. Лисичкина. М: Химия. 1986. 248 с.
- 28 Snyder L.R., Ward J.W. The surface structure of porous silica. // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 3941-3952.
- 29 Nawrocki J. The silanol group and its role in liquid chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 779. P. 29-71.
- 30 D'Hamers G., Cornelissens L., Vrancken K.C., Van Der Voort P., Vansant E.F., Daelemans F. Modelling of the hydroxyl group population using an energetic analysis of the temperature-programmed desorption of pyridine from silica gel. // *J. Chem. Spc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. P. 723-727.
- 31 Morrow B.A., McFarlan A.J. Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and hydrogen/deuterium exchange probes. // *Langmuir* 7. 1991. V. 7. P. 1695-1701.
- 32 Christy A.A., Egeberg P. K. Quantitative determination of surface silanol groups in silica gel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics. // *Analyst.* 2005. V. 130. P. 738-744.
- 33 Smith R.L., Pietrzyk D.J. Liquid chromatographic separation of metal ions on a silica column. // *Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 610-614.
- 34 Долгоносов А.М. Ионная хроматография на центрально-привитом анионообменнике. // *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 38. № 7-8. С. 1989-1991.
- 35 Долгоносов А.М., Лазейкина М.А. Получение центрально-привитых анионитов и определение трудноразделимых компонентов методом ионной хроматографии. // *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 11. С. 2048-2052.

-
- 36 Gjerde D.T., Fritz J.S., Schmuckler G. Anion chromatography with low-conductivity eluents. // *J. Chromatogr.* 1979. V. 186. P. 509-519.
- 37 Ludwig R.C. Application of a pellicular anion-exchange resin to the separation of inorganic and organic anions by single-column anion-exchange. // *J. Chromatogr.* 1992. V. 592. P. 101-108.
- 38 Lecourtier J., Audebert R., Quivoron C. Experimental study of model bonded stationary phases for liquid chromatography II. Silica/Polystyrene. // *J. Liq. Chromatogr.* 1978. V. 1. P. 479-490.
- 39 Kurganov A., Davankov V., Isajeva T., Unger K., Eisenbeiss F. Characterization of covalently bonded and adsorbed polymer coatings on silica, alumina and zirconia by means of physico-chemical chromatographic methods. // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 660. P. 97-111.
- 40 Kurganov A., Kuzmenko O., Davankov V.A., Eray B., Unger K.K., Trüdinger U. Effect of polystyrene coating on pore, structural and chromatographic properties of silica packings. // *J. Chromatogr. A.* 1990. V. 506. P. 391-400.
- 41 Hanson M., Unger K.K., Schomburg G. Non-porous polybutadiene-coated silicas as stationary phases in reversed-phase chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 1990. V. 517. P. 269-284.
- 42 Hanson M., Eray B., Unger K., Neimark A.V., Schmid J., Albert K., Bayer E. A model for polybutadiene coatings on porous silica. // *Chromatographia.* 1993. V. 35. P. 403-409.
- 43 Zhang F., Li Y., Guo Z., Liang T., Yang B., Zhou Y., Liang X. A polar-copolymerized method to prepare silica-based anion exchanger for ion chromatography. // *Talanta.* 2011. V. 85. P. 112-116.
- 44 Qiu H.D., Jiang S.X., Liu X. *N*-Methylimidazolium anion-exchange stationary phase for high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1103. P. 265–270.
- 45 Nesterenko P.N., Haddad P.R. Zwitterionic ion-exchangers in liquid chromatography. // *Anal. Sci.* 2000. V. 16. P. 565-574.

-
- 46 Nesterenko P. N. Application of amino acid-bonded silica as ion exchangers for the separation of anions by single-column ion chromatography. // *J. Chromatogr.* 1992. V. 605. P. 199-204.
- 47 Caldarola D., Mitev D.P., Marlin L., Nesterenko E.P., Paull B., Onida B., Bruzzoniti M.C., De Carlo R.M., Sarzanini C., Nesterenko P.N. Functionalisation of mesoporous silica gel with 2-[(phosphonomethyl)-amino]acetic acid functional groups. // *Applied Surf. Sci.* 2014. V. 288. P. 373-380.
- 48 Kiseleva M.G., Kebets P.A., Nesterenko P.N. Simultaneous ion chromatographic separation of anions and cations on poly(aspartic acid) functionalized silica. // *Analyst.* 2001. V. 126. P. 2119–2123.
- 49 Shen G., Zhang F., Yang B., Chu C., Liang X. A novel amide stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography and ion chromatography // *Talanta.* 2013. V. 115. P. 129-132.
- 50 Hansen S.H. Column Liquid Chromatography on Dynamically Modified Silica. // *J. Chromatogr.* 1981. V. 209. P. 203-210.
- 51 Ito K., Shoto E., Sunahara H. Ion chromatography of inorganic iodine species using C18 reversed-phase columns coated with cetyltrimethylammonium. // *J. Chromatogr.* 1991. V. 549. P. 265-272.
- 52 Nagashima H., Okamoto T. Determination of inorganic anions by ion chromatography using a graphitized carbon column dynamically coated with cetyltrimethylammonium ions. // *J. Chromatogr. A* 1999. V. 855. P. 261-266.
- 53 Connolly D., Paull B. Fast ion chromatographic separation of common inorganic anions on a short ODS column permanently coated with didodecyldimethylammonium bromide. // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 953. P. 299-303.
- 54 Mueller G., Meisch H.U. Separation of inorganic anions by ion chromatography on dye-coated silica gel RP-18. // *J. Chromatogr. A.* 1989. V. 483. P. 145-151.
- 55 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.

-
- 56 Hu W., Tao H., Tominaga M., Miyazaki A., Haraguchi. H. A new approach for the simultaneous determination of inorganic cations and anions using ion chromatography. // *Anal. Chim. Acta.* 1994. V. 299. P. 249-256.
- 57 Yan Z., Haddad P.R., Fritz J.S. Ion chromatography on reversed-phase materials coated with mixed cationic and nonionic surfactants. // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 985. P. 359-365.
- 58 Cool H.A., Hu W., Fritz J.S., Haddad P.R. A mechanism of separation in electrostatic ion chromatography. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 3022-3027.
- 59 Cassidy R.M., Elchuk S. Dynamically coated columns and conductivity detection for trace determination of organic anions by ion chromatography. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 262. P. 311-315.
- 60 Schmuckler G., Rössner B., Schwedt G. Methods for the analysis of inorganic anions : IV. Reversed-phase high-performance liquid chromatography with aqueous hydrophobic ion pairs as eluents. // *J. Chromatogr.* 1984. V. 302. P. 15-20.
- 61 Крохин О.В., Свинцова Н.В., Обрезкова О.Н., Шпигун О.А. Модифицированный силикагель для определения анионов одноколоночной ионной хроматографией. // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 11. С. 1176-1179.
- 62 Connolly D., Victory D., Paull B. Rapid, low pressure, and simultaneous ion chromatography of common inorganic anions and cations on short permanently coated monolithic columns. // *J. Sep. Sci.* 2004. V. 27. P. 912-920.
- 63 Обрезков О.Н., Семенова С.Н., Шпигун О.А. Хроматографические свойства сорбента на основе силикагеля для разделения переходных металлов. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1998. Т. 39. № 5. С. 321-324
- 64 Duval D.L., Fritz J.S. Coated anion-exchanges resin for ion chromatography. // *J. Chromatogr.* 1984. V. 295. P. 89-101.
- 65 Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир. 1980. 245 с.

-
- 66 Claessens H.A., van Straten M.A., Kirkland J.J. Effect of buffers on silica-based column stability in reversed-phase high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr. A*. 1996. V. 728. P. 259-270.
- 67 De Faria A.M., Magalhães D.R., Collins C.H. Characterization of titanized-silica chromatographic supports for high performance liquid chromatography. // *Revista Matéria*. 2004. V. 9. P. 344–354.
- 68 Alpert A.A., Regnier F.E. Preparation of a porous microparticulate anion-exchange chromatography support for proteins. // *J. Chromatogr.* 1979. V. 185. P. 375-392.
- 69 Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. Silicas modified by polyelectrolyte complexes for the ion chromatography of anionic complexes of transition metals. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. P. 288-293.
- 70 Свинцова Н.В., Смоленков А.Д., Крохин О.В., Пирогов А.В., Обрезков О.Н., Шпигун О.А. Использование новых поверхностно-модифицированных сорбентов на основе силикагеля для ионохроматографического определения анионных комплексов переходных металлов. // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53. № 4. С. 397-400.
- 71 Pirogov A.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. Polyelectrolyte sorbents based on aliphatic ionenes for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1999. V. 850. P. 53-63.
- 72 Пирогов А.В. Полиэлектролитные сорбенты для ионной хроматографии. // *Журн. аналит. химии*. 2000. Т. 55. № 12. С. 1285-1291.
- 73 Крохин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Новые высокоэффективные способы ионообменного разделения // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 10. С. 1087-1095.
- 74 Chicz R. M., Shi Z. and Regnier F.E. Preparation and Evaluation of inorganic anion-exchange sorbents not based on silica // *J. Chromatogr.* 1986. V. 359. P. 121-130.

-
- 75 Heinemann G., Kohler J., Schomburg G. New polymer anion-exchange HPLC-phases: immobilization of poly (2-Hydroxy, 3N-Ethylenediamino) butadiene on silica and alumina. // *Chromatographia*. 1987. V. 23. P. 435-441.
- 76 Kohler J., Schomburg G. Figger H., Deege A., Bien-Vogelsang U. Immobilization of stationary liquids on silica particles by γ -radiation. // *Chromatographia*. 1984. V. 18. P. 265-274.
- 77 Kohler J. Poly(vinylpyrrolidone)-coated silica: a versatile, polar stationary phase for HPLC. // *Chromatographia*. 1986. V. 21. P. 573-582.
- 78 Guo Z., Liu Y., Xu J., Xu Q., Xue X., Zhang F., Ke Y., Liang X., Lei A. Novel reversed-phase high-performance liquid chromatography stationary phase with oligo(ethylene glycol) "click" to silica. // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1191. P. 78-82.
- 79 Pellati F., Benvenuti S., Melegari M. Chromatographic performance of a new polar poly(ethylene glycol) bonded phase for the phytochemical analysis of *Hypericum perforatum* L. // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1088. P. 205-217.
- 80 Cacciola F., Jandera P., Hajdu Z., Cesla P., Mondello M. Comprehensive two-dimensional liquid chromatography with parallel gradients for separation of phenolic and flavone antioxidants. // *J. Chromatogr.* 2007. V. 1149. P. 73-87.
- 81 Rong L, Lim LW, Takeuchi T. Determination of iodide in seawater samples by ion chromatography with chemically-bonded poly(ethylene glycol) stationary phase. // *J. Chromatogr. A*. 2006. V. 1128. P. 68–72.
- 82 Rong L, Takeuchi T. Determination of iodide in seawater and edible salt by microcolumn liquid chromatography with poly(ethylene glycol) stationary phase. // *J. Chromatogr. A*. 2004. V. 1042. P. 131–135.
- 83 Rong L, Lim LW, Takeuchi T. Determination of iodide and thiocyanate in seawater by liquid chromatography with poly(ethylene glycol) stationary phase. // *Chromatographia*. 2005. V. 61. P. 371–374.
- 84 Linda R., Lim L.W., Takeuchi T. Poly(ethylene oxide)-bonded stationary phase for separation of inorganic anions in capillary ion chromatography. // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1294. P. 117-121.

-
- 85 Takeuchi T., Oktavia D., Lim L. W. Poly(ethylene oxide)-bonded stationary phase for capillary ion chromatography. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 1267-1272.
- 86 Shundo A., Sakurai T., Takafuji M., Nagaoka S., Ihara H. Molecular-length and chiral discriminations by β -structural poly(L-alanine) on silica. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1073. P. 169–174.
- 87 Hwang D.G., Zaidi S.A., Cheong W.J. Use of chain transfer agent attached to silica particles in preparation of polystyrene-based stationary phases. // *J. Sep. Sci.* 2010. V. 33. P. 587–593.
- 88 Mallik A.K., Rahman M.M., Czaun M., Takafuji M., Ihara H. Facile synthesis of high-density poly(octadecyl acrylate)-grafted silica for reversed-phase high-performance liquid chromatography by surface-initiated atom transfer radical polymerization. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1187. P. 119–127.
- 89 Hwang D.G., Zaidi S.A., Cheong W.J. Use of chain transfer agent attached to silica particles in preparation of polystyrene-based stationary phases. // *J. Sep. Sci.* 2010. V. 33. P. 587–593.
- 90 Sowa I., Wójciak-Kosior M., Draczkowski P., Strzemski M., Kocjana R. Synthesis and properties of a newly obtained sorbent based on silica gel coated with a polyaniline film as the stationary phase for non-suppressed ion chromatography. // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 787. P. 260-266.
- 91 Domazetis G. Determination of anions by non-suppressed ion chromatography using an amino column. // *Chromatographia.* 1984. V. 18. P. 383-386.
- 92 Касьянова Т.Н. Полистирол-дивинилбензолные анионообменники с новыми функциональными группами для ионной хроматографии. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. 2007. 168 с.
- 93 Buszewski B., Jackowska M., Bocian S., Kosobuck P., Gawdzik B. Functionalized polymeric stationary phases for ion chromatography. // *Sep. Sci.* 2011. V. 34. P. 601-608.

-
- 94 Jackowska M., Bocian S., Gawdzik B., Grochowicz M., Buszewski B. Influence of chemical modification on the porous structure of polymeric adsorbents. // *Materials Chem. Phys.* 2011. V. 130. P. 644-650.
- 95 Jackowska M., Bocian S. and Buszewski B. Dendrimer modified silica gel for anion exchange chromatography: synthesis, characterization and application. // *Analyst.* 2012. V. 137. P. 4610-4617.
- 96 Buszewski B., Bocian S., Studzinska S. Functionalized anion exchange stationary phases for separation of anionic compounds. // *Talanta.* 2014. V. 127. P. 133–139.
- 97 Studzinska S., Rola R., Buszewski B. Determination of nucleotides in infant milk formulas using novel dendrimer ion-exchangers. // *J. Chromatogr.* 2014. V. 949. P. 87-93.
- 98 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.
- 99 Knox J.H., Parcher J.F.. Effect of column to particle diameter ratio on the dispersion of unadsorbed solutes in chromatography. // *Anal. Chem.* 1969. V. 41. P. 1599-1606.
- 100 Scott C.D., in: Kirkland J.J. (Ed.). *Modern Practice of Liquid Chromatography.* John Wiley. New York. 1971. 220 p.
- 101 Kirkland J.J., DeStefano J.J. The art and science of forming packed analytical high-performance liquid chromatography columns. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1126. P. 50–57.
- 102 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.
- 103 Verzele M., Dewaele C., Duquet D. Observations and ideas on slurry packing of liquid chromatography columns. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 391. P. 111-118.
- 104 Snyder L.R., Kirkland J.J., Glajch J.L. *Practical HPLC Method Development.* Second ed. New York. 1997. 800 p.

-
- 105 Крохин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Новые высокоэффективные способы ионообменного разделения. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1087-1095.
- 106 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.
- 107 Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Полиэлектролитные сорбенты для ионной хроматографии на основе полистирол-дивинилбензольной матрицы. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. С. 52-59.
- 108 Пирогов А.В., Свинцова Н.В., Кузина О.В., Крохин О.В., Шпигун О.А. Устойчивость гидрофобизованных силикагелей, модифицированных полиэлектролитными комплексами в условиях ионохроматографического эксперимента. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 4. С. 236-240.
- 109 Пирогов А.В., Дьячков И.А., Шпигун О.А.. Синтез, устойчивость и хроматографические свойства силикагелей, модифицированных полиэлектролитными комплексами. // Физикохимия поверхностей. 2011. Т. 47. № 6. С. 594-603.
- 110 Lin C., Yang Y., Yang M. Novel silica-based strong anion exchanger for single-column ion chromatography. // J. Chromatogr. 1990. V. 515. P. 49-58.
- 111 Klun T.P. Wendling L.A., van Bogart J.W.C., Robbins A.F. Structure-property relationships of ionene polymers. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 87-109.
- 112 Smith R.L., Iskandarani Z., Pietrzyk D.J. Investigation of the influence of hydrophobic ions as mobile phase additives on the liquid chromatographic separation of amino acids and peptides // J. Liq. Chromatogr. 1984. V. 7. P. 111-150.

-
- 113 Hinze W.L., Feng L., Moreno B., Quina F.H. Utilization of micelle-mimetic intramolecular ionene aggregates as the mobile-phase in pseudophase thin-layer liquid-chromatography // *Anal. Sci.* 1995. V. 11. P. 183-187.
- 114 Кравцов В.С., Бурмистр М.В., Тюрина Т.Г. Исследование реакций получения полимерных четвертичных аммониевых солей в водно-ацетоновых смесях. // *Укр. химич. журн.* 1980. Т. 46. № 4. С. 396-399.
- 115 Randerath K. Thin-Layer Chromatography of Nucleotides. // *Angew. Chem.* 1962. V. 1. P. 435-439.
- 116 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.
- 117 Drager R.R., Regnier F.E. High-performance anion-exchange chromatography of oligonucleotides. // *Anal. Biochem.* 1985. V. 145. P. 47-56.
- 118 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.
- 119 Burke D.J., Duncan J.K., Dunn L.C., Cumming L., Siebert C.J., Ott G.S. Rapid protein profiling with a novel anion-exchange material. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 353. P. 425-437.
- 120 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.
- 121 Пирогов А.В. Полиэлектролитные комплексы в ионной хроматографии и капиллярном электрофорезе. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва. 2007. 309 с.
- 122 Jackson P.E., Haddad P.R. The occurrence and origin of system peaks in non-suppressed ion chromatography of inorganic anions with indirect UV absorption detection. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 346. P. 125-137.
- 123 Иванайнен Е.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Косвенное УФ-детектирование в одноколоночной ионной хроматографии. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2006. Т. 47. № 3. С. 197-202.

-
- 124 McNeff C., Carr P. Synthesis and use of quaternized polyethyleneimine-coated zirconia high-performance anion-exchange chromatography. // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 3886–3892.
- 125 Gao B., Zhang X., Zhu Y. Studies on the preparation and antibacterial properties of quaternized polyethyleneimine.// *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* 2007. V. 18. P. 531–544.
- 126 Milot M.C., Debranche T., Pantazaki A., Gherghi I., Sebille B., Vidal-Madjar C. Ion-exchange chromatographic supports obtained by formation of polyelectrolyte multi-layers for the separation of proteins. // *Chromatographia.* 2003. V. 58. P. 365-373.
- 127 Hammers W.E., Kos C.H., Breberode W.K., De Ligny C.L. Adsorptive properties of n-2-cyanoethyl-n-methylaminosilica in high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr.* 1979. V. 168. P. 9-25.
- 128 Чернова М.В., Шашнина Г.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Ионохроматографическое определение констант ионного обмена некоторых неорганических катионов и аминов на сульфоацелированном катионообменнике. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2004. Т. 45. № 1. С. 27-30.
- 129 Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпак А.В., Шпигун О.А. Ионохроматографическое определение констант ионного обмена алифатических гидразинов и аминов на сульфокатионообменниках на основе силикагеля. // *Журн. физ. хим.* 2007. Т. 81. № 3. С. 1-7.