

На правах рукописи



Щукина Ольга Игоревна

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

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»
(МГУ имени М.В. Ломоносова)

Научный руководитель: кандидат химических наук, научный сотрудник
Затираха Александра Валерьевна

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

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

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук»
(ИВС РАН).

Защита состоится 20 мая 2015 г. в 15 ч. 00 мин. в ауд. 446 на заседании
диссертационного Совета Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском
государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет.

Диссертация и автореферат размещены на сайте Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского
государственного университета имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В.
Ломоносова) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан «18» марта 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук



Моногарова О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

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

Научная новизна. Предложены новые подходы к синтезу ковалентно привитых анионообменников на основе ПС-ДВБ для ИХ, предполагающие использование соединений класса оксиранов для получения разветвленного гидрофильного ионообменного слоя на поверхности

матрицы. Разработанные подходы включают получение аминосополимера со вторичными или третичными аминогруппами путем ацилирования ПС-ДВБ уксусным ангидридом (УА) с последующим восстановительным аминированием первичными или вторичными аминами, соответственно, а также дальнейшее модифицирование аминосополимера следующими способами: 1) алкилирование эпихлоргидрином (ЭХГ) – одно и двукратное повторение следующих стадий: аминирование диметиламином (ДМА) по концевому атому хлора – кватернизация концевой аминогруппы ЭХГ; 2) алкилирование хлоридом 3-хлор-2-гидроксопропиониламмония (ХТМА) или хлоридом глицидилтриметиламмония (ГТМА); 3) алкилирование 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ) или резорцинолдиглицидиловым эфиром (РДГЭ) – аминирование третичным амином.

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

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

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

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

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

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

Предложены способы снижения неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей за счет экранирования поверхности гидрофильным разветвленным ионообменным слоем, полученным при использовании соединений класса оксиранов.

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

На защиту выносятся следующие положения:

- Новые подходы к созданию ковалентно привитых анионообменников для ИХ на основе ПС-ДВБ, обеспечивающие возможность ковалентного закрепления на поверхности матрицы разветвленного ионообменного функционального слоя различной структуры и гидрофильности.
- Способ пространственного удаления ФГ, их гидрофиллизации и создания разветвленного ионообменного слоя с использованием ЭХГ, позволяющий получать анионообменники с эффективностью по поляризуемому нитрат-иону до 15000 тт/м.
- Способ получения анионообменников с разветвленным гидрофильным ионообменным слоем, позволяющий одновременно вводить в структуру слоя гидрофильный спейсер и

триметиламмониевую ФГ за счет алкилирования аминосополимера ГТМА и ХТМА, что дает возможность получать анионообменники с эффективностью до 56000 тт/м по нитрат-иону.

- Вариант использования соединений класса диэпоксидов для ковалентного закрепления гидрофильного разветвленного ионообменного слоя. Полученные таким образом анионообменники характеризуются эффективностью до 51000 тт/м по нитрат-иону при использовании изократического режима элюирования.
- Результаты изучения влияния разветвленности ионообменного слоя, а также структуры и гидрофильности ФГ и спейсера на селективность и эффективность анионообменников, полученных с использованием диглицидиловых эфиров.
- Данные по практическому использованию полученных сорбентов.

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

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

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

Основное содержание работы

Обзор литературы

Систематизированы сведения об основных типах структур анионообменников для ИХ. Проанализированы преимущества и недостатки различных методов синтеза анионообменников с ковалентно и нековалентно закрепленным функциональным анионообменным слоем. Рассмотрено влияние структуры и гидрофильности функционального слоя на селективность и эффективность сорбентов, а также влияние строения анионообменного слоя на удерживание различных анионов.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на жидкостном изократическом хроматографе «Стайер», укомплектованном кондуктометрическим детектором (модель CD-510) и электромембранным подавителем фонового сигнала элюента «Стайер» («Аквилон», Россия), модель Emces 21; на жидкостном хроматографе Dionex ICS-3000 (Thermo Fisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором, генератором элюента и электромембранным подавителем фонового сигнала; на жидкостном хроматографе Dionex ICS-1600 (Thermo Fisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором и электромембранным подавителем фонового сигнала; на жидкостном хроматографе 930 Compact IC Flex (Metrohm, Швейцария), укомплектованном изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и системой химического подавления фонового сигнала. Объем петли составлял 25 мкл. Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения «Мультихром 1.5» (ЗАО «Амперсенд», Россия), «MagIC Net 3.0» (Metrohm, Швейцария) и «Chromeleon 6.8» (Thermo Fisher Scientific, США).

В процессе синтезов использовали следующее оборудование: термостат («Mettmert», Германия), вакуумный насос серии «Laboport» («KNF Neuberger», Германия), ультразвуковую ванну «Сапфир 6580» («Сапфир», Россия), механическую мешалку «Eurostar» («IKA-Werke», Германия). В работе использовали стальные колонки размером 50×4 мм, заполнение которых осуществляли при помощи насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия). В качестве матриц для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен 3,3 мкм, площадью поверхности 200 м²/г, общим объемом пор 0,64 см³/г и средним диаметром пор 6 нм (синтезирован в лаборатории хроматографии химического факультета МГУ). Для синтеза были использованы реагенты класса чистоты "х.ч." и "ч.д.а." без проведения дополнительной очистки.

Синтез сорбентов

Для получения высокоэффективных анионообменников необходимо осуществлять гидрофилизацию ионообменного функционального слоя, а также экранировать основу сорбента для минимизации ее влияния на удерживание анионов. Наиболее удобным подходом представляется введение в структуру сорбента спейсеров различной гидрофильности для пространственного удаления ФГ от поверхности матрицы, а также создание разветвленной структуры функционального слоя. Введение спейсеров осуществляли несколькими способами: ацилирование матрицы ω-хлорацилхлоридами позволяло вводить довольно гидрофобные алкильные спейсеры, а для получения гидрофильных спейсеров использовали модифицирование аминированной матрицы моно- и ди-эпоксисоединениями, при этом для закрепления аминогрупп непосредственно на поверхности матрицы использовали сочетание стадий ацилирования уксусным ангидридом и восстановительного аминирования метил- или диметиламином (рис.1.1б). Для введения в структуру функционального слоя ионообменных групп в обоих случаях применяли аминирование третичными аминами либо первичными или вторичными аминами с последующим алкилированием оксиранами или галогеналканами.

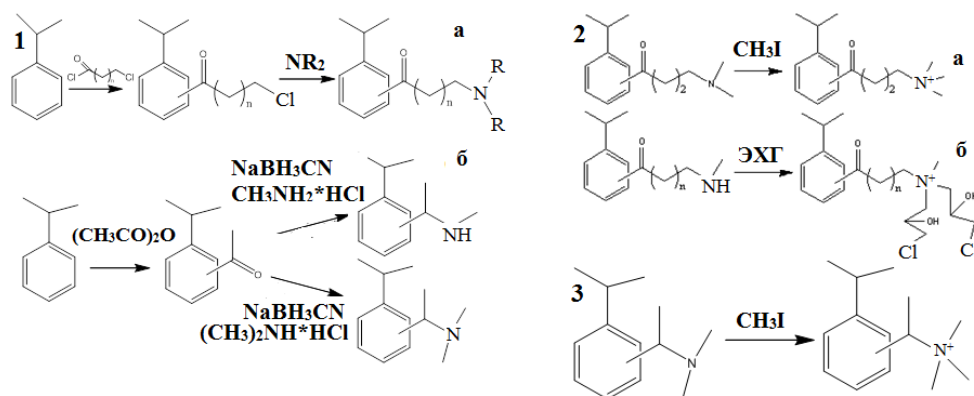


Рис.1. (1) – Подходы к созданию аминсополимера. Схемы синтеза сорбентов с гидрофобными фрагментами. (2а) – ХВХ-ДМА-МИ, (2а) – ХВХ-МА-ЭХГ, ХВХ-МА-ЭХГ (n = 2,3). (3) – схема получения сорбента-прототипа.

Наиболее гидрофобным среди всех синтезированных анионообменников являлся сорбент-прототип с традиционной триметиламмониевой ФГ, полученный при алкилировании аминсополимера метилиодидом (МИ) (рис.1.3). Для него наблюдается сильное сродство фазы к поляризуемым анионам, выражающееся в значительном размывании пиков поляризуемых анионов (рис.2), а также плохой симметрии (коэффициенты асимметрии для изученных анионов лежат в диапазоне 1,4-4,1). Такой анионообменник был синтезирован для оценки перспективности подходов к синтезу, предполагающих использование эпоксисоединений.

Хлорацелированные фазы, содержали ФГ различной гидрофильности, удаленные от матрицы ацильными спейсерами различной длины (рис.1.2, табл.1). Гидрофильность хлорацелированных фаз

ХВХ-МА-ЭХГ и ХВХ-МА-ЭХГ выше, чем сорбента-прототипа, но, тем не менее, подход, включающий хлорацелирование, не позволяет достичь лучшей эффективности по поляризуемым анионам (максимальное значение эффективности для хлорацелированных фаз по нитрат-иону составило 6000 тт/м, в то время как для сорбента-прототипа оно равно 15000 тт/м), поскольку для всех сорбентов с гидрофобными фрагментами в удерживание анионов значительный вклад вносят неионообменные взаимодействия.

Таблица 1. Характеристики сорбентов с гидрофобными фрагментами

Сорбент	Число атомов углерода в спейсере	Число гидрофильных заместителей в структуре ФГ	Log P	Емкость, ммоль/г
Сорбент-прототип	1	0	-2,06*	0,09±0,009**
ХВХ-ДМА-МИ	4	0	-2,36	0,07±0,007
ХВХ-МА-ЭХГ	4	2	-6,40	0,04±0,004
ХВХ-МА-ЭХГ	5	2	-5,91	0,05±0,005

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

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

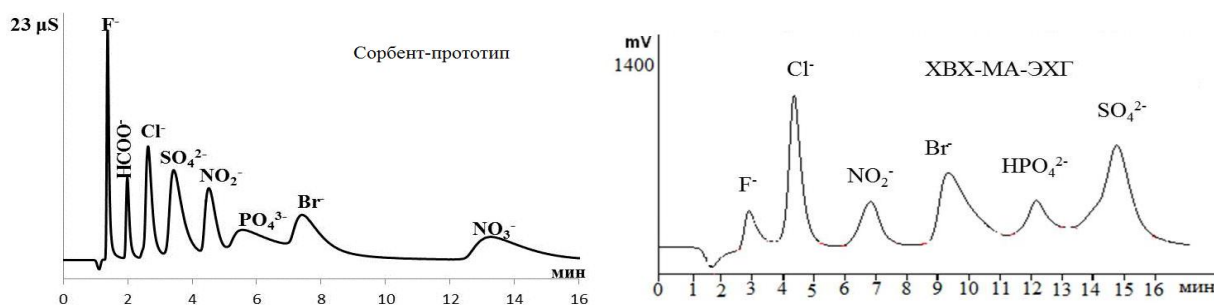


Рис.2. Хроматограммы смесей анионов. Сорбент-прототип: элюент 20 мМ КОН. Сорбент ХВХ-МА-ЭХГ: элюент: 1,8 мМ Na₂CO₃+1,7 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

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

Олигомерные анионообменники

Из литературы известно, что при введении таких гидрофильных заместителей, как ЭХГ, в структуру ФГ наблюдается повышение селективности и эффективности по сравнению с вариантом использования галоген- и дигалоген-алканов для алкилирования аминогрупп. С учетом наличия концевого атома хлора в структуре, заместители, полученные при алкилировании аминогруппы ЭХГ, могут быть далее промодифицированы аминами и, таким образом, могут выступать в качестве спейсеров для наращивания разветвленного функционального слоя с несколькими ионообменными центрами. Дополнительным преимуществом является повышенная гидрофильность получаемого таким образом ионообменного слоя благодаря наличию нескольких гидроксогрупп, образующихся при раскрытии эпоксидных колец, а также удаленность ионообменных центров от матрицы и экранирование ее поверхности удлиненными конформационно подвижными цепочками функционального слоя (рис. 3).

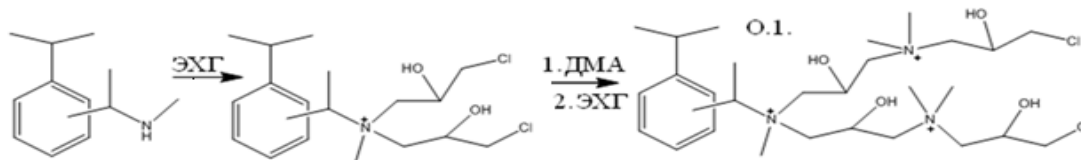


Рис.3. Схема синтеза и предполагаемая структура олигомерного анионообменника.

При варьировании условий синтеза были получены сорбенты с различной ионообменной емкостью, которые позволяют работать как в изократическом, так и градиентном в режиме элюирования (табл.2).

Таблица 2. Характеристики олигомерных сорбентов

Сорбент	Емкость, ммоль/г	Log P
О.1.1.	0,24±0,09*	-13,62**
О.1.2.	0,067±0,007	

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

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

При работе с карбонатными элюентами анионообменник О.1.1., имеющий высокую емкость, характеризуется высокой селективностью и позволяет проводить разделение восьми неорганических анионов (рис. 4.1). Важным достоинством данного анионообменника является отделение пика фторида от пика ввода пробы, а также возможность разделения фторида и формиата, чего не удается добиться для многих коммерческих сорбентов.

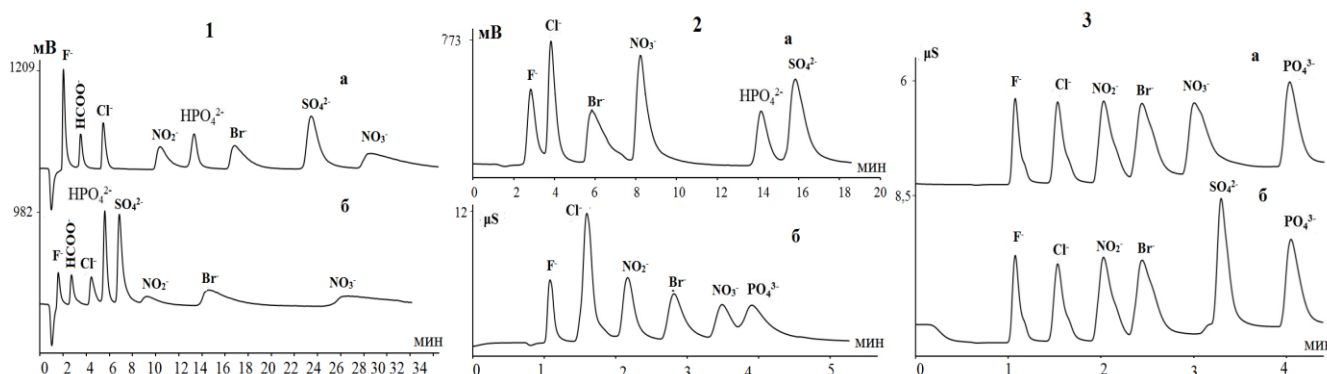


Рис. 4. Хроматограммы смеси анионов. (1) – сорбент О.1.1. Элюент: (а) – 17 мМ NaHCO₃, (б) – 8 мМ Na₂CO₃. Скорость потока: 1,15 мл/мин. (2) – сорбент О.1.2. (а) – элюент 0,5 мМ Na₂CO₃. Скорость потока: 0,7 мл/мин. (б) – элюент 7 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин. (3) – сорбент О.1.2. Элюент: 0-5 мин – 5 мМ КОН; 5-7 мин – 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Для сорбента О.1.1 при использовании всех изученных элюентов характерно значительное удерживание поляризуемых анионов (рис.4.1.), а также сильное размывание их пиков и как следствие – низкие значения эффективности, которые для поляризуемого нитрат-иона составляют не более 6000 тт/м, а для неполяризуемого фосфата до 62000 тт/м, при этом коэффициент асимметрии нитрата в 2,5-4 раза больше аналогичного показателя для фосфата (табл.3). В отличие от анионообменника О.1.1., на сорбенте О.1.2., имеющем меньшую емкость, при использовании всех элюентов не наблюдается аномального удерживания поляризуемых анионов (рис. 4.2., 4.3.) и значительно улучшается симметрия пиков и эффективность как поляризуемых, так и неполяризуемых анионов (табл. 3).

Следует отметить улучшение хроматографических свойств олигомерных анионообменников по сравнению с аналогичными сорбентами, не имеющими гидрофильного спейсера (сорбент-прототип, хлорацелированные сорбенты), что свидетельствует о перспективности разработки новых подходов к синтезу, обеспечивающих одновременное пространственное удаление ФГ от матрицы и повышение гидрофильности сорбента, а также возможность экранирования матрицы за счет разветвленности получаемого ионообменного слоя. Однако, предложенный способ с использованием

ЭХГ имеет ряд недостатков, главным из которых является длительность синтеза и большое число стадий, что негативно сказывается на воспроизводимости ионообменной емкости сорбента, а также неоднородность формируемого в процессе синтеза функционального слоя.

Таблица 3. Хроматографические характеристики олигомерных сорбентов

Анион	Сорбент О.1.1.				Сорбент О.1.2.			
	Элюент 17 мМ NaHCO ₃		Элюент 8 мМ Na ₂ CO ₃		Элюент 7 мМ КОН		Элюент 0,5 мМ Na ₂ CO ₃	
	N, тт/м	A _s	N, тт/м	A _s	N, тт/м	A _s	N, тт/м	A _s
F ⁻	3000	3,5	6000	3,2	17000	1,2	6000	1,2
HCOO ⁻	7000	2,4	7000	3,5	-	-	-	-
Cl ⁻	13000	2,7	12000	2,2	19000	1,6	12000	1,9
NO ₂ ⁻	6000	3,2	7000	3,7	22000	1,9	7000	2,5
Br ⁻	5000	5,1	5000	4,5	16000	2,2	5000	4,5
NO ₃ ⁻	6000	5,7	6000	4,6	15000	2,5	18000	2,6
PO ₄ ³⁻ (HPO ₄ ²⁻)	35000	1,4	62000	1,9	39000	2,4	68000	2,2
SO ₄ ²⁻	24000	2,6	41000	3,3	31000	1,7	41000	2,6

Сорбенты, полученные одновременным введением ФГ и гидрофильного спейсера

Одним из удобных способов повышения экспрессности синтеза является подход, подразумевающий одновременное введение спейсера и ФГ посредством алкилирования исходного аминосополимера реагентами, содержащими в структуре триметиламмониевые группы (ГТМА и ХТМА) (рис.5), что позволяет уменьшить число стадий синтеза. Следует отметить, что использование более реакционноспособного реагента ГТМА позволяет уменьшить длительность синтеза и улучшить его воспроизводимость.

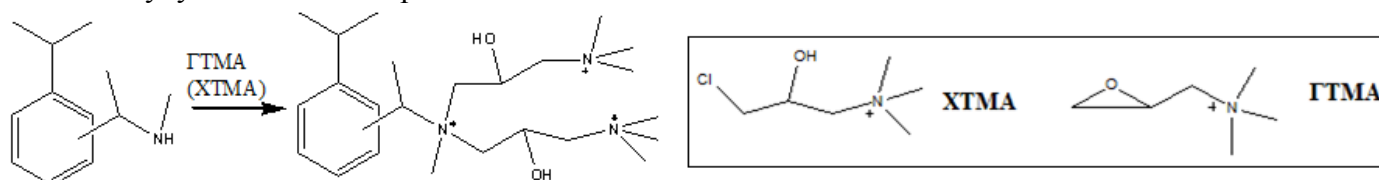


Рис. 5. Схема синтеза и предполагаемая структура анионообменников, полученных одновременным введением ФГ и спейсера.

Таблица 4. Характеристики сорбентов, проалкилированных ГТМА и ХТМА

Сорбент	Алкилирующий агент	Log P	Емкость, ммоль/г
МА-ГТМА1	ГТМА	-13,02*	0,039±0,004**
МА-ГТМА2			0,090±0,009
МА-ХТМА	ХТМА		0,042±0,005

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

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

Анионообменники МА-ГТМА1,2 и МА-ХТМА имеют более гидрофильный ионообменный слой, чем гидрофобный сорбент-прототип и наиболее гидрофильный хлорацелированный сорбент ХБХ-МА-ЭХГ, и по гидрофильности сравнимы с олигомерным анионообменником (табл.4). При использовании карбонатных элюентов, полученные анионообменники позволяют разделять шесть неорганических анионов (рис. 7.1.), при этом наблюдается низкая селективность пар NO₂⁻/Br⁻ и HPO₄²⁻/SO₄²⁻. Данные сорбенты характеризуются максимальной эффективностью 25000 тт/м по неполяризуемому фосфат-иону, а значение эффективности по поляризуемому нитрат-иону сравнимо

и составляет 19000 тт/м. Для улучшения эффективности и варьирования селективности было решено перейти к использованию более гидрофильной подвижной фазы с меньшей элюирующей силой – гидроксиду калия.

Для сравнения сорбентов МА-ГТМА и МА-ХТМА с гидрофобным сорбентом-прототипом, также имеющим триметиламмониевые ФГ, полученные анионообменники были протестированы в изократическом режиме элюирования при использовании в качестве подвижной фазы 5 мМ КОН. Несмотря на лучшую селективность, в случае более гидрофобного сорбента-прототипа наблюдается большее сродство к поляризуемым анионам, чем для анионообменников МА-ГТМА1,2 и МА-ХТМА, что свидетельствует о большем вкладе неионообменных взаимодействий между матрицей и поляризуемыми анионами в удерживание на сорбенте-прототипе (рис.6).

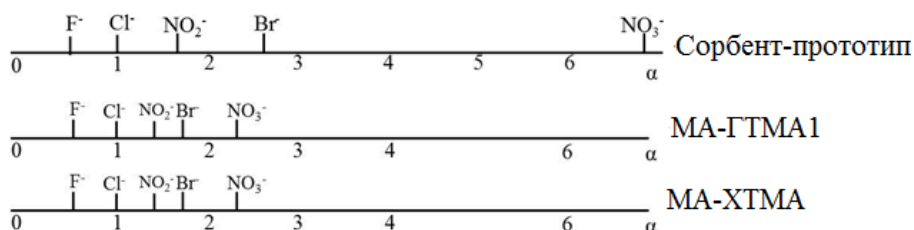


Рис. 6. Шкалы селективности. Элюент: 5 мМ КОН. Сорбент-прототип: $t_r'(Cl^-)=2,1$ мин, Сорбент МА-ГТМА1: $t_r'(Cl^-)=2,2$ мин. Сорбент МА-ХТМА: $t_r'(Cl^-)=2,2$ мин. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

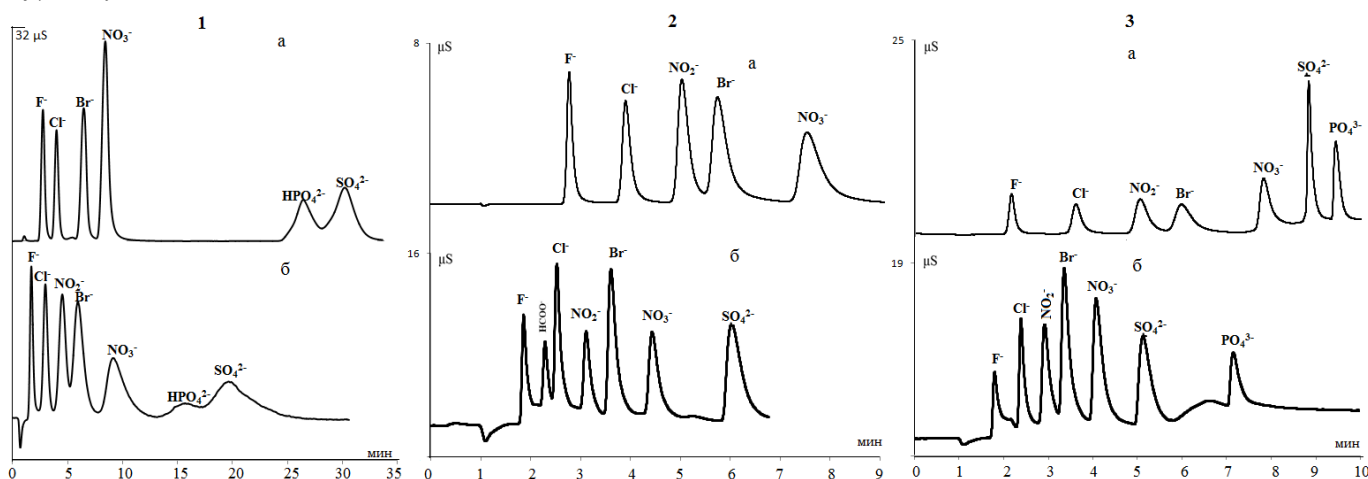


Рис. 7. Хроматограммы смеси неорганических анионов. (1) – Сорбент МА-ГТМА1. Элюент: (а) – 0,5 мМ Na₂CO₃, (б) – 0,5 мМ Na₂CO₃+0,5 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 1,0 мл/мин. (2) – (а) – Сорбент МА-ГТМА1. Элюент: 5 мМ КОН. (б) – Сорбент МА-ГТМА2. Элюент: 20 мМ КОН. (3) – (а) – Сорбент МА-ГТМА1. Элюент: 0-6 мин – 5,5 мМ КОН; 6,1-10 мин – 40 мМ КОН. (б) – Сорбент МА-ГТМА2. Элюент: 5 мин – 22 мМ КОН; 5,0 - 5,1 мин – 50 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Для анионообменников МА-ГТМА1 и МА-ХТМА при использовании гидроксидного элюента наблюдается хорошая симметрия пиков поляризуемых анионов (табл.5), однако также стоит отметить низкую селективность пары нитрит/бромид для сорбента МА-ГТМА1 по сравнению с более гидрофобным сорбентом-прототипом. При этом с ростом емкости сорбента, модифицированного ГТМА (МА-ГТМА2), появляется возможность разделения пиков формиата и хлорида, а также элюирования сульфат-иона в изократическом режиме менее чем за 7 мин (рис.7.2.), но при этом селективность пары нитрит/бромид остается низкой, что означает, что она в большей степени зависит от структуры сорбента, а не от его емкости.

Анионообменники, модифицированные ГТМА и ХТМА, демонстрируют высокие значения эффективности как по поляризуемым, так и по неполяризуемым анионам, которые примерно в 5 раз превышают аналогичные показатели для сорбента-прототипа и олигомерных сорбентов (табл.5).

Коэффициент асимметрии для них находится в пределах 1,1-2,6, тогда как для сорбента-прототипа они выше и изменяются от 1,4 до 4,1.

Таблица 5. Хроматографические характеристики сорбентов МА-ГТМА1, МА-ГТМА2 и МА-ХТМА

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

В градиентном режиме при использовании анионообменника МА-ГТМА1 возможно разделение смеси семи неорганических анионом менее чем за 10 мин, а для сорбента МА-ГТМА2 – менее чем за 8 мин (рис. 7.3). Улучшение хроматографических свойств сорбентов, проалкилированных ГТМА и ХТМА, по сравнению с олигомерными анионообменниками и сорбентом-прототипом может быть объяснено формированием более равномерного гидрофильного ионообменного слоя разветвленной структуры благодаря меньшему числу стадий синтеза и высокой реакционной способности алкилирующих агентов. Недостатком данного подхода является невозможность управления селективностью путем изменения структуры ФГ и спейсера, поэтому более перспективными представляются методы, позволяющие варьировать данные параметры.

Анионообменники, полученные при использовании диглицидиловых эфиров

Применение диглицидиловых эфиров позволяет сочетать гидрофилизацию функционального слоя и пространственное удаление функциональной группы, поскольку они могут выступать в роли гидрофильных спейсеров для ковалентного закрепления ФГ, а также позволяют создавать разветвленную структуру ионообменного слоя, содержащую гидрофильные гидроксогруппы и экранирующую ароматическую основу сорбента. При этом выбор третичного амина для раскрытия оксиранового цикла определяет строение концевой четвертичной аммониевой ФГ. Были использованы следующие амины: триметиламин (ТМА), диметилэтанолламин (ДМЭА), метилдиэтанолламин (МДЭА), триэтанолламин (ТЭА). Таким образом, выбирая структуру спейсера и амина, возможно варьировать структуру всего ионообменного слоя и, следовательно, управлять эффективностью и селективностью получаемых сорбентов.

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

Сорбенты с линейной структурой функционального слоя

Для получения линейной структуры ионообменного слоя в качестве основы использовали аминосополимер с третичными аминогруппами, а в качестве алкилирующего агента – 1,4-БДДГЭ. Аминирующими агентами служили триметиламин и диметилэтанолламин (рис. 8), в результате были получены два анионообменника с различными функциональными группами (табл. 6).

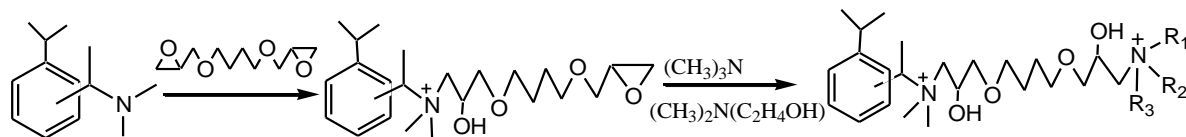


Рис. 8. Схема синтеза и предполагаемая структура анионообменников, полученных в результате алкилирования третичной аминогруппы. R– CH₃ или C₂H₄OH.

Таблица 6. Характеристики анионообменников с линейным функциональным слоем

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

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

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

При использовании элюента 5 мМ КОН сорбент ДМА-Б-ТМА позволяет проводить разделение смеси пяти однозарядных неорганических ионов менее, чем за 50 минут (рис. 9.1а), тогда как на анионообменнике с более гидрофильной группой ДМЭА возможно элюировать однозарядные анионы и двухзарядный сульфат за 18 минут (рис. 9.1б). Как видно из хроматограмм (рис.9), на обоих сорбентах наблюдается значительное размывание и плохая симметрия пиков, что особенно сильно проявляется в случае поляризуемых анионов и двухзарядного сульфата (табл. 7). При использовании градиентного режима сорбенты с линейным функциональным слоем позволяют проводить разделение семи неорганических анионов, включая фосфат-ион за 18-22 минуты (рис. 9.2).

Несмотря на то, что для сорбента ДМА-Б-ДМЭА характерны более высокие значения эффективности (табл.7) по поляризуемым анионам, в целом данные анионообменники значительно уступают коммерческим сорбентам по эффективности (12000 и 9000 тт/м соответственно). Невысокая эффективность сорбентов с линейным функциональным слоем может быть связана с недостаточным экранированием матрицы и ее влиянием на удерживание анионов. Данная проблема может быть решена переходом к разветвленной структуре ионообменного слоя, что может быть реализовано посредством использования для синтеза аминосополимера, содержащего вторичные аминогруппы.

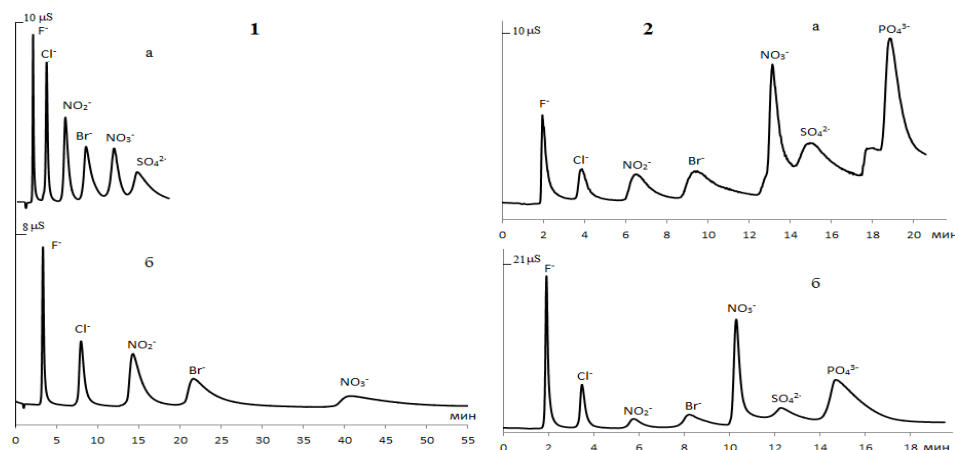


Рис. 9. Хроматограммы смеси неорганических анионов. (1) – (а) – Сорбент ДМА-Б-ДМЭА. Элюент: 10 мМ КОН. (б) – Сорбент ДМА-Б-ТМА. Элюент: 5 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин. (2) – (а) – Сорбент ДМА-Б-ТМА. Элюент: 0-11,0 мин – 13 мМ КОН; 11,1-16,0 мин – 25 мМ КОН; 16,1-22 мин – 40 мМ КОН. (б) – Сорбент ДМА-Б-ДМЭА. Элюент: 0-8,5 мин – 10 мМ КОН; 8,6-20 мин – 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 7. Хроматографические характеристики анионообменников с линейным функциональным слоем, полученных при использовании диглицидиловых эфиров. Элюент: 5 мМ КОН

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

Анионообменники с разветвленным функциональным слоем

Предварительное введение вторичных аминогрупп в полимерный каркас позволяет проводить химическое закрепление разветвленных слоев на поверхности матрицы, что, вероятно, должно обеспечивать лучшее экранирование ароматической основы, а варьирование структуры спейсера и концевой ФГ дает возможность управлять селективностью разделения.

Схема синтеза анионообменников с разветвленным ионообменным слоем приведена на рис. 12, а характеристики полученных сорбентов представлены в табл. 8. Следует отметить, что для анионообменников Б-ДМЭА и Р-ДМЭА значения ионообменных емкостей в 2 раз превышают аналогичные значения для остальных сорбентов, что предположительно может быть связано с лучшей реакционной способностью ДМЭА.

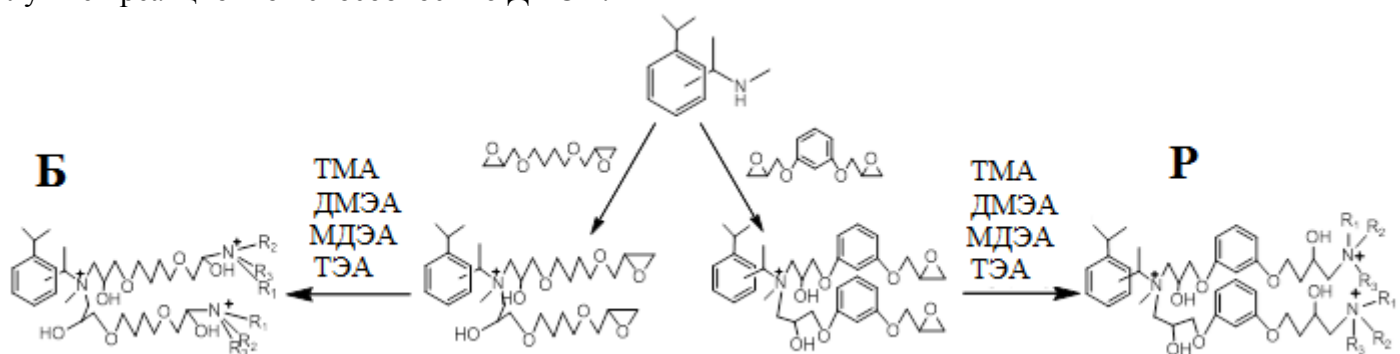


Рис. 12. Схема синтеза и предполагаемые структуры разветвленных анионообменников с удлиненными гидрофильными спейсерами. R_{1,2,3} – CH₃; C₂H₄OH.

Таблица 8. Характеристики анионообменников с разветвленным функциональным слоем

Сорбент	Б-ТМА*	Б-ДМЭА	Б-МДЭА	Б-ТЭА	Р-ТМА	Р-ДМЭА	Р-МДЭА	Р-ТЭА
Емкость, ммоль/г	0,058± 0,007**	0,090± 0,010	0,037± 0,004	0,039± 0,004	0,050± 0,005	0,085± 0,009	0,035± 0,004	0,037± 0,002
logP	-14,43***	-16,37	-18,32	-20,27	-11,67	-13,61	-15,56	-17,51

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

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

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

В работе изучали изменение селективности полученных анионообменников при варьировании концентрации подвижной фазы, гидрофильности ФГ и спейсера. Оказалось, что для всех сорбентов с триметиламмониевыми (ТМАГ), димилэтанолламмониевыми (ДМАГ) и метилдиэтанолламмониевыми (МДЭАГ) ФГ селективность не зависит от концентрации элюента в рабочем диапазоне концентраций 5-40 мМ КОН, тогда как для анионообменников Б-ТЭА и Р-ТЭА при изменении концентрации элюента в данном диапазоне наблюдалось значительное изменение

коэффициентов селективности анионов относительно хлорида, что может быть связано с наличием удлиненных заместителей у четвертичного атома азота триэтаноламмониевых групп (ТЭАГ), создающих стерические препятствия для подхода анионов, а также с частичной диссоциацией гидроксогрупп при изменении концентрации элюента, которая приводит к нейтрализации заряда ионообменного центра и к уменьшению емкости сорбента.

Для выявления тенденций в изменении селективности анионообменников при повышении гидрофильности ФГ внутри групп анионообменников структуры Б и Р были изучены зависимости логарифмов коэффициентов селективности однозарядных анионов относительно хлорида для сорбентов с различными ФГ от аналогичных параметров наиболее гидрофобного сорбента данной группы при использовании в качестве элюента 5 мМ КОН (рис.13). Тангенсы углов наклона полученных зависимостей приведены в табл.9.

Таблица 9. Характеристики зависимостей селективности от структуры ФГ для различных сорбентов с разветвленным функциональным слоем

Спейсер	1,4-БДДГЭ				РДГЭ			
	ТМА	ДМЭА	МДЭА	ТЭА	ТМА	ДМЭА	МДЭА	ТЭА
$\text{tg}\beta^*$	1,00	0,81	0,56	0,77	1,00	0,98	0,98	0,83
R^2	1,00	0,998	0,991	0,999	1,00	0,996	0,994	0,989

* $\text{tg}\beta$ – тангенсы углов наклона зависимостей рис.13.

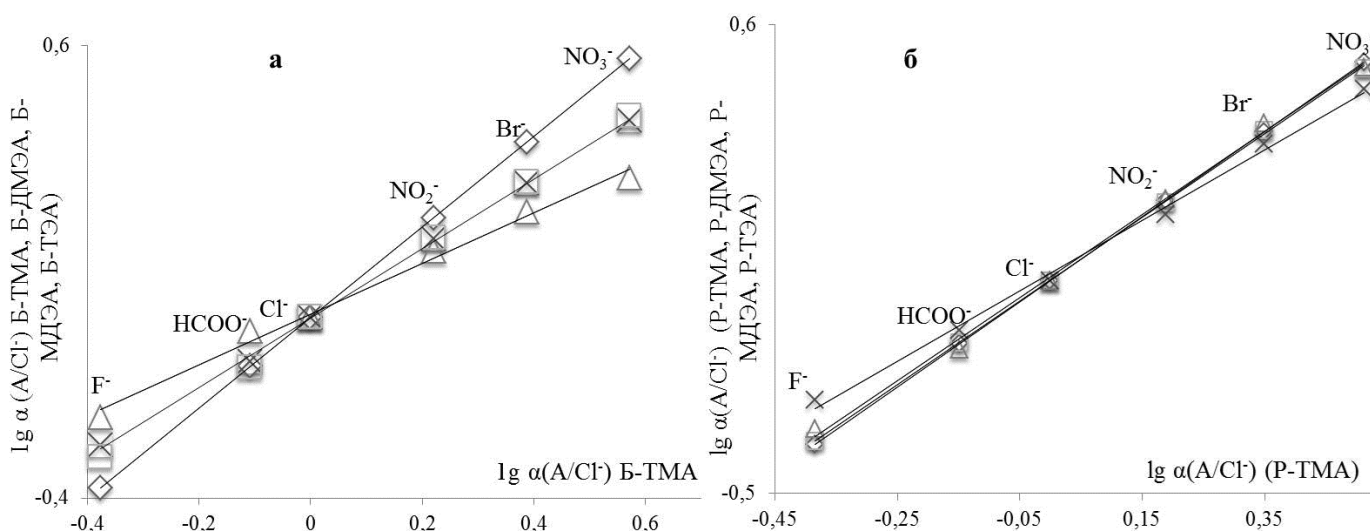


Рис. 13. $\lg \alpha (A/Cl)$ при использовании элюента 5 мМ КОН для анионообменников с \diamond – ТМАГ, \square – ДМЭАГ, \triangle – МДЭАГ, \times – ТЭАГ от $\lg \alpha (A/Cl)$ анионообменника с ТМАГ. (а) – 1,4-БДДГЭ. (б) – РДГЭ.

Как видно из табл.9, при повышении гидрофильности ФГ в ряду ТМАГ-ДМЭАГ-МДЭАГ происходит уменьшение значений тангенсов углов наклона прямых от 1,00 для ТМАГ до 0,81 для ДМЭАГ и 0,56 для МДЭАГ. Это свидетельствует об увеличении удерживания относительно хлорида для анионов, которые более гидратированы, чем хлорид (например, фторид- и формиат-ионы), и снижении относительного удерживания для менее гидратированных анионов, таких как поляризуемые нитрит, бромид и нитрат, что может объясняться уменьшением гидрофобных взаимодействий этих анионов с матрицей при переходе к более гидрофильным ФГ. Другим фактором, влияющим на удерживание анионов, является увеличение элюирующей силы гидроксидного элюента с ростом гидрофильности неподвижной фазы, обусловленное повышением сродства гидроксидных ионов элюента к сорбенту. При этом данная закономерность не выполняется для анионообменника Б-ТЭА, который демонстрирует лучшую селективность, чем менее гидрофильный сорбент Б-МДЭА. Это связано с тем, что селективность сорбента Б-ТЭА сильно зависит от концентрации подвижной фазы.

В случае анионообменников с РДГЭ в качестве спейсера изменение селективности с ростом гидрофильности ФГ выражено значительно меньше (табл.9), что свидетельствует о том, что при наличии ароматического кольца в структуре спейсера гидрофобные взаимодействия не удается снизить путем введения гидрофильных заместителей в структуру ФГ. Таким образом, можно предположить, что влияние гидрофобного бензольного кольца в структуре спейсеров анионообменников на удерживание анионов выражено сильнее, чем влияние ФГ. А в случае сорбентов с более гидрофильным спейсером 1,4-БДДГЭ структура и гидрофильность ФГ является доминирующим фактором, определяющим селективность фазы.

Для пар сорбентов Б-ДМЭА/Р-ДМЭА и Б-МДЭА/Р-МДЭА аналогичным способом было изучено влияние структуры спейсера на селективность фаз (рис. 14). Тангенсы угла наклона зависимостей изменяются от 1,00 для гидрофобного спейсера РДГЭ до 0,85 и 0,87 для более гидрофильного 1,4-БДДГЭ в случае сорбентов с группами ДМЭАГ и МДЭАГ, соответственно. Таким образом, при повышении гидрофильности как ФГ, так и спейсера происходит уменьшение относительного удерживания слабогидратируемых поляризуемых анионов и увеличение удерживания сильногидратируемых анионов относительно хлорида, что в итоге приводит к ухудшению селективности анионообменников.

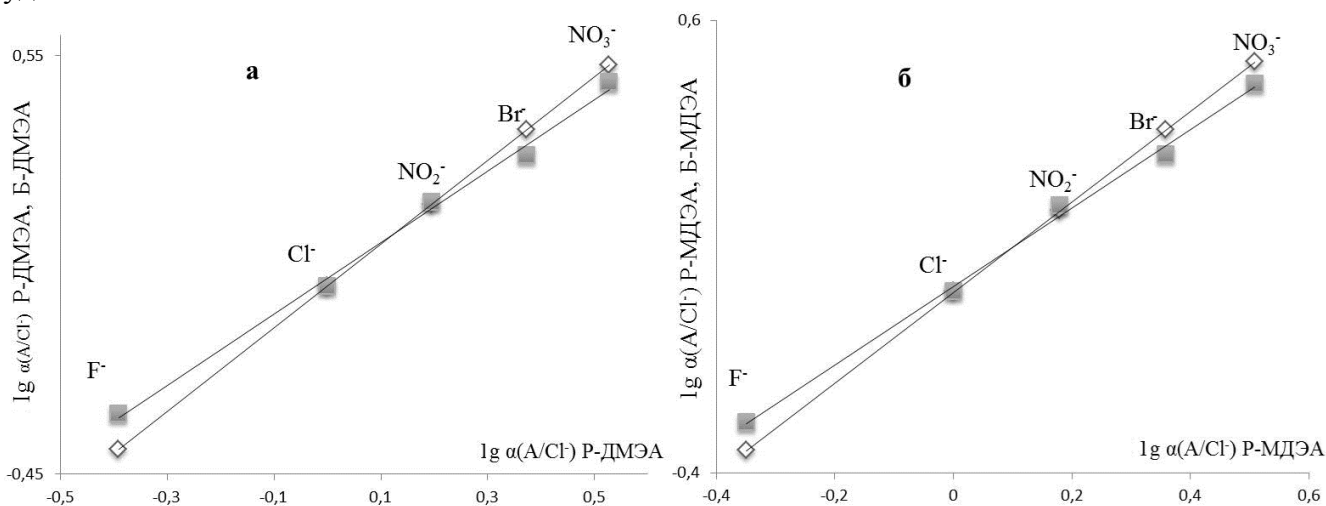


Рис. 14. $\lg \alpha (A/Cl)$ для сорбентов с РДГЭ(◇) и 1,4-БДДГЭ(■) спейсерами от $\lg \alpha (A/Cl)$ для сорбентов с РДГЭ-спейсерами. Для анионообменников с (а) – диметилэтанолламмониевыми ФГ и (б) – метилдиэтанолламмониевыми ФГ. Элюент: 5 мМ КОН.

Хроматограммы, полученные на сорбентах с 1,4-БДДГЭ и РДГЭ в качестве спейсера также демонстрируют отмеченные тенденции изменения селективности (рис. 15). Из рисунка видно, как ухудшается селективность сорбентов, модифицированных 1,4-БДДГЭ, при повышении гидрофильности ФГ, при этом наиболее чувствительными к снижению селективности являются пары хлорид/формиат и нитрит/бромид, для которых заметно ухудшается разрешение пиков при переходе от сорбента Б-ТМА к более гидрофильным анионообменникам. Разделение пары формиат/хлорид возможно только для сорбентов Б-ТМА и Б-ДМЭА. Для сорбентов, модифицированных РДГЭ, ростом гидрофильности группы оказывает влияния на селективность отмеченных пар анионов, разделение которых возможно на всех анионообменниках структуры Р. Это может быть связано с наличием ароматического кольца в структуре спейсера таких сорбентов, которое оказывает более сильное влияние на удерживание анионов, чем ФГ.

Для сорбентов, модифицированных РДГЭ, видно, что все анионообменники с ФГ различной гидрофильности позволяют проводить разделение семи анионов менее чем за 24 минуты в случае анионообменников Р-ТМА и Р-ТЭА и менее чем за 14 минут для сорбентов Р-ДМЭА и Р-МДЭА. Наличие бензольного кольца в структуре РДГЭ, предположительно, является причиной дополнительных неионообменных взаимодействий с поляризуемыми анионами, что приводит к

незначительному ухудшению формы пиков сорбентов, модифицированных РДГЭ, по сравнению с анионообменниками с 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера. Сравнение эффективности анионообменников проводили в оптимальных для каждого сорбента условиях с точки зрения экспрессности разделения (табл.10).

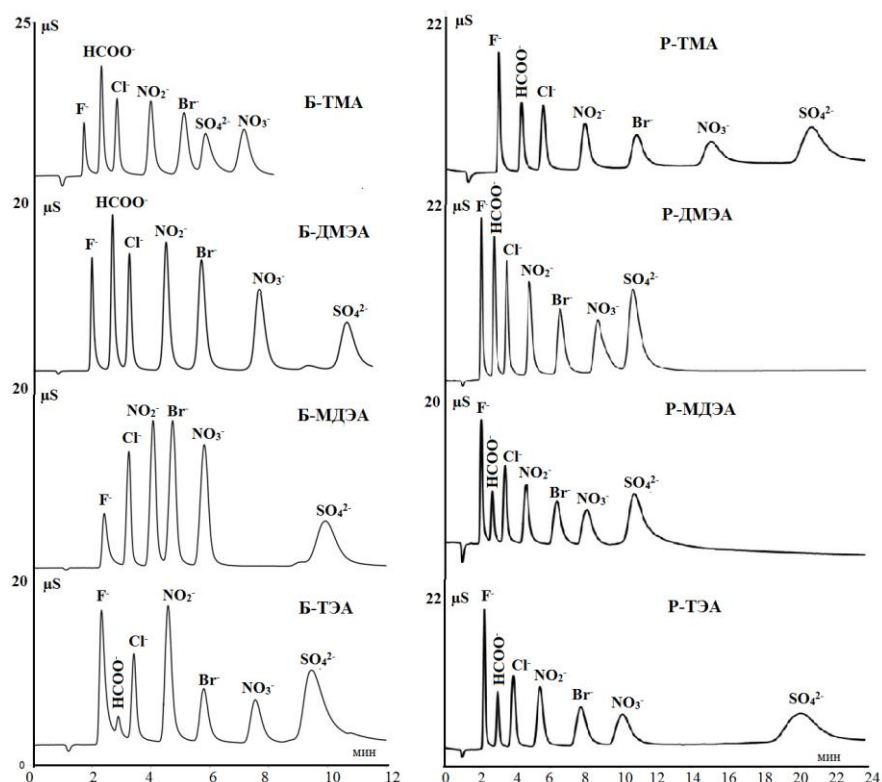


Рис. 15. Хроматограммы смесей анионов. Элюент: Б-ТМА – 40 мМ КОН, Б-ДМЭА – 10 мМ КОН, Б-МДЭА – 7 мМ КОН, Б-ТЭА – 10 мМ КОН, Р-ТМА – 23 мМ КОН, Р-ДМЭА – 15 мМ КОН, Р-МДЭА – 10 мМ КОН, Р-ТЭА – 5 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 10. Хроматографические характеристики анионообменников с разветвленным функциональным слоем. Условия хроматографирования на рис. 15

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

Лучшими значениями эффективности среди сорбентов структуры Б и Р характеризовались анионообменники с ДМЭАГ и МДЭАГ. При использовании градиентного режима элюирования возможно разделять смесь 7-8 анионов и элюировать трехзарядный фосфат-ион за 12-18 мин (рис.16).

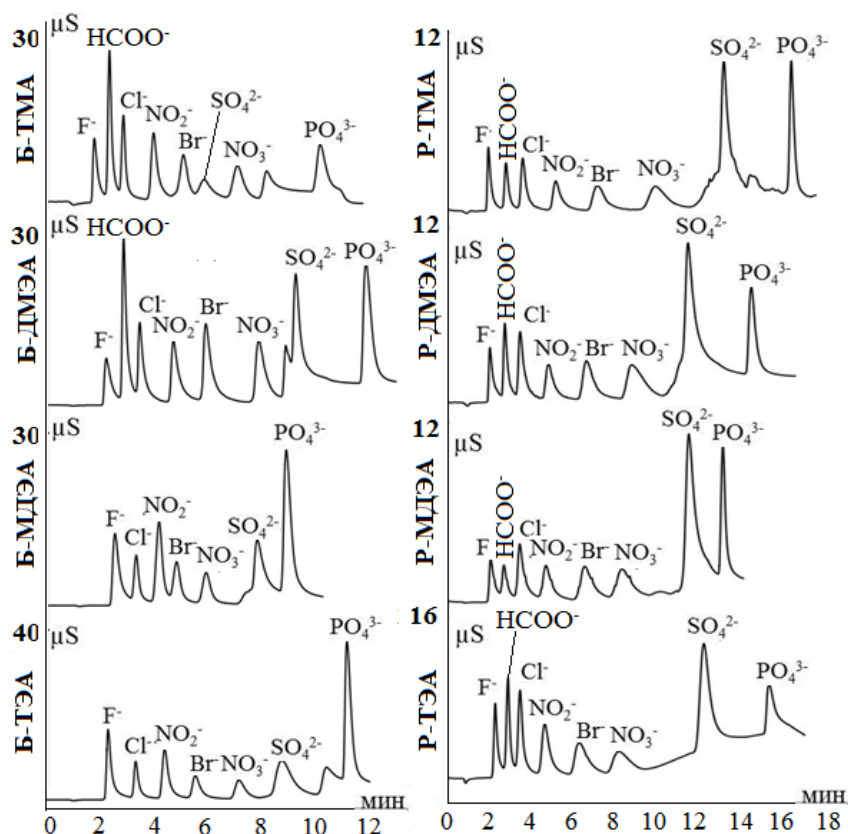


Рис. 16. Хроматограммы смеси анионов. Градиентный режим элюирования. Элюент Б-ТМА: 0-6,5 мин – 40 мМ КОН, 6,6 мин – 60 мМ КОН. Б-ДМЭА: 0-5,5 мин – 7 мМ КОН; 5,6-9,0 мин – 20 мМ КОН. Б-МДЭА: 0-9,0 мин – 10 мМ КОН; 9,1-12,0 мин – 35 мМ КОН. Б-ТЭА: 0-11,5 мин – 5 мМ КОН; 11,6-20,0 мин – 13 мМ КОН. Р-ТМА: 0-11,8 мин – 20 мМ КОН; 11,8-11,9 мин – 60 мМ КОН. Р-ДМЭА: 0-10,0 мин – 15 мМ КОН; 10,0-10,1 мин – 35 мМ КОН. Р-МДЭА: 0-10 мин – 10 мМ КОН; 10-10,1 мин – 30 мМ КОН. Р-ТЭА: 0-8,0 мин – 4 мМ КОН, 8,0-8,1 мин – 15 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Достоинством предложенного метода синтеза является возможность варьировать емкость анионообменников. Были подобраны условия синтеза анионообменника Б-ДМЭА, характеризующегося самой высокой эффективностью среди всех полученных сорбентов, со значением емкости $0,043 \pm 0,004$ ммоль/г ($n=3$, $P=0,95$) (Б-ДМЭА(2)), что сопоставимо с емкостью остальных сорбентов группы Б с другими функциональными группами (табл. 8). Данный анионообменник позволяет в изократическом режиме элюирования разделять смесь семи неорганических анионов менее чем за 9 минут (рис. 17а), при этом возможно элюирование двухзарядного сульфат-иона менее чем за 5 минут, что на большинстве коммерческих колонок при использовании гидроксидного элюента возможно только в градиентном режиме. В свою очередь на сорбенте Б-ДМЭА(2) при переходе к градиентному элюированию разделение семи анионов достигается за минимальное время (менее чем за 6 мин) (рис. 17б). Эффективность по поляризуемым анионам для такого сорбента составляет порядка 50000 тт/м, что не уступает значениям, полученным для коммерческих анионообменников (табл. 11).

Таблица 11. Эффективность (N^* , тт/м) колонок Б-ДМЭА(2) и IonPac AS-18 («Thermo Scientific», США)

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

* Данные получены при использовании оптимальных условий изократического элюирования

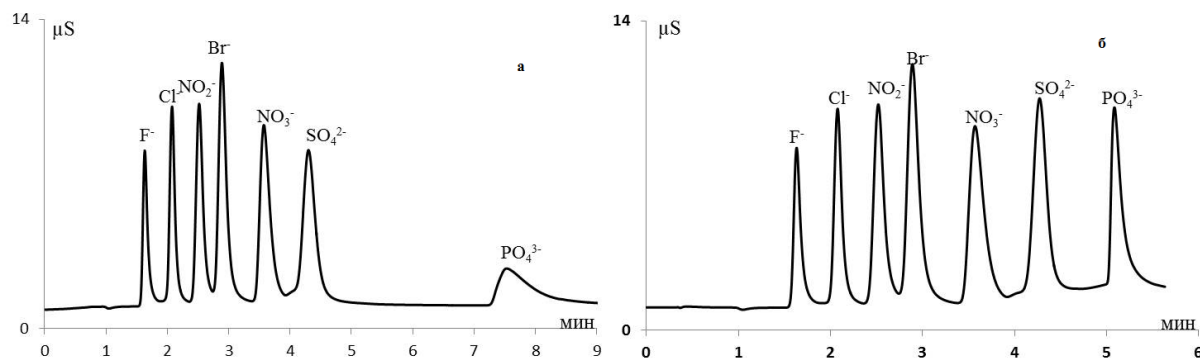


Рис. 17. Хроматограммы смеси неорганических анионов. Сорбент: Б-ДМЭА(2). (а) – элюент 7 мМ КОН. (б) – элюент 0-2,6 мин 7 мМ КОН, 2,6-3,7 мин – 20 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таблица 12. Пределы обнаружения анионов на колонках с коммерческими анионообменниками и с сорбентом Б-ДМЭА(2) (n=3, P=0,95)

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

*объем петли 25 мкл

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

В табл.12 приведены пределы обнаружения, полученные для коммерческих колонок IonPac AS-4 и AS-11 фирмы «Thermo Scientific» (США), а также для колонок с сорбентами Б-ДМЭА(2) и Б-ТМА. Можно отметить, что при переходе от карбонатного элюента к гидроксидному как для коммерческих сорбентов, так и для анионообменников, синтезированных в ходе данной работы, наблюдается улучшение чувствительности на 1-2 порядка, что подтверждает перспективность разработки фаз, совместимых с гидроксидным элюентом. Также следует отметить, что колонка Б-ДМЭА(2) при использовании гидроксидного элюента обеспечивает пределы обнаружения по хлориду и сульфату, сравнимые с получаемыми на коммерческих колонках при элюировании гидроксидом калия.

Таким образом, повышение гидрофильности в целом приводит к увеличению эффективности и снижению селективности сорбента. Из литературы известно, что увеличение числа ионообменных центров в структуре слоя приводит к повышению селективности, а также обеспечивает дополнительную гидрофилизацию слоя и экранирование матрицы, что может позволить улучшить свойства сорбентов. Увеличение числа ионообменных центров возможно за счет использования вторичных аминов для раскрытия концевых эпоксидных колец диглицидиловых эфиров с дальнейшим алкилированием концевой аминогруппы ГТМА (рис. 18). Структура и характеристики полученного сорбента Б-ГТМА приведены на рис.18 и в табл.13.

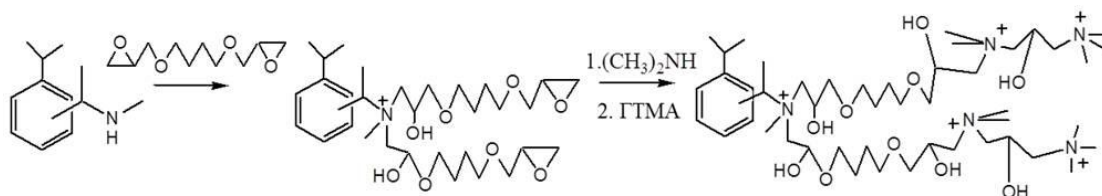


Рис. 18. Схема синтеза и предполагаемая структура разветвленного анионообменника Б-ГТМА.

Таблица 13. Характеристики сорбента Б-ГТМА

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

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

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

Однако большое количество стадий модифицирования обуславливает худшую воспроизводимость и большую длительность синтеза по сравнению с другими сорбентами, полученными при использовании диглицидиловых эфиров, а стерические препятствия, обусловленные конформационной подвижностью спейсеров, а также повышенная гидрофильность ионообменного слоя приводят к низкой селективности полученной фазы. По сравнению с другими анионообменниками, модифицированными 1,4-БДДГЭ и третичными аминами, сорбент Б-ГТМА характеризуется худшей селективностью, что особенно проявляется для пар фторид/хлорид и нитрит/бромид и является результатом значительного снижения неионообменных взаимодействий анионов с матрицей. Полученный сорбент позволяет в изократическом режиме разделять 7 неорганических анионов менее чем за 15 мин (рис. 19), однако при этом невозможно полное разрешение пиков нитрита и бромида, а по эффективности анионообменник Б-ГТМА существенно уступает сорбентам Б-ТМА, Б-ДМЭА, Б-МДЭА и Б-ТЭА, но сопоставим по данному параметру с сорбентом-прототипом (табл.14).

Таблица 14. Хроматографические характеристики сорбента Б-ГТМА. Элюент: 5 мМ КОН

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

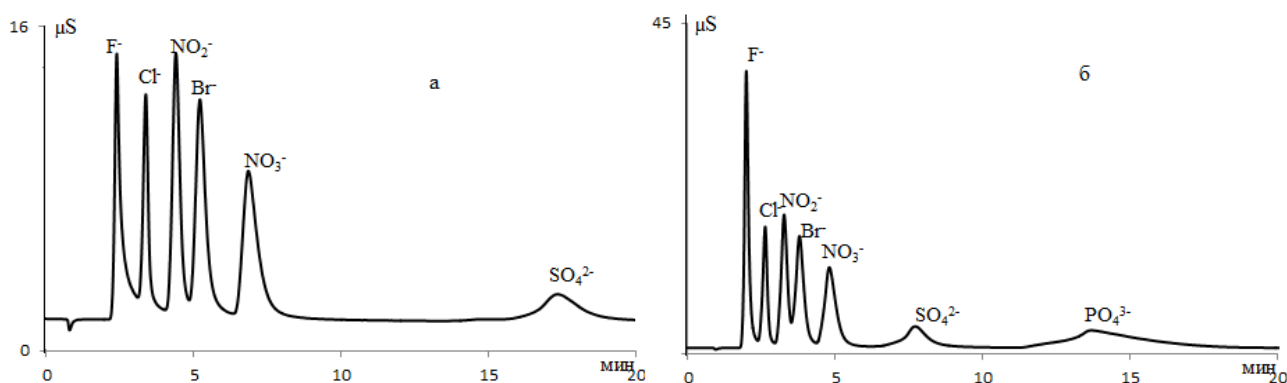


Рис. 19. Хроматограммы смеси неорганических анионов на сорбенте Б-ГТМА. Элюент: (а) – 5 мМ КОН, (б) – 7 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности формирования разветвленных структур при использовании диглицидиловых эфиров, поскольку полученные таким образом анионообменники характеризуются высокими, сравнимыми с коммерческими аналогами значениями эффективности как по поляризуемым, так и по неполяризуемым анионам, а также обеспечивают

экспрессное разделение анионов с хорошей селективностью. Данные свойства предположительно могут быть обусловлены значительным снижением вклада неионообменных взаимодействий в удерживание поляризуемых анионов благодаря экранированию ароматической основы сорбента разветвленным функциональным слоем. Формирование разветвленной структуры является перспективным независимо от природы используемого эфира, однако, стоит отметить, что в случае использования более гидрофильного 1,4-БДДГЭ полученные сорбенты характеризовались лучшей эффективностью, тогда как фазы, модифицированные РДГЭ демонстрировали лучшую селективность. Варьирование структуры спейсера и ФГ при таком подходе позволяет получить сорбент с оптимальными характеристиками.

Изучение механизма удерживания анионов

Для установления преобладающего механизма удерживания анионов для всех анионообменников с разветвленным функциональным слоем строили зависимости логарифма фактора удерживания определяемых компонентов от логарифма концентрации элюента, на рис.20 в качестве примера приведены построенные зависимости для сорбентов Р-ДМЭА и Б-ДМЭА (рис.20). В табл. 15 представлены уравнения, описывающие данные зависимости.

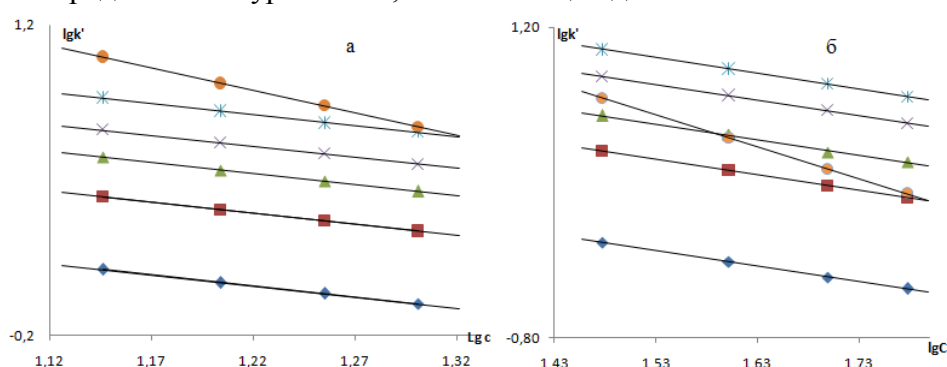


Рис. 20. Зависимости логарифма факторов удерживания определяемых анионов от логарифма концентрации элюента. (а) – сорбент Б-ДМЭА, (б) – сорбент Р-ДМЭА. \blacklozenge – F^- , \blacksquare – Cl^- , \blacktriangle – NO_2^- , \times – Br^- , \ast – NO_3^- , \bullet – SO_4^{2-} .

Таблица 15. Уравнения прямых и коэффициенты корреляции для зависимостей « $lgk' - lgc$ »

Анион	Сорбент Б-ДМЭА		Сорбент Р-ДМЭА	
	уравнение*	R^2	уравнение*	R^2
F^-	$y = -x + 1,24$	0,9999	$y = -0,98x + 0,87$	0,9598
Cl^-	$y = -0,99x + 1,56$	1,0000	$y = -0,89x + 1,31$	0,9993
NO_2^-	$y = -0,99x + 1,74$	0,9999	$y = -0,88x + 1,56$	0,9982
Br^-	$y = -0,99x + 1,86$	1,0000	$y = -1,0x + 1,59$	0,9991
NO_3^-	$y = -1,01x + 2,03$	0,9992	$y = -0,88x + 2,78$	0,9691
SO_4^{2-}	$y = -2,04x + 3,399$	0,9999	$y = -1,97x + 3,16$	1,0000

* $y - lgk'$, $x - lgc$

Как видно из уравнений, для изученных анионообменников значение тангенса угла наклона прямой для каждого аниона соответствует отношению их заряда к заряду элюирующего гидроксид-иона, аналогичная картина наблюдается для всех сорбентов с разветвленным функциональным слоем. Таким образом, механизм удерживания анионов на всех полученных сорбентах, содержащих разветвленный ионообменный слой различной структуры, можно считать преимущественно ионообменным, тогда как для сорбента-прототипа механизм удерживания не является ионообменным, то есть предложенные подходы к синтезу анионообменников с разветвленным функциональным слоем позволяют снизить вклад неионообменных взаимодействий.

Анализ реальных объектов

Анализ воды

Для анализа реальных объектов были использованы колонки размером 50×4 мм, заполненные анионообменниками Б-ДМЭА и Б-ТМА, а также гидроксидный и гидрокарбонатный элюенты, соответственно (рис. 21). Полученные результаты представлены в табл. 16 и 17.

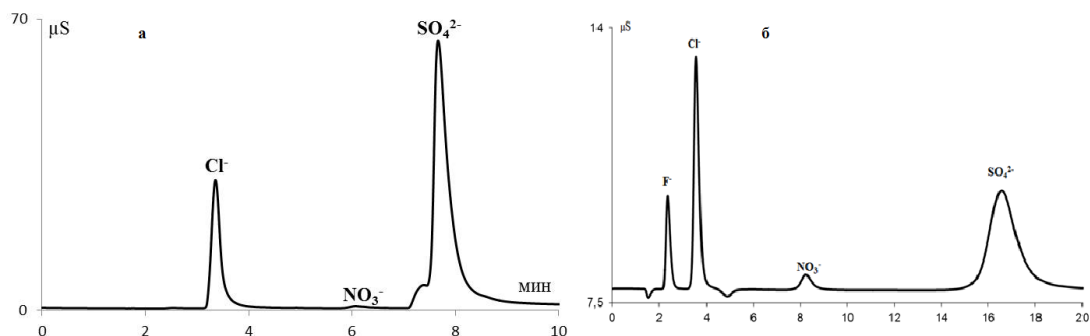


Рис. 21. (а) – Хроматограмма пробы речной воды. Сорбент: Б-ДМЭА. Элюент: 0 - 5,5 мин – 7 мМ КОН, 5,5-5,6 мин – 18 мМ КОН, 5,6-10 мин – 18 мМ КОН. Скорость потока: 0,5 мл/мин. (б) – Хроматограмма пробы воды из скважины. Сорбент Б-ТМА. Элюент: 3 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 1 мл/мин.

Таблица 16. Результаты определения анионов в речной воде и воде из скважины (n=3, P=0,95)

Анион	Предел обнаружения		Вода речная Сорбент Б-ДМЭА		Предел обнаружения		Вода из скважины Сорбент Б-ТМА	
	C _{min} , мкг/л	m, нг	C, мг/л	s _r	C _{min} , мкг/л	m, нг	C, мг/л	s _r
F ⁻	–*	–	–	–	3	0,1	7,2±0,7	0,01
Cl ⁻	2	0,1	11±1	0,02	5	0,1	3,6±0,4	0,02
NO ₃ ⁻	10	0,3	1,2±0,1	0,03	22	0,6	13±1	0,02
SO ₄ ²⁻	38	1,0	44±5	0,02	55	1,4	23±2	0,02

* ниже предела обнаружения, объем петли 25 мкл.

Таблица 17. Оценка правильности ионохроматографического определения неорганических анионов в различных водах (n=3, P=0,95)

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

* ниже предела обнаружения

Анализ водной вытяжки из почвы

На сорбенте Б-ТМА определяли содержание неорганических анионов в двух водных вытяжках из почвы (рис. 22). Результаты ионохроматографического определения анионов и оценка правильности ионохроматического определения представлены в табл. 18, 19.

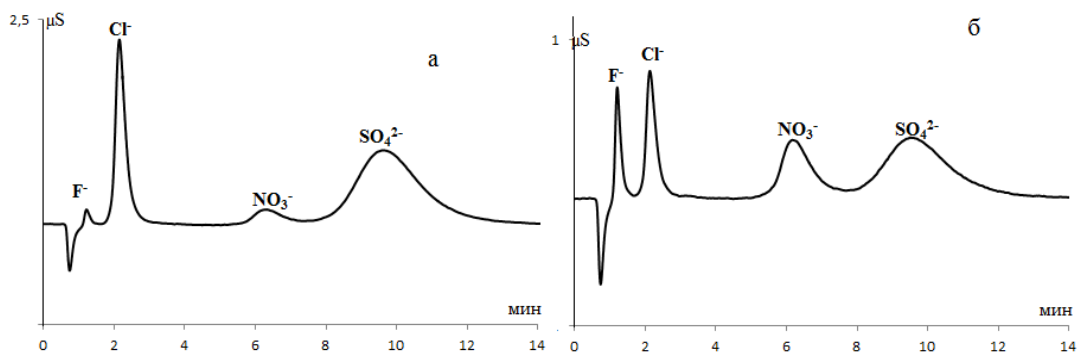


Рис. 22. Хроматограммы водных вытяжек из почвы на сорбенте Б-ТМА. Элюент: 1 мМ Na₂CO₃ + 4 мМ NaHCO₃. Скорость потока: 1,5 мл/мин. 45°С. (а) – почва 1, (б) – почва 2.

Таблица 18. Результаты определения анионов в водных вытяжках из почвы (n=3, P=0,95)

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

* ниже предела обнаружения, объем петли 25 мкл.

Таблица 19. Оценка правильности ионохроматографического определения неорганических анионов в водной вытяжке из почвы (n=3, P=0,95)

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

* ниже предела обнаружения

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

Выводы

1. Предложены новые подходы для синтеза ковалентно привитых анионообменников для ионной хроматографии на основе ПС-ДВБ, обеспечивающие возможность ковалентного закрепления на поверхности матрицы разветвленного ионообменного функционального слоя различной структуры и гидрофильности.
2. Разработан метод пространственного удаления ФГ, их гидрофилизации и создания разветвленного ионообменного слоя с использованием ЭХГ. Показано, что данный метод позволяет вводить в структуру ФГ не более трех четвертичных атомов азота, а полученные таким способом сорбенты характеризуются максимальной эффективностью по поляризуемому нитрат-иону до 15000 тт/м.

3. Предложен метод синтеза анионообменников с разветвленным ионообменным слоем, позволяющий одновременно вводить в структуру слоя гидрофильный спейсер и триметиламмониевую ФГ за счет алкилирования аминосополимера ГТМА и ХТМА. Отмечено, что ГТМА является более перспективным алкилирующим агентом, чем ХТМА, поскольку обеспечивает лучшую воспроизводимость и экспрессность синтеза. Полученные с использованием ГТМА и ХТМА сорбенты характеризуются высокими значениями эффективности по поляризуемым анионам (до 56000 тт/м для нитрат-иона) в изократическом режиме элюирования.
4. Предложено использование соединений класса диэпоксидов для ковалентного закрепления гидрофильного разветвленного ионообменного слоя. Показано, что создание разветвленного функционального слоя позволяет добиться более значительного снижения неионообменных взаимодействий между матрицей и поляризуемыми анионами за счет экранирования поверхности матрицы.
5. Изучено влияние структуры и гидрофильности ФГ и спейсера на селективность и эффективность анионообменников, полученных с использованием диглицидиловых эфиров. Установлено, что для сорбентов с 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера при увеличении числа гидрофильных заместителей в структуре ФГ от 0 до 2 происходит снижение селективности и рост эффективности по поляризуемым анионам, тогда как для сорбентов, модифицированных РДГЭ, гидрофильность ФГ практически не влияет на хроматографические свойства.
6. Показано, что наилучшими хроматографическими свойствами характеризуются сорбенты с разветвленным ионообменным слоем, полученным при использовании 1,4-БДДГЭ и третичных аминов, содержащих 1 или 2 гидрофильных заместителя. Такие анионообменники позволяют проводить разделение семи неорганических анионов менее чем за 8-14 мин с эффективностью по поляризуемому нитрат-иону до 51000 тт/м в изократическом режиме элюирования.
7. Установлено, что наилучшие результаты обеспечивают схемы синтеза, включающие ацилирование ПС-ДВБ уксусным ангидридом – восстановительное аминирование метиламином – алкилирование ГТМА или диглицидиловыми эфирами с дальнейшим аминированием по концевому оксирановому циклу аминами различной гидрофильности. Продемонстрировано, что полученные сорбенты стабильны и могут применяться для одновременного определения восьми анионов (фторида, формиата, хлорида, нитрита, бромида, нитрата, сульфата и фосфата) в градиентном режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

- 1) Кузнецова О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Новые анионообменники на основе сополимера стирола и дивинилбензола с гидрофильными пространственно удаленными функциональными группами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. Вып.6. С.940-948.
- 2) Щукина О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Использование эпихлоргидрина для одновременного повышения гидрофильности и пространственного удаления функциональных групп анионообменников для ионной хроматографии. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2014. Т.55. №4. С.219-227.
- 3) Ужель А.С., Щукина О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Новые полимерные сорбенты с повышенной гидрофильностью для ионной хроматографии. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2015. Т.56. №1. С.23-33.
- 4) Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Novel anion exchangers with spatially distant trimethylammonium groups in linear and branched hydrophilic functional layers. // *Chromatographia*. 2015. V.78. №3-4. P.147-155.

- 5) Кузнецова О.И. Повышение гидрофильности сорбентов на основе полистирол-дивинилбензола для ионной хроматографии. / Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2011», Москва, 11 - 15 апреля 2011.
- 6) Щукина О.И. Новые анионообменники с гидрофильным спейсером и триметиламмониевой функциональной группой. / Материалы XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2013», Москва, 13 - 17 апреля 2013.
- 7) Щукина О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Использование гидрофильных спейсеров для пространственного удаления функциональных групп анионообменников для ионной хроматографии. / Материалы Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 26 – 31 мая 2013.
- 8) Щукина О.И. Использование соединений класса оксиранов для одновременной гидрофилизации и пространственного удаления функциональных групп новых анионообменников для ионной хроматографии. / Материалы XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2014», Москва, 7 - 11 апреля 2014.
- 9) Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Hydrophilic spacers for moving the functional groups away from the matrix of the anion exchangers in ion chromatography. / Materials of 9th International Symposium on Separation Sciences, Poreč, Croatia, September, 25-28, 2013.
- 10) Zatirakha A., Shchukina O., Loshin A., Smolenkov A., Shpigun O. Novel ways of increasing the performance of the stationary phases for ion chromatography. Materials of 40th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Hobart, Tasmania, November, 18-21, 2013.
- 11) Zatirakha A., Shchukina O., Smolenkov A., Shpigun O. Novel ways of obtaining high performance the stationary phases for ion chromatography. Materials of 41th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, New Orleans, USA, May, 11-15, 2013.
- 12) Shchukina O.I., Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Using diepoxides for simultaneous hydrophilization and spatial moving of functional groups of anion exchangers for ion chromatography. / Materials of 30th International Symposium on Chromatography, Salzburg, Austria, September, 14 – 18, 2014.