

УДК 543.544.6

НОВЫЙ АНИОНООБМЕННЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ КОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИНИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ

А.А. Лошин, А.В. Загираха, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: zeloyha@mail.ru)

Предложен новый метод синтеза анионообменников для ионной хроматографии, обеспечивающий ковалентное закрепление и пространственное удаление ионообменного слоя от поверхности силикагеля. Синтез включает следующие стадии: алкилирование аминопропил силикагеля 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и аминирование полиэтиленимин. Полученные анионообменники позволяют одновременно определять 11 анионов ($C_2H_5COO^-$, CH_3COO^- , $HCOO^-$, BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^-) за 18 мин и демонстрируют хорошую эффективность (до 62 000 тт/м для I^-) при работе в варианте одноклонной ионной хроматографии с косвенным спектрофотометрическим детектированием при элюировании растворами гидрофталата калия.

Ключевые слова: анионообменники, ионная хроматография, силикагель, ковалентное модифицирование, полиэтиленимин, определение анионов.

Для успешной реализации всех преимуществ ионной хроматографии необходимо использовать высокоэффективные и селективные неподвижные фазы. Синтез таких анионообменных сорбентов – сложная задача, поскольку к ним предъявляется ряд серьезных требований, среди которых низкая ионообменная емкость, малый размер частиц, химическая устойчивость и способность выдерживать высокое давление в системе. Несмотря на активное развитие данного направления в последние годы, количество успешно применяемых в ионохроматографическом анализе фаз невелико. Очевидно, что синтез новых сорбентов является актуальной научной и практической задачей.

В качестве сорбентов для ионной хроматографии успешно используют силикагели с электростатически или ковалентно закрепленным полимерным ионообменным слоем, для которых характерна улучшенная кинетика ионного обмена и, как следствие, высокая эффективность [1]. Вариант электростатического закрепления используют для получения так называемых полиэлектролитных сорбентов, в которых полимер, содержащий положительно заряженные атомы азота в цепи, удерживается на отрицательно заряженной поверхности матрицы [2]. Примеры получения и использования таких сорбентов описаны в работах [3–5]. Так, авторами работы [6] получен сорбент на основе силикагеля, модифицированного 2,5-иононом, который позволяет селективно разделить восемь неорганических анионов в течение 18 мин с эффективностью более 10 000 тт/м. Кроме того, в данной ра-

боте продемонстрирована возможность управления селективностью путем варьирования структуры полимера-модификатора, что наряду с простотой получения полиэлектролитных сорбентов является несомненным преимуществом данного подхода.

Однако серьезным недостатком метода электростатического закрепления является низкая стабильность получаемых сорбентов, что связано с изменением конформации полимера-модификатора в процессе эксплуатации, ведущим к падению ионообменной емкости, ухудшению эффективности и селективности разделения [7, 8]. Кроме того, в процессе эксплуатации полиэлектролитных анионообменников заметно растет обратное давление колонки.

В связи с этим наиболее перспективным представляется ковалентное закрепление полимерного анионообменного слоя на поверхности силикагелевой матрицы, обеспечивающее фиксированную конформацию полимера-модификатора и, как следствие, более высокую стабильность неподвижной фазы. В работе [9] авторы использовали силикагель, ковалентно модифицированный полимерным амином, который позволяет разделить семь неорганических анионов при использовании фталевой кислоты (рН 7) в качестве элюента. Кроме того, эффективность такого сорбента составляет около 20 000 тт/м, а в течение трех месяцев эксплуатации она уменьшается лишь на 15%.

Еще один способ получения полимерного ионообменного слоя на поверхности силикагеля – поликонденсация диэпоксидов с аминами. Первый этап

заключается в обработке силикагеля аминопропилтриэтоксисиланом для получения аминогрупп на поверхности, на которой затем последовательно ковалентно закрепляют анионообменные слои. Чередуя стадии алкилирования диглицидиловым эфиром и аминирования амином приводит к образованию разветвленного полимерного слоя на поверхности (дендримера) [10, 11]. Такие сорбенты имеют в структуре четвертичные аммониевые группы, которые и ответственны за их ионообменные свойства. В работе [12] был исследован сорбент на основе силикагеля с ионообменным дендримерным слоем, образованным поликонденсацией 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и метиламина. На данном сорбенте после наращивания трех ионообменных слоев удалось провести разделение 8 неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-), при этом эффективность колонки составила от 18 800 до 38 500 тг/м.

Таким образом, по эффективности и селективности анионообменники с ковалентно-привитым полимерным слоем обычно не уступают полиэлектролитным сорбентам, однако их важным преимуществом является высокая стабильность, обусловленная большей прочностью ковалентной химической связи по сравнению с электростатическими взаимодействиями, в результате чего при ковалентном закреплении на поверхности матрицы возможность десорбции и «смывания» полимерного слоя исключается, а вероятность изменения конформации полимера при таком «жестком» закреплении невысока.

Цель данной работы – получение нового анионообменника для ионной хроматографии на основе силикагеля с ковалентно-привитым полимерным ионообменным слоем и изучение его хроматографических свойств.

Экспериментальная часть

Приборы и материалы

Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе «Dionex UltiMate 3000» («Thermo Fisher Scientific», США), укомплектованном спектрофотометрическим детектором «UltiMate 3000 Variable Wavelength». Для сбора и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение Chromeleon 6.8 («Thermo Fisher Scientific», США). В процессе синтезов применяли следующее оборудование: термостат («Mettler», Германия), вакуумный насос серии «Laborport» («KNF Neuberger», Германия), ультразвуковую ванну «Сапфир 6580» («Сап-

фир», Россия), механическую мешалку «Eurostar» («IKA-Werke», Германия). Измерение pH подвижной фазы проводили с помощью pH-метра «Sartorius PB-11» («Sartorius», Германия). В работе использовали стальные колонки размером 50×4 мм, которые заполняли с помощью насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия).

Для получения ковалентно-привитых сорбентов в качестве матрицы применяли аминированный силикагель Диасорб-Амин с диаметром частиц 6 мкм («БиоХиммак СТ», Россия). Для синтеза ковалентно-привитых сорбентов использовали 95%-й 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (далее ДГЛЭФ) («Aldrich», США) и разветвленный полиэтиленимин (далее ПЭИ) ($M_w \approx 25\ 000$; $M_n \approx 10\ 000$) («Aldrich», США).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали следующие реактивы: C_2H_5COONa , CH_3COONa , $HCOONa$, $NaIO_4$, $KBrO_3$, $NaCl$, KNO_2 , KBr , KNO_3 , KI , $KSCN$, K_2SO_4 (все «ч.д.а.») («Химмед» и «Лабтех», Россия), гидрофталат калия (далее ГФК) («ч.д.а.») («Panreac», Испания), толуолсульфоновая кислота («ч.д.а.») («Pigse», Испания), этиловый спирт («ч.д.а.») («Лабтех», Россия), 1,4-диоксан («ч.») («Реахим», Россия), ацетонитрил («ч.д.а.») («Panreac», Испания), соляная кислота («х.ч.») («Химмед», Россия).

Исходные растворы солей получали путем растворения их точных навесок в воде. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных растворов. Элюенты готовили из исходных растворов ГФК с концентрацией 70 и 100 мМ толуолсульфоновой кислоты. Значение pH растворов регулировали добавлением 50%-го раствора NaOH. Для приготовления растворов элюентов использовали дистиллированную воду, а также 5%-ю добавку ацетонитрила.

Синтез анионообменников

Схема синтеза нового анионообменного сорбента с ковалентно-привитым полиэтиленимином представлена на рис. 1.

Алкилирование 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром. Диасорб-Амин (2 г) помещали в круглодонную колбу на 100 мл, добавляли 40 мл дистиллированной воды и 2 мл 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 30 мин со скоростью 300 об/мин. Далее сорбент отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

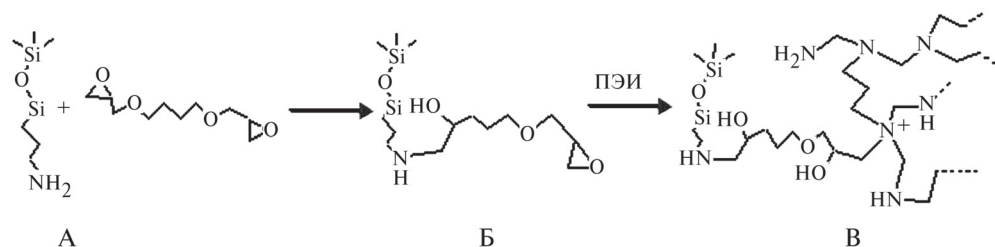


Рис. 1. Схема синтеза нового ковалентно-привитого анионообменника

Аминирование. Продукт первой стадии (1,5 г) помещали в круглодонную колбу на 100 мл и добавляли 1,5 г полиэтиленimina, предварительно растворенного в 24 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 45 мин со скоростью 300 об/мин, затем полученный продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Заполнение хроматографических колонок. Хроматографические колонки заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар. Навеску сорбента массой 1 г вносили в 20 мл раствора состава 0,1 М КСl:C₂H₅ОН:диоксан в объемном соотношении 50:40:10, перемешивали, после чего проводили заполнение колонки.

Определение емкости анионообменников. Емкость сорбентов определяли путем перевода их в хлоридную форму в динамическом режиме. После полного перевода сорбентов в хлоридную форму раствором 10 мМ НСl колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка хлорид-ионов из системы. Ионы СГ, которые удерживались на сорбенте по ионнообменному механизму, вымывали 5 мМ раствором ГФК (рН 4). Элюат собирали в мерную колбу на 100 мл и ионохроматографически определяли концентрацию СГ. Время, необходимое для полного перевода сорбента в СГ-форму, определяли по резкому изменению сигнала спектрофотометрического детектора. Таким образом, в элюате определяли количество хлорида (ммоль), необходимое для перевода сорбента в СГ-форму. Значение концентрации хлорид-иона в элюате соответствовало полной объ-

емной емкости анионообменника. Значения емкости всех полученных в работе сорбентов представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Изучение хроматографических свойств сорбентов. Синтез анионообменника включал две стадии – алкилирование 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и аминирование полиэтиленiminiом. Следует отметить, что в результате стадии алкилирования поверхностная первичная аминогруппа может превращаться как во вторичную, так и в третичную, и в четвертичную. Поскольку исходный аминированный силикагель (сорбент А), а также продукт алкилирования диглицидиловым эфиром (сорбент Б) также содержат аминогруппы, т.е. обладают слабыми ионообменными свойствами и могут служить для разделения анионов, важным представлялось изучить хроматографические свойства сорбентов А и Б и сравнить их со свойствами сорбента В, чтобы подтвердить протекание реакции по предложенной схеме и факт закрепления полимера на поверхности (рис. 1), а также оценить перспективность такого способа ковалентного модифицирования.

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, т.е. о протекании реакции. Как видно из табл. 1, сорбенты А и Б имеют близкие значения емкости, которые в два раза ниже, чем

Таблица 1

Емкости анионообменников, изученных в работе

Сорбент	Способ синтеза из аминированного силикагеля	Емкость, ммоль/колонка	Емкость, ммоль/мл сорбента
А	SiO ₂ -NH ₂	0,18	0,46
Б	SiO ₂ -NH ₂ +ДГЛЭФ	0,16	0,41
В	SiO ₂ -NH ₂ +ДГЛЭФ+ПЭИ	0,34	0,79

емкость сорбента В, поэтому сравнение их хроматографических свойств проводили при использовании подвижных фаз в пропорциональной концентрации. Изучение хроматографических свойств сорбентов осуществляли в варианте ионной хроматографии с косвенным спектрофотометрическим детектированием при $\lambda = 294$ нм. При определении анионов в таком варианте хроматографии на сорбентах с малой емкостью предпочтение отдается разбавленным элюентам на основе ароматических кислот, таких как бензойная или фталевая. В данной работе в качестве элюента использовали хорошо растворимую однозамещенную калиевую соль фталевой кислоты, регулируя рН для варьирования элюирующей силы и заряда аниона элюента.

Хроматограммы смесей неорганических анионов на сорбентах А, Б и В, а также шкалы селективности при элюировании ГФК с рН 6, когда элюирующим ионом является двухзарядный фталат-ион, представлены на рис. 2, 3 соответственно.

Как видно из рис. 3, при переходе от сорбента А к сорбенту Б, а затем к В наблюдается заметное увеличение селективности, рост относительного удерживания для большинства анионов, особенно для сильно удерживаемых поляризуемых Γ^- и SCN^- и ClO_4^- . Кроме того, при переходе от сорбента Б к В наблюдается изменение порядка элюирования анионов для пар

бромат/формиат, бромид/нитрит и перхлорат/роданид. При этом сорбент А позволяет проводить разделение лишь четырех анионов, сорбент Б – шести, а сорбент В – десяти.

Сорбент В, модифицированный ПЭИ, также демонстрирует наибольшую эффективность по всем анионам (до 60 000 тт/м по иодид-, роданид- и перхлорат-ионам) (табл. 2). Дополнительным преимуществом использования сорбента В является высокая экспрессность анализа – разделение смеси 10 анионов занимает лишь 18 мин.

На рис. 4 представлены зависимости времени удерживания анионов на сорбенте В от рН элюента (ГФК) в диапазоне 4,3–6,6. Как видно из рис. 4, для всех анионов, за исключением слабоудерживаемого ацетата, с увеличением кислотности подвижной фазы наблюдается увеличение времени удерживания, что обусловлено изменением элюирующей силы подвижной фазы за счет изменения соотношения гидрофталат- и фталат-ионов в растворе. При рН $> 5,5$ в растворе доминируют двухзарядные ионы фталата, а в диапазоне от 3,0 до 5,5 – однозарядные ионы гидрофталата. Кроме того, повышение кислотности элюента приводит к повышению емкости сорбента за счет увеличения числа ионообменных центров в результате протонирования первичных, вторичных и третичных групп в структуре полиэтиленимина. Наиболее

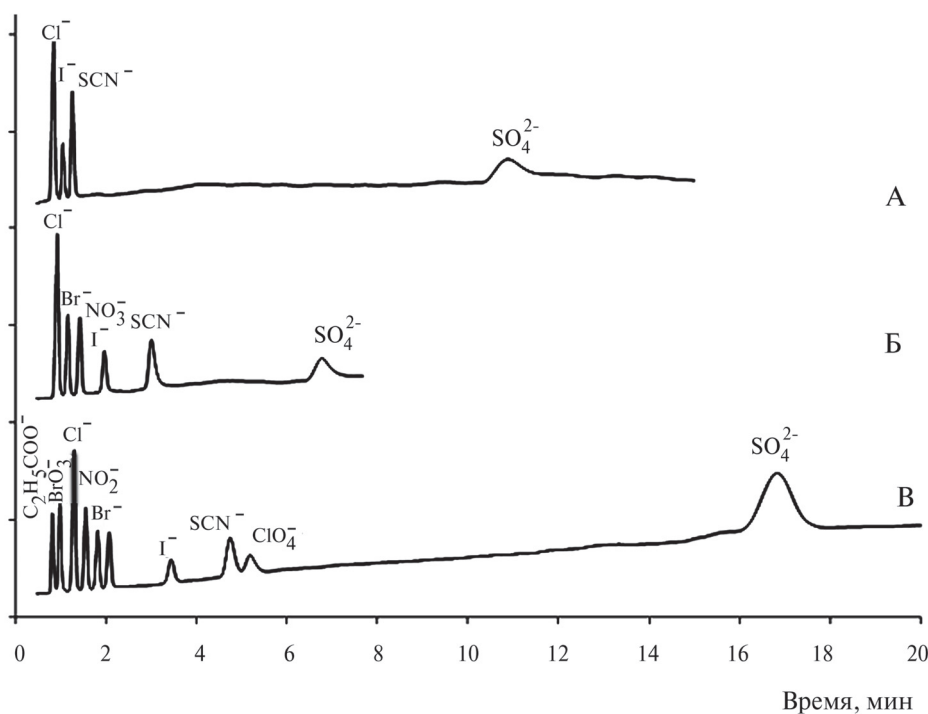


Рис. 2. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А, Б и В. Элюенты: А, Б – 2,5 мМ ГФК, В – 5 мМ ГФК (рН 6, $F = 1,5$ мл/мин)

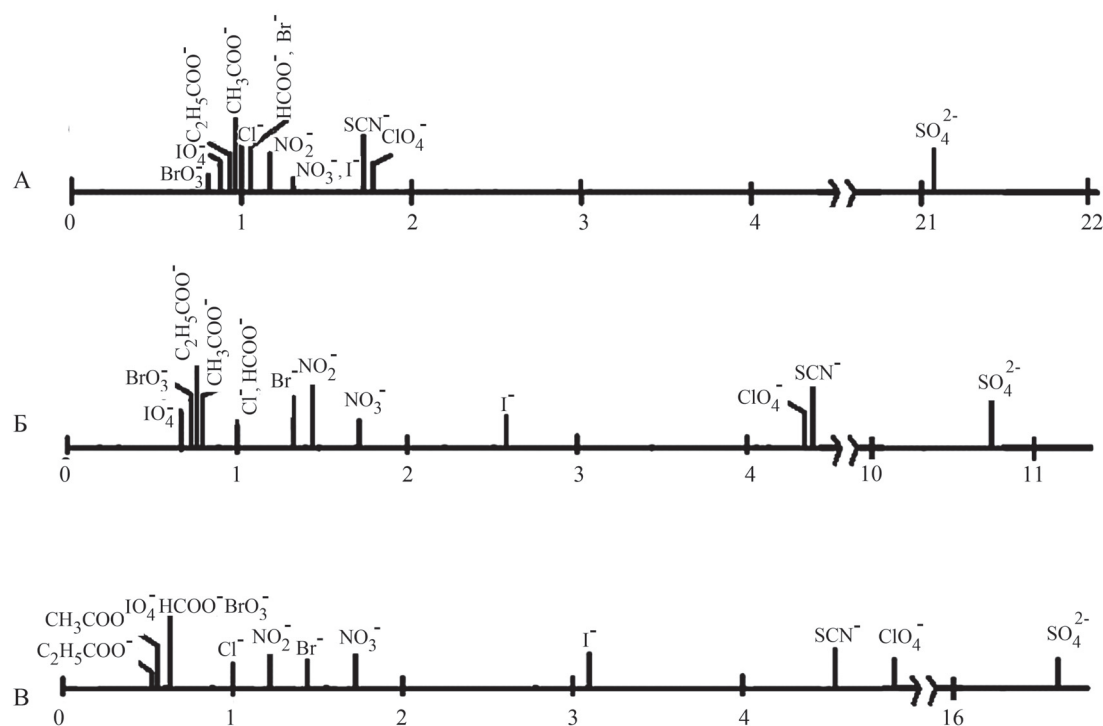


Рис. 3. Шкалы селективности относительно хлорид-иона для колонок с сорбентами А, Б и В. Элюенты: А, Б – 2,5 мМ ГФК, В – 5 мМ ГФК (рН 6, F = 1,5 мл/мин)

Таблица 2

Факторы удерживания и эффективности анионов на колонках с сорбентами А, Б и В при рН 6

Анион	Сорбент А		Сорбент Б		Сорбент В	
	элюент 2,5 мМ ГФК		элюент 2,5 мМ ГФК		элюент 5 мМ ГФК	
	<i>k'</i>	<i>N</i> , тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , тт/м
C ₂ H ₅ COO ⁻	1,7	23000	1,8	25000	2,1	29000
CH ₃ COO ⁻	1,8	20000	1,9	22000	2,2	30000
IO ₄ ⁻	1,6	20000	1,4	21000	2,7	31000
HCOO ⁻	1,8	24000	2,1	21000	2,7	35000
BrO ₃ ⁻	1,5	27000	1,8	32000	3,0	43000
Cl	1,8	16000	2,2	17000	3,9	32000
Br ⁻	1,9	26000	2,9	33000	5,8	54000
NO ₂ ⁻	2,1	19000	3,0	24000	4,9	42000
NO ₃ ⁻	2,4	26000	3,8	34000	6,8	54000
I ⁻	2,4	33000	5,7	45000	12,2	61000
SCN ⁻	3,2	34000	9,5	43000	17,6	60000
ClO ₄ ⁻	3,0	33000	9,5	40000	19,1	62000
SO ₄ ²⁻	37,4	35000	23,6	35000	65,0	38000

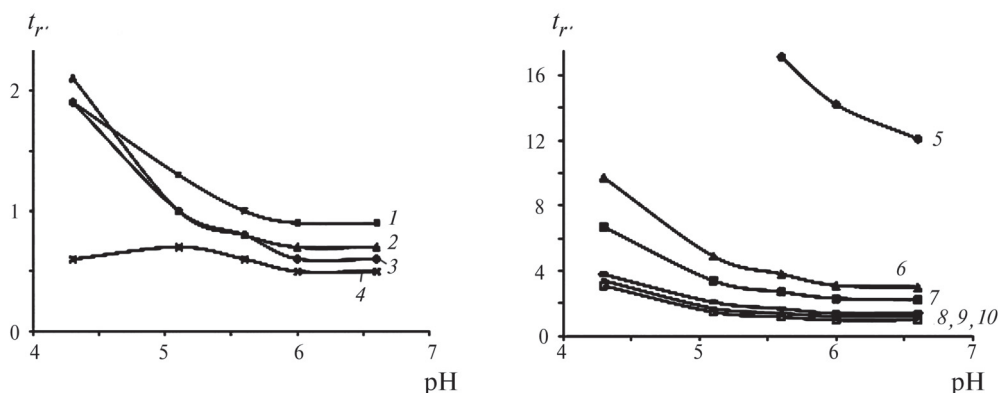


Рис. 4. Зависимости исправленного времени удерживания анионов от рН на сорбенте В: CH_3COO^- , HCOO^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , NO_2^- , Br^- , SO_4^{2-} . Элюент – 5 мМ ГФК ($F = 1,5$ мл/мин)

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 $\text{pH} < 5$ наблюдается уменьшение времени удерживания, что может быть связано с его протонированием в кислой среде [13]. Аналогичные закономерности получены для модифицированного полимерным амином силикагеля, описанного в работе [9].

Шкалы селективности и хроматограммы смесей неорганических анионов на сорбентах А, Б и В при элюировании ГФК с рН 4, когда элюирующим ионом является однозарядный гидрофталат-ион, представлены на рис. 5, 6 соответственно. Из рис. 5 видно, что тенденция к увеличению селективности и эффективности при переходе от исходного аминированного силикагеля к конечному сорбенту с ковалентно-привитым полиэтиленимином сохраняется, и сорбент В позволяет проводить разделение одиннадцати анионов за 18 мин. В этом случае по сравнению с вариантом использования ГФК (рН 6) существенно улучшается разрешение пар бромат/формиат и пропионат/ацетат. Однако, как и следовало ожидать, в данных условиях невозможно элюировать сульфат-ион за приемлемое время, а его пик сильно размыт.

Значения эффективности, полученные при рН 4 и рН 6 сопоставимы. Как видно из табл. 3, значения эффективности сорбентов А и Б близки и не превышают 44 000 тт/м, а наибольшую эффективность по всем анионам демонстрирует сорбент, модифицированный ПЭИ (59 000 тт/м для нитрата и 62 000 тт/м для иодид-иона).

На основании наблюдаемого изменения селективности при переходе от сорбента А к сорбенту В, а также учитывая значительный рост эффективности в

этом ряду, можно сделать вывод о том, что структура ионообменного слоя в ходе синтеза меняется, т.е. модифицирование по предложенной схеме проходит успешно и полиэтиленимин закрепляется на поверхности силикагелевой матрицы.

Изучение механизма удерживания. Для изучения механизма удерживания анионов на синтезированном сорбенте В были построены зависимости логарифма факторов удерживания некоторых анионов от логарифма концентрации элюента. Для этого в качестве подвижных фаз использовали ГФК (рН 6) в диапазоне концентраций 2–5 мМ и толуолсульфоновую кислоту с диапазоном концентраций 4–10 мМ. В табл. 4 приведены значения тангенсов углов наклона прямых и коэффициенты корреляции линейной зависимости $\lg c - \lg k'$ для нескольких анионов, полученные на сорбенте В в данных условиях.

Как видно из табл. 4, полученные значения тангенса угла 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 ситуация наблюдается в случае использования толуолсульфоновой кислоты, где значения тангенса для однозарядных анионов близки к 1,0. Это позволяет сделать вывод о том, что ионный обмен является преобладающим механизмом удерживания анионов на сорбенте, модифицированном ПЭИ [14], а силанольные группы на поверхности матрицы и гидрофобные фрагменты полиэтиленимины не оказывают заметного влияния на удерживание, что является, вероятно, результатом пространственного удаления ионообменного слоя.

Изучение стабильности анионообменника. Одной из главных целей перехода от традиционного

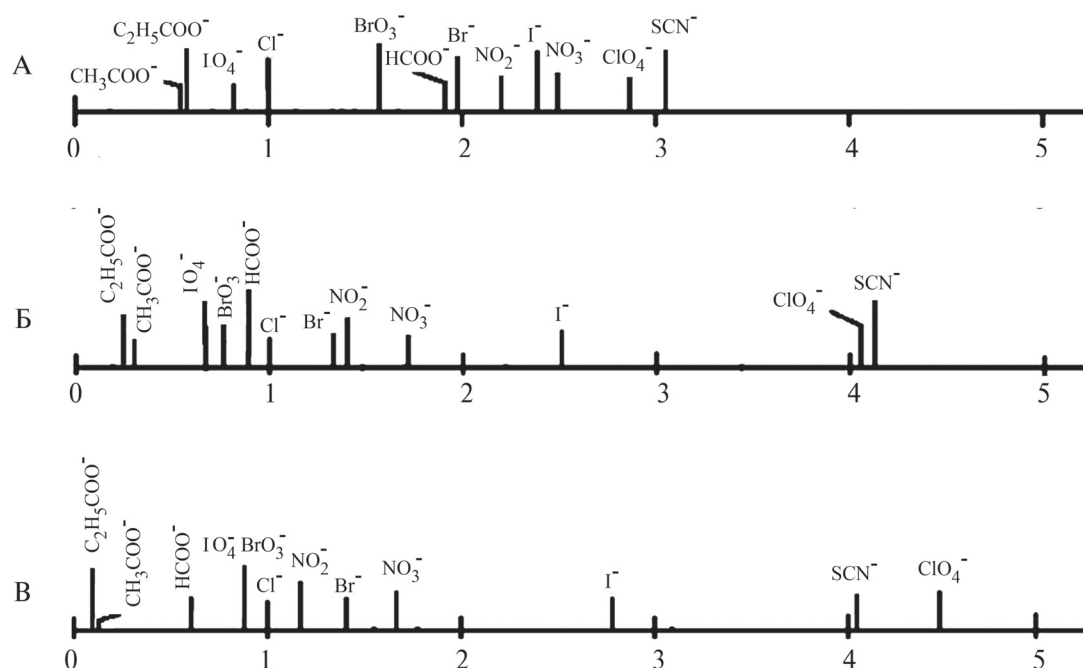


Рис. 5. Шкалы селективности относительно хлорида для колонок с сорбентами А, Б и В. Элюенты: А, Б – 2,5 мМ ГФК, В – 5мМ ГФК (рН 4, $F = 1,5$ мл/мин)

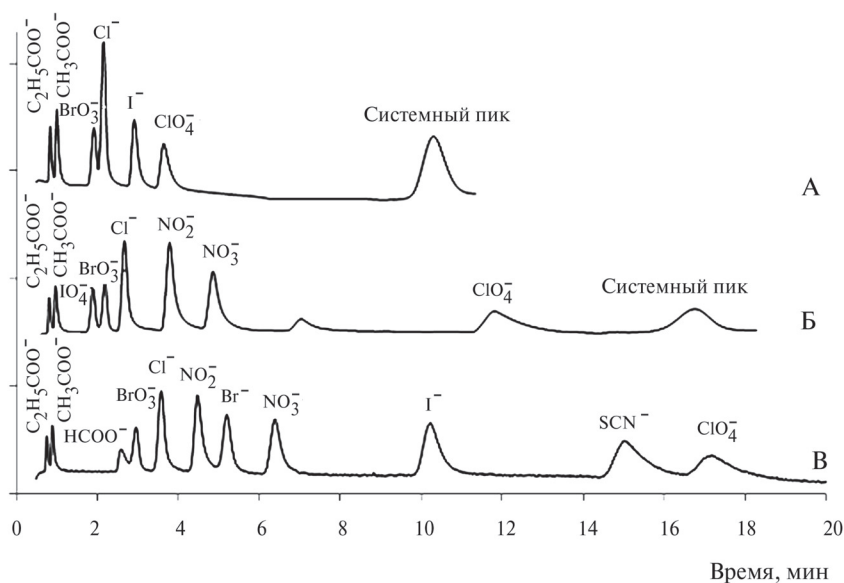


Рис. 6. Хроматограммы смесей анионов на сорбентах А, Б и В. Элюенты: А, Б – 2,5 мМ ГФК, В – 5мМ ГФК (рН 4, $F = 1,5$ мл/мин)

электростатического к ковалентному закреплению полимеров на поверхности силикагеля являлось решение проблемы низкой стабильности ПЭ сор-

бентов. Поскольку прочность ковалентной связи существенно выше, чем электростатическая, предполагалось, что такой подход позволит избежать

Таблица 3

Факторы удерживания и эффективности анионов на колонках с сорбентами А, Б и В при pH 4

Анион	Сорбент А		Сорбент Б		Сорбент В	
	элюент 2,5 мМ ГФК		элюент 2,5 мМ ГФК		элюент 2,5 мМ ГФК	
	k'	N , тт/м	k'	N , тт/м	k'	N , тт/м
$C_2H_5COO^-$	2,1	17000	2,2	20000	2,2	22000
CH_3COO^-	2,6	17000	2,7	20000	2,8	22000
IO_4^-	7,3	29000	6,2	17000	11,1	43000
$HCOO^-$	7,7	26000	8,5	30000	9,4	35000
BrO_3^-	6,6	34000	7,2	32000	11,1	49000
Cl	7,6	20000	9,1	19000	13,6	33000
Br^-	7,9	34000	11,9	39000	19,5	57000
NO_2^-	9,0	33000	12,6	36000	16,5	53000
NO_3^-	10,3	38000	16,0	44000	23,6	59000
Γ^-	9,6	37000	22,8	39000	38,5	62000
SCN^-	12,3	29000	36,9	21000	55,0	50000
ClO_4^-	11,6	30000	37,3	23000	61,4	55000

Таблица 4

Значения $tg \alpha$ и коэффициенты корреляции при разделении на сорбенте В ($F = 1,5$ мл/мин)

Анион	ГФК (pH 6)		Толуолсульфоновая кислота (pH 6)	
	$tg \alpha$	R^2	$tg \alpha$	R^2
$C_2H_5COO^-$	0,50	0,9942	–	–
$HCOO^-$	0,52	0,9974	0,92	0,9996
BrO_3^-	0,51	0,9991	–	–
Cl	0,52	0,9994	0,92	0,9997
Br^-	0,50	0,9992	–	–
NO_2^-	0,52	0,9986	0,91	0,9995
NO_3^-	0,51	0,9981	0,91	0,9987
Γ^-	0,48	0,9986	–	–
SCN^-	0,49	0,9971	–	–
ClO_4^-	0,50	0,9953	–	–
SO_4^{2-}	1,12	0,9867	–	–

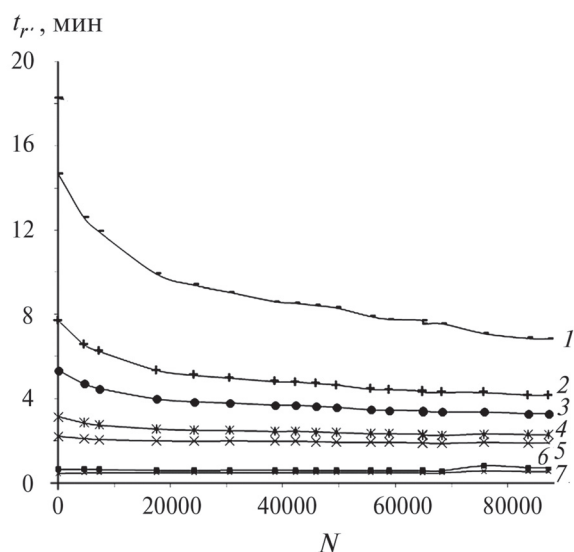


Рис. 7. Зависимость времени удерживания анионов от объема пропущенной через колонку подвижной фазы: 1 – Г, 2 – NO₃⁻, 3 – Br⁻, 4 – Cl⁻, 5 – BrO₃⁻, 6 – CH₃COO⁻, 7 – C₂H₅COO⁻; N – отношение объема пропущенного элюента к объему колонки. Элюент: 5 мМ ГФК (рН 4, F = 1,5 мл/мин)

смыывания полимера с поверхности, а также зафиксировать его конформацию, что обеспечит постоянство ионообменной емкости и, таким образом, повышение стабильности по сравнению с ПЭ сорбентами.

На рис. 7 представлена зависимость времени удерживания для ряда анионов от объема пропущенной подвижной фазы (ГФК с рН 4), выраженно-го в объемах колонок. Через колонку было пропущено около 60 л подвижной фазы, что соответствует 90 000 объемов колонок и 660 ч непрерывной работы. При этом небольшое падение времени удерживания наблюдалось при пропускании объема элюента, соответствующего первым 12 000 объемов колонок. Пред-

положительно, это связано с тем, что в процессе модифицирования сорбента полимером ПЭИ взаимодействует не только с эпоксидным кольцом ДГЛЭФ с образованием химической связи, но его избыток также сорбируется на поверхности самого силикагеля за счет взаимодействий с силанольными группами [15]. В процессе пропускания подвижной фазы такой сорбируемый полимер постепенно смывается, в результате чего происходит снижение ионообменной емкости и, как следствие, времени удерживания. При дальнейшей эксплуатации не наблюдалось серьезного изменения как времени удерживания, так и обратного давления в колонке.

Таким образом, поставленная задача по повышению стабильности анионообменников, модифицированных полимерами, в данной работе решена путем перехода от традиционного электростатического к ковалентному закреплению аминополимера (ПЭИ) на поверхности силикагеля. Использование 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира в качестве спейсера для закрепления полимеров обеспечивает пространственное удаление полимерного анионообменного слоя от активной поверхности силикагеля, что исключает ее влияние на удерживание анионов, а образование химических связей между полимером, спейсером и матрицей позволяет зафиксировать конформацию полимера и избежать снижения ионообменной емкости в процессе эксплуатации. Кроме того, использование аминополимеров для образования анионообменного слоя позволяет получать сорбенты с высокой эффективностью и селективностью, значительно превосходящие модифицированные мономерными аминами традиционные анионообменники, а также электролитные сорбенты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пирогов А.В. // ЖАХ 2000. **55**. № 12. С. 1285.
2. Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. **361**. P. 288.
3. Pirogov A.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 1999. **850**. P. 53.
4. Крохин О.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2002. **57**. № 10. С. 1087.
5. Пирогов А.В., Свицкова Н.В., Кузина О.В., Крохин О.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 236.
6. Krokhin O.V., Smolenkov A.D., Svintsova N.V., Obrezkov O.N., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 1995. **706**. № 1–2. P. 93.
7. Иванайнен Е.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50**. С. 245.
8. Пирогов А.В., Дьячков И.А., Шпигун О.А. // Физикохимия поверхностей. 2011. **47**. № 6. С. 594.
9. Domazetis G. // Chromatographia 18. 1984. **7**. P. 383.
10. Buszewski B., Jackowska M., Bocian S., Kosobuck P., Gawdzik B. // Sep. Sci. 2011. **34**. P. 601.
11. Jackowska M., Bocian S., Gawdzik B., Grochowicz M., Buszewski B. // Materials Chem. Phys. 2011. **130**. P. 644.
12. Jackowska M., Bocian S., Buszewski B. // Analyst. 2012. **137**. P. 4610.
13. Lin C., Yang Y., Yang M. // J. Chromatogr. 1990. **515**. P. 49.
14. Родин И.А., Смоленков А.Д., Шнак А.В., Шпигун О.А. // ЖФХ. 2007. **81**. № 3. С. 466.
15. Chicz R. M., Shi Z., Regier F. E. // J. Chromatogr. 1986. **359**. P. 121.

Поступила в редакцию 16.06.14

NOVEL ANION EXCHANGER FOR ION CHROMATOGRAPHY BASED ON COVALENTLY MODIFIED AMINATED SILICA

A.A. Loshin, A.V. Zatirakha, A.D. Smolenkov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

Novel method of synthesis of the anion exchangers for ion chromatography providing the covalent attachment and spatial moving of the ion exchange layer away from the silica surface is proposed. New approach includes the following steps: alkylation of aminated silica with 1,4-butanediol diglycidyl ether and following amination with polyethyleneimine. The obtained anion exchanger allows the simultaneous separation of 11 anions ($C_2H_5COO^-$, CH_3COO^- , $HCOO^-$, BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , Γ^- , SCN^- , ClO_4^-) in 18 minutes and demonstrates good efficiency (up to 62 000 theoretical plates per meter for Γ^-) in the single column ion chromatography mode with indirect UV-detection using potassium hydrogen phthalate as an eluent.

Key words: anion exchangers, ion chromatography, silica, covalent modification, polyethyleneimine, determination of anions.

Сведения об авторах: *Лошин Алексей Алексеевич* – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (zeloyna@mail.ru); *Затираха Александра Валерьевна* – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (a-zatirakha@yandex.ru); *Смоленков Александр Дмитриевич* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (smolenkov@analyt.chem.msu.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (shpigun@analyt.chem.msu.ru).