

УДК 543.544

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

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

Для повышения эффективности анионообменников на основе сополимера стирола и дивинилбензола предложен новый метод ковалентного закрепления четвертичных аммониевых функциональных групп разной гидрофильности с использованием 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира для их пространственного удаления от матрицы. Синтез включает ацилирование матрицы уксусным ангидридом, восстановительное аминирование, алкилирование аминированной фазы 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и аминирование триметиламином и диметилэтанол амином по концевому оксирановому кольцу. Использование диметиламина или метиламина гидрохлорида для восстановительного аминирования позволяет получать соответственно линейную или разветвленную структуру ионообменного слоя. Полученные анионообменники позволяют одновременно определять 7 неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) при работе в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности, при этом наибольшую эффективность демонстрирует анионообменник с разветвленной структурой и гидрофильной функциональной группой (31 000 и 35 000 тг/м по Br^- и NO_2^- соответственно).

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

Актуальная задача современной ионной хроматографии – высокоэффективное и селективное определение неорганических анионов, в связи с чем разработка новых анионообменных сорбентов представляется одним из наиболее важных и перспективных направлений. При использовании анионообменников на основе сополимера стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) вклад в удерживание анионов могут вносить взаимодействия не только ионообменные, но и неионообменные, в частности гидрофобные, π - π - и анион- π -взаимодействия [1–3], что является причиной аномального удерживания поляризуемых анионов, таких как нитрат, бромид и нитрит, а также низкой эффективности колонок [4]. Известны следующие подходы для снижения взаимодействия анионов с матрицей и повышения эффективности анионообменников, применяемые на этапе синтеза ионообменников: пространственное удаление функциональных групп (ФГ) от матрицы и повышение гидрофильности сорбента путем введения гидрофильных фрагментов в структуру ионообменного слоя и ФГ.

С этой точки зрения перспективным для получения высокоэффективных сорбентов представляется использование диэпоксисоединений – диглицидиловых эфиров, обладающих высокой реакционной

способностью в реакциях с аминами. Применение таких соединений позволяет сочетать гидрофилизацию и пространственное удаление функциональной группы, поскольку эфиры могут выступать в роли гидрофильных спейсеров для ковалентного закрепления ФГ, а также позволяют создавать разветвленную структуру ионообменного слоя, содержащую гидрофильные гидроксигруппы и экранирующую ароматическую основу сорбента [5–8]. При этом выбор третичного амина для раскрытия оксиранового цикла определяет строение концевой четвертичной аммониевой ФГ. Таким образом, возможно варьирование структуры всего ионообменного слоя и, следовательно, управление эффективностью и селективностью получаемых сорбентов за счет выбора способа закрепления ФГ к матрице и строения амина.

В последнее время диглицидиловые эфиры широко используются для создания гиперразветвленного гидрофильного анионообменного слоя для повышения селективности анионообменников. Возможны следующие способы закрепления подобных слоев на поверхности матрицы – электростатическое и ковалентное. Первый вариант представлен в работе [6], где авторы использовали метиламин и 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир

для создания поликатиона и электростатически закрепляли его на поверхности отрицательно заряженного сульфированного полимера на основе этилвинилбензола и дивинилбензола. Далее на поликатион, содержащий в структуре заместители с концевыми эпоксидными кольцами, наращивали несколько анионообменных слоев, чередуя реакции аминирования и алкилирования. Было показано, что с увеличением числа циклов диэпоксид – метиламин увеличивается емкость сорбента, при этом повышается селективность к однозарядным анионам и снижается вклад гидрофобных взаимодействий в их удерживание.

Ковалентное закрепление гиперразветвленного анионообменного слоя возможно при наличии на поверхности сорбента электронодонорных групп. Этот подход легко реализуется на силикагеле, для которого известны простые способы ковалентного закрепления эпоксидных колец или аминогрупп на поверхности, пригодных для дальнейшего наращивания ионообменного слоя. Например, авторы работ [9, 10] использовали 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир и первичные амины (анилин и метиламин) для последовательного наращивания слоев на силикагеле, предварительно обработанном аминопропилтриоксисиланом. В работе [5] метиламин и 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир использовали для ковалентного закрепления гиперразветвленного анионообменного слоя на поверхности полимера на основе 1,4-ди(2-гирокси-3-метакрилоксипропокси) фенола, в результате были получены сорбенты, содержащие 3, 5, 7 и 11 слоев с четвертичными аммониевыми группами. Как и в случае электростатического закрепления, при ковалентном модифицировании наблюдается улучшение селективности сорбента по мере увеличения количества слоев. Кроме того, данный способ синтеза позволяет влиять на селективность анионообменника, варьируя структуру эфира или амина [6, 9].

Стоит отметить, что в литературе не представлено примеров ковалентного закрепления подобных слоев, а также единичных ФГ с помощью диэпоксидов на ПС-ДВБ, однако данный способ представляется перспективным с точки зрения возможности повышения эффективности и управления селективностью разделения.

Цель данной работы – получение новых ковалентно привитых анионообменников с использованием 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира для пространственного удаления ФГ, образованных аминами разной гидрофильности, а также изучение

их хроматографических свойств в изократическом и градиентном режимах ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности при использовании гидроксидного элюента.

Экспериментальная часть

Приборы и материалы. Эксперименты проводили на ионном хроматографе «Dionex ICS 3000» («Thermo Scientific», США) с использованием гидроксидного элюента при скорости потока элюента 0,5 мл/мин. Сбор и обработку хроматографических данных проводили с помощью программного обеспечения «Chromeleon 6.8» («Thermo Scientific», США).

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

Для модифицирования матрицы применяли следующие реактивы: AlCl_3 «ч.д.а.» («Aldrich», США), $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ («Aldrich», США), CS_2 (99,9%) («AcrosOrganics», Бельгия), NaBH_3CN («Aldrich», США), $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ («Aldrich», США), $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (99%) («Aldrich», США), EtOH «ч.д.а.» («Лабтех», Россия), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир ($\geq 95\%$) («Aldrich», США), NaOH «х.ч.» («Химмед», Россия), HCl «х.ч.» («Химмед», Россия), $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (45%-й раствор) (ТМА) («Aldrich», США), диметилэтанолламин (99,5%) (ДМЭА) («Aldrich», США).

Для приготовления растворов определяемых компонентов использовали следующие реактивы: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_2 , Na_2HPO_4 , KBr , KNO_3 , NH_4Cl все «ч.д.а.», NaF «х.ч.» (все «Химмед» и «Лабтех», Россия). Исходные 10 мМ растворы солей готовили растворением их точных навесок. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных.

Результаты и их обсуждение

Синтез анионообменников. Для ковалентного закрепления ФГ с помощью 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира на поверхности полимерной матрицы необходимо предварительное введение в ее структуру электронодонорных заместителей, в частности аминогрупп, которые легко реагируют с эпоксидами даже при комнатной температуре. В литературе описано много способов [11–14], по-

звляющих вводить аминогруппы в структуру ПС-ДВБ, однако оптимальным вариантом оказалась схема, представленная в работах [15–18], включающая ацилирование матрицы уксусным ангидридом с последующим восстановительным аминированием. Данный способ позволяет избежать протекания побочных реакций, а также в зависимости от используемого амина (метил- или диметиламин) дает возможность получения как вторичных, так и третичных аминогрупп, пригодных для дальнейшего модифицирования. Таким образом, выбирая реагент для восстановительного аминирования, можно получать ионообменные слои разной структуры и гидрофильности. После алкилирования аминогрупп диглицидиловым эфиром возможно использование различных третичных аминов для раскрытия концевое оксиранового кольца, что позволяет повышать гидрофильность сорбента. В данной работе для восстановительного аминирования использовали гидрохлорид диметиламина и гидрохлорид метиламина, который позволяет получать более разветвленную структуру ионообменного слоя, а для изучения влияния гидрофильности ФГ на хроматографические свойства были выбраны триметиламин и диметилэтанолламин.

Схема синтеза и наиболее вероятная структура полученных анионообменников приведены на рис. 1, а в табл. 1 представлены условия проведения реакций, подобранные с целью получения ионообменной емкости в диапазоне 0,02–0,08 ммоль/г, позволяющей работать в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности. Для определения емкости использовали методику, представленную в работе [15].

Изучение хроматографических свойств анионообменников. Хроматографические свойства всех синтезированных анионообменников изучали в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности при элюировании растворами КОН. Для полученных анионообменников подбирали условия экспрессного и селективного разделения смеси семи неорганических анионов: фторида, хлорида, нитрита, бромид, нитрата, фосфата и сульфата.

Первоначально с использованием гидрохлорида диметиламина для восстановительного аминирования были синтезированы анионообменники А1 и А2, имеющие неразветвленную структуру ионообменного слоя с триметиламмониевой и диметилэтанолламмониевой ФГ соответственно. Данные сорбенты имеют два ионообменных центра в

структуре ионообменного слоя (рис. 1). Поскольку емкости полученных сорбентов близки, для сравнения хроматографических свойств, в частности селективности, оба сорбента были протестированы в одинаковых условиях при использовании элюента 5 мМ КОН (рис. 2).

Ряд удерживания анионов для данных анионообменников соответствует традиционному для ионной хроматографии, где однозарядные анионы элюируются перед двухзарядными, однако с ростом гидрофильности ФГ при переходе к сорбенту А2 наблюдается некоторое уменьшение относительного удерживания поляризуемых анионов, наиболее заметное для нитрат- и бромид-ионов. Также стоит отметить, что на сорбенте с гидрофильной группой ДМЭА сульфат удерживается значительно хуже, чем на сорбенте с гидрофобной группой ТМА. Это связано с возрастанием степени гидратации ФГ при увеличении ее гидрофильности и, как следствие, с увеличением сродства гидратированных ионов элюента к ней, что приводит к возрастанию элюирующей силы гидроксид-иона при переходе от сорбента А1 к сорбенту А2 [19].

Снижение неионообменных, в частности гидрофобных, взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей, а также увеличение элюирующей силы гидроксид-иона с ростом гидрофильности ФГ обеспечивает большую экспрессность разделения, даже несмотря на большую емкость сорбента А2 по сравнению с сорбентом А1. Так, при использовании в качестве элюента 5 мМ КОН на сорбенте А1 с гидрофобной ФГ для разделения смеси пяти однозарядных неорганических ионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид и нитрат) требуется не менее 50 мин, при этом наблюдается значительное размывание пиков поляризуемых бромид- и нитрат-ионов (рис. 3, а). На сорбенте А2 в тех же условиях данную смесь можно разделить менее чем за 35 мин (рис. 3, б). Однако для сорбента А2 также характерна довольно низкая эффективность по поляризуемым анионам (табл. 2), но при этом симметрия пиков все же улучшается по сравнению с сорбентом А1 (табл. 3), что может быть связано с уменьшением вклада гидрофобных взаимодействий при увеличении гидрофильности ФГ.

Как видно из табл. 2, наилучшие значения эффективности по поляризуемым нитрит- и бромид-ионам на сорбенте А2 с более гидрофильной ФГ составляют лишь 12 000 и 9 000 тт/м соответственно, что значительно ниже эффективности современных коммерческих анионообменных сорбентов. Такая

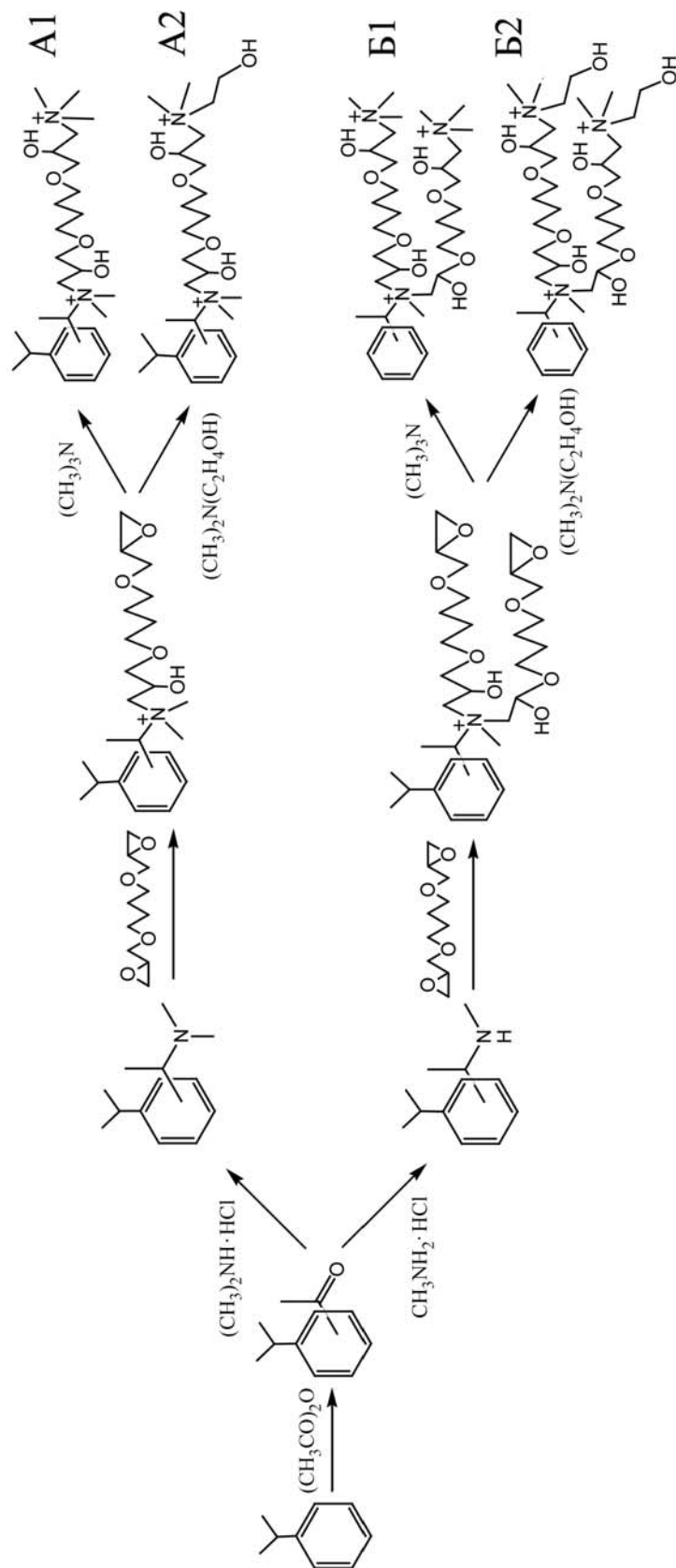


Рис. 1. Схема синтеза анионообменников

Таблица 1

Условия синтеза и ионообменные емкости полученных сорбентов

Сорбент	Ацилирование уксусным ангидридом	Восстановительное аминирование гидрохлоридом диметиламина	Восстановительное аминирование гидрохлоридом метиламина	Алкилирование 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром	Аминирование ТМА	Аминирование ДМЭА	Емкость, ммоль/г**
A1		0,006* 50°C, 16 ч	–	0,012* 50°C 3 ч	0,012* 50°C 3 ч	–	0,054 ± 0,005
A2		0,006* 50°C 16 ч	–	0,012* 50°C 1 ч	0,012* 50°C 3 ч	–	0,067 ± 0,007
B1	0,01* 42°C 5 ч	–	0,012* 50°C 16 ч	0,012* 50°C 3 ч	–	0,012* 50°C 3 ч	0,019 ± 0,002
B2		–	0,012* 50°C 16 ч	0,012* 50°C 1 ч	–	0,012* 50°C 3 ч	0,036 ± 0,004

*Количество реагента (моль) на 1 г матрицы.

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

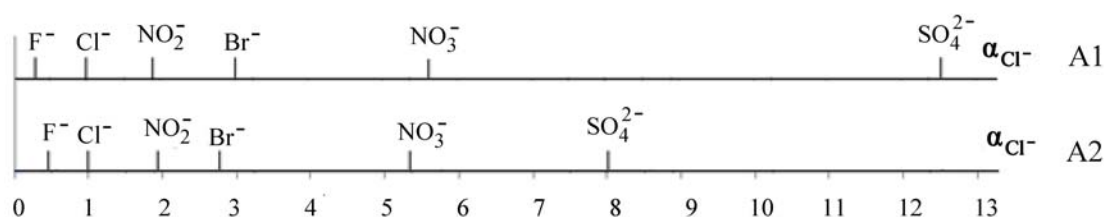
Рис. 2. Шкалы селективности для сорбентов А1 и А2, элюент 5 мМ КОН, $F = 0,5$ мл/мин

Таблица 2

Факторы удерживания и эффективность колонки по неорганическим анионам для сорбентов А1, А2, Б1 и Б2 при использовании 5 мМ КОН в качестве элюента

Сорбент \ Анион	А1		А2		Б1		Б2	
	k'	$N \cdot 10^{-3}$, тт/м	k'	$N \cdot 10^{-3}$, тт/м	k'	$N \cdot 10^{-3}$, тт/м	k'	$N \cdot 10^{-3}$, тт/м
F ⁻	2,2	29,0	1,7	33,0	1,2	29,0	1,0	35,0
Cl ⁻	6,6	20,0	4,8	23,0	2,4	21,0	1,8	40,0
NO ₂ ⁻	12,7	11,0	8,9	12,0	4,0	14,0	2,7	35,0
Br ⁻	19,6	8,0	13,6	9,0	5,4	18,0	3,3	31,0
NO ₃ ⁻	37,7	7,0	25,3	8,0	9,5	10,0	4,8	19,0
SO ₄ ²⁻	83,2	20,0	38,3	15,0	13,1	17,0	9,0	15,0

низкая эффективность может быть связана с недостаточным экранированием полимерной матрицы и, как следствие, с ее значительным влиянием на удерживание анионов.

В целях большего экранирования поверхности матрицы были получены сорбенты Б1 и Б2 с разветвленной структурой ионообменного слоя, для которых на стадии восстановительного аминирования был использован гидрохлорид метиламина, а для аминирования – ТМА и ДМЭА соответственно.

Ряд удерживания анионов при использовании в качестве элюента 5 мМ КОН для данных ионообменников также соответствует традиционному для ионной хроматографии (рис. 4), и при увеличении гидрофильности ФГ наблюдается уменьшение относительного удерживания поляризуемых анионов за счет снижения неионообменных взаимодействий, а также сульфат-иона, что объясняется ростом элюирующей силы гидроксид-иона.

На сорбенте Б1 в изократическом режиме элюирования возможно разделение смеси шести анионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат) за 16 мин, а на сорбенте Б2 за это же время удается элюировать семь анионов, включая

трехзарядный фосфат (рис. 5). Сравнение хроматографических характеристик анионообменников Б1 и Б2 при использовании в качестве элюента 5 мМ КОН (табл. 2) показывает значительное возрастание эффективности по поляризуемым ионам при увеличении гидрофильности ФГ. Так, на сорбенте Б1 значения эффективности по поляризуемым

Таблица 3

Коэффициенты асимметрии для сорбентов А1, А2, Б1 и Б2 при использовании 5 мМ КОН в качестве элюента

Сорбент \ Анион	Сорбент			
	А1	А2	Б1	Б2
F ⁻	1,7	1,3	1,3	1,3
Cl ⁻	1,7	1,3	1,3	1,1
NO ₂ ⁻	2,1	1,6	1,4	1,1
Br ⁻	3,0	1,9	1,5	1,3
NO ₃ ⁻	2,9	1,9	1,3	2,0
SO ₄ ²⁻	1,3	1,2	1,3	1,8

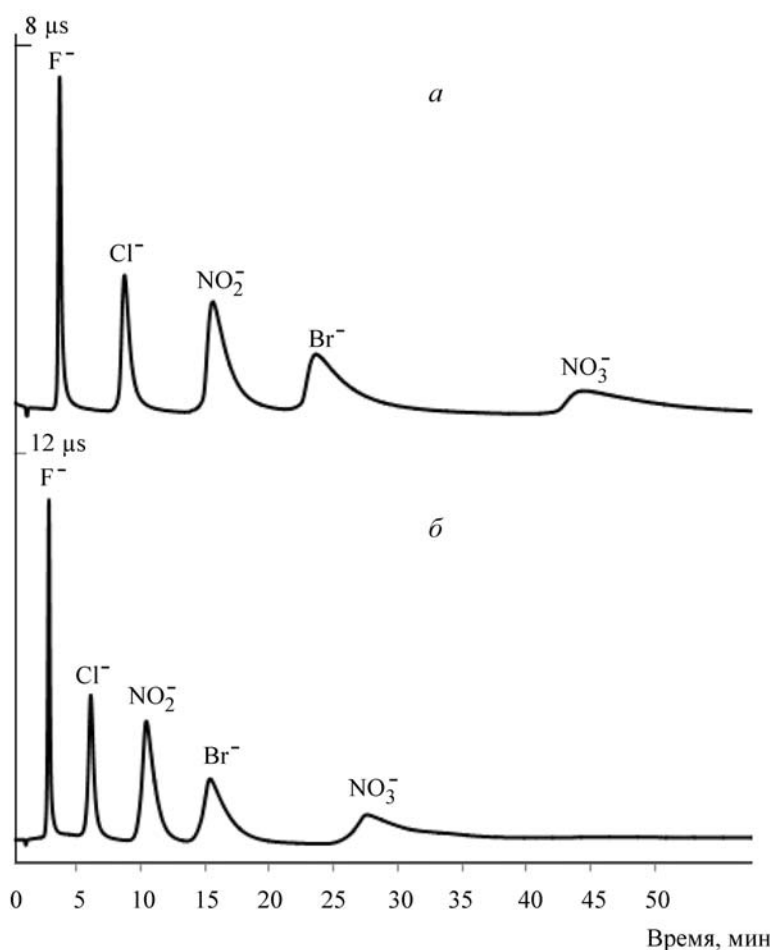


Рис. 3. Хроматограммы смеси неорганических анионов в изократическом режиме элюирования (элюент – 5 мМ КОН, $F = 0,5$ мл/мин): *a* – сорбент А1, *б* – сорбент А2

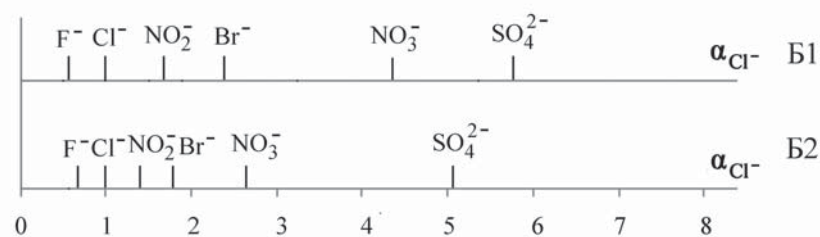


Рис. 4. Шкалы селективности для сорбентов Б1 и Б2 (элюент – 5 мМ КОН, $F = 0,5$ мл/мин)

нитрит- и бромид-ионам достигают лишь 14 000 и 18 000 тт/м, в то время как на сорбенте Б2 с более гидрофильной ФГ эти значения составляют 35 000 и 31 000 тт/м соответственно. Стоит также отметить значительный рост эффективности и улучшение симметрии пиков при переходе от сорбентов с линейной структурой (А1 и А2) к аналогичным сорбентам с разветвленной структурой (Б1 и Б2),

что связано с уменьшением неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей за счет экранирования ароматической основы сорбента разветвленной структурой ионообменного слоя.

Повышение экспрессности анализа и разделение смеси семи стандартных неорганических анионов на полученных анионообменниках возможно за

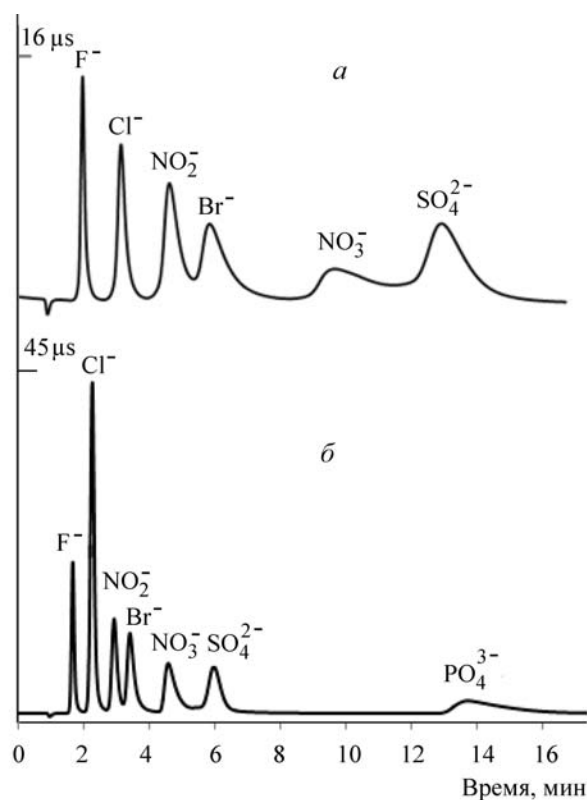


Рис. 5. Хроматограммы смесей неорганических анионов в изократическом режиме элюирования ($F = 0,5$ мл/мин): *a* – сорбент Б1 (элюент 7 мМ КОН), *б* – сорбент Б2 (элюент 10 мМ КОН)

счет перехода в градиентный режим элюирования. В градиентном режиме на сорбенте А2 возможно разделение смеси семи анионов за 18 мин, в то время как на сорбенте Б2 ту же смесь анионов можно разделить за 9 мин (рис. 6). Следует отметить, что на сорбенте А2 даже в этом случае наблюдается сильное размывание пиков по сравнению с сорбентом Б2.

Для оценки влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов на сорбентах Б1 и Б2 был изучен механизм удерживания анионов. В случае отсутствия побочных взаимодействий, т.е. при удерживании анионов только по ионообменному механизму, график зависимости « $\lg k' - \lg c$ » представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов [20]. Для установления преобладающего механизма удерживания анионов на анионообменниках Б1 и Б2 строили зависимости логарифма коэффициента емкости определяемых компонентов от логарифма концентрации элюента (рис. 7, 8). Диапазон концентраций элюента для сорбента Б1 составил от

11 до 17 мМ КОН, для Б2 – от 5 до 11 мМ КОН. В табл. 4 представлены уравнения, описывающие зависимость фактора удерживания анионов от концентрации элюентов, а также коэффициенты достоверности аппроксимации. Как видно из уравнений, для всех анионов на данных анионообменниках тангенс угла наклона прямой соответствует отношению их заряда к заряду элюирующего гидроксид-иона. Исключение составляет лишь наиболее поляризуемый нитрат-ион, для которого на сорбенте Б1 с гидрофобной триметиламмониевой ФГ тангенс не попадает в диапазон $1,0 \pm 0,1$. Этот факт свидетельствует о том, что механизм удерживания этого аниона не является полностью ионообменным, и взаимодействия с матрицей вносят определенный вклад в его удерживание. Тем не менее, как уже было отмечено, повышение гидрофильности анионообменника путем введения гидрофильных радикалов у атома азота наряду с пространственным удалением ФГ от ароматической основы сорбента способствует значительному снижению вклада неионообменных взаимодействий с матрицей в удерживание

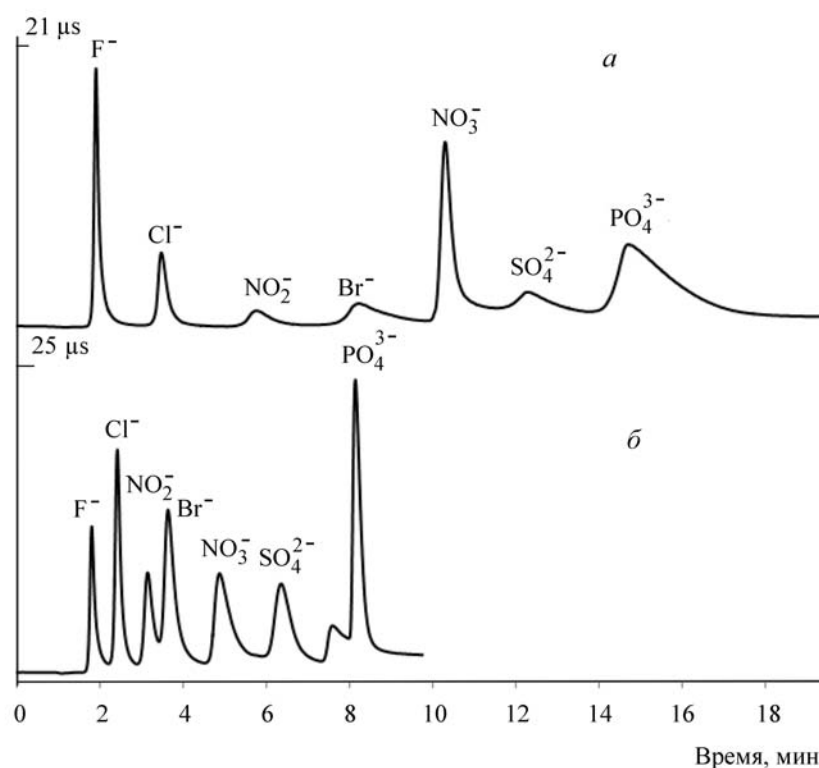


Рис. 6. Хроматограммы смесей неорганических анионов в градиентном режиме элюирования ($F = 0,5$ мл/мин): *a* – сорбент А2 (элюент 0 – 8,5 мин – 10 мМ КОН; 8,6 – 20 мин – 20 мМ КОН); *б* – сорбент Б2 (элюент 0 – 5,5 мин – 7 мМ КОН; 5,6 – 10 мин – 20 мМ КОН)

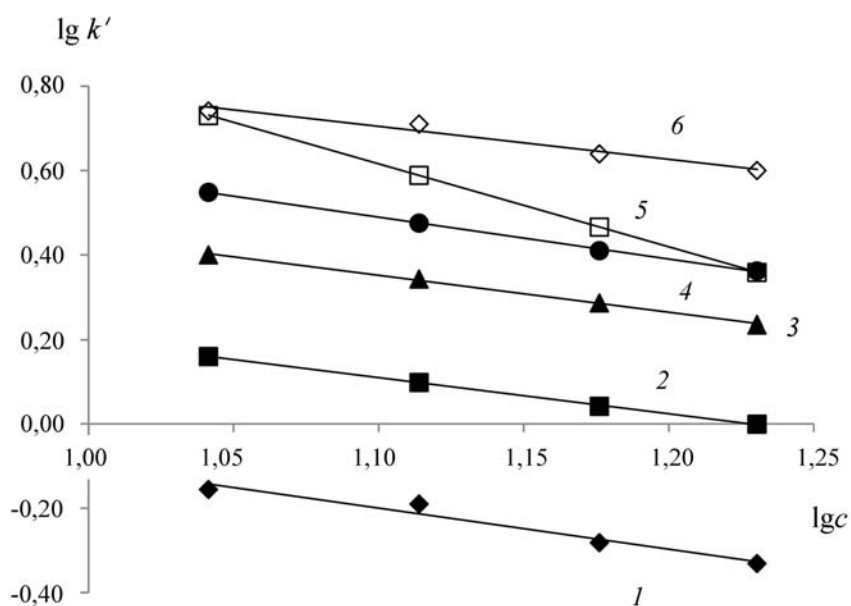


Рис. 7. Зависимости логарифма коэффициентов емкости определяемых анионов (1 – F^- , 2 – Cl^- , 3 – NO_2^- , 4 – Br^- , 5 – SO_4^{2-} , 6 – NO_3^-) от логарифма концентрации элюента (КОН) для анионообменника Б1

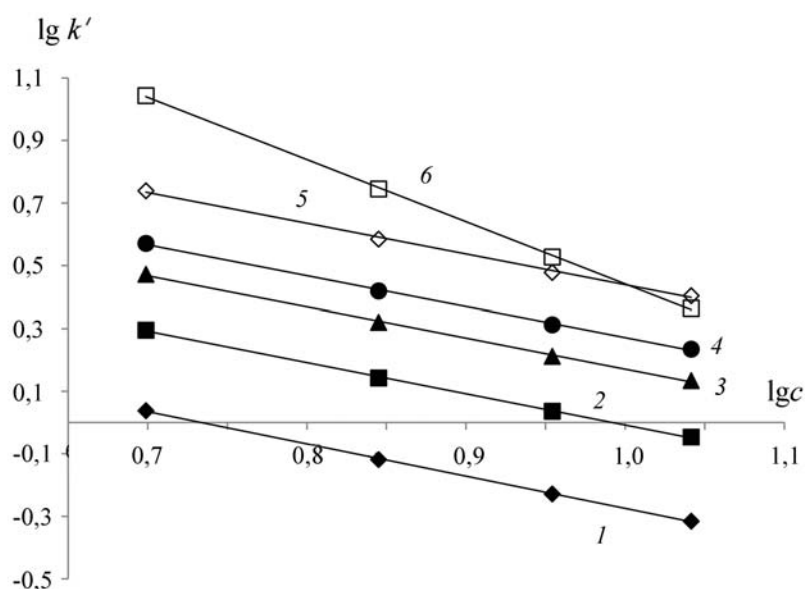


Рис. 8. Зависимости логарифма коэффициентов емкости определяемых анионов (1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₂⁻, 4 – Br⁻, 5 – NO₃⁻, 6 – SO₄²⁻) от логарифма концентрации элюента (КОН) для анионообменника Б2

Т а б л и ц а 4

Уравнения прямых и коэффициенты достоверности аппроксимации зависимостей « $\lg k' - \lg c$ » для сорбентов Б1 и Б2 ($y - \lg k'$, $x - \lg c$)

Анион	Сорбент Б1		Сорбент Б2	
	уравнение	R^2	уравнение	R^2
F ⁻	$y = -0,9755x + 0,8732$	0,9598	$y = -1,0315x + 0,7574$	0,9997
Cl ⁻	$y = -0,8576x + 1,0537$	0,9993	$y = -1,0315x + 0,7574$	0,9997
NO ₂ ⁻	$y = -0,8759x + 1,3149$	0,9982	$y = -0,9904x + 1,1611$	0,9990
Br ⁻	$y = -0,9961x + 1,5853$	0,9990	$y = -0,984x + 1,2555$	0,9991
NO ₃ ⁻	$y = -0,7818x + 1,5649$	0,9690	$y = -0,9822x + 1,421$	0,9980
SO ₄ ²⁻	$y = -1,9711x + 2,7842$	1,0000	$y = -1,9877x + 2,4294$	0,9997

анионов, что приводит к повышению эффективности колонки.

Таким образом, в результате работы получены анионообменники на основе полистирол-дивинилбензола с линейной и разветвленной структурой ионообменного слоя и двумя ФГ разной гидрофильности. Показано, что увеличение гидрофильности ФГ и создание разветвленного ионообменного слоя приводит к повышению эффективности анионообменника за счет устранения неионообменных взаимодействий анионов с матрицей, что свидетельствует

о перспективности дальнейшего развития подхода к модифицированию полимерных матриц, предполагающего использование диглицидиловых эфиров и гидрофильных аминов. Полученный в работе анионообменник с разветвленной структурой ионообменного слоя и с гидрофильной ФГ характеризуется высокой селективностью и достаточно высокой эффективностью (40 000 и 35 000 тт/м по неполяризуемым и поляризуемым ионам соответственно), сравнимой с эффективностью ряда коммерческих сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang C., Lucy C.A. // J. Chromatogr. A. 2010. **1217**. P. 8154.
2. Kas'yanova T.N., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2007. **62**. P. 290.
3. Wheeler S.E., Houk K.N. // J. Phys. Chem. A. 2010. **114**. P. 8658.
4. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. // J. Chromatogr. A. 2003. **987**. P. 67.
5. Buszewski B., Jackowska M., Bocain S., Kosobucki P., Gawdzik B. // J. Sep. Sci. 2011. **34**. P. 601.
6. Pohl C.A., Saini C. // J. Chromatogr. A. 2008. **1213**. P. 37.
7. Bhardwaj S., Srinivasan K., Pohl C. // www.thermoscientific.com/dionex.
8. Ja'ckowska M., Bocian S., Gawdzik B., Grochowicz M., Buszewski B. // Materials Chem. Phys. 2011. **130**. P. 644.
9. Li Y., Yang J., Jin J., Sun X., Wang L., Chen J. // J. Chromatogr. A. 2014. **1337**. P. 133.
10. Ja'ckowska M., Bocian S., Buszewski B. // Analyst. 2012. **137**. P. 4610.
10. Fussler R., Schafer H., Seubert A. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. **372**. P. 705.
10. Neudachina L.K., Yatluk Yu.G., Baranova N.V., Pestov A.V., Vshivkov A.A., Plekhanova A.Yu., Zorina M.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2006. **55**. P. 829.
13. Biesaga M., Schmidt N., Seubert A. // J. Chromatogr. A. 2004. **1026**. P. 195.
14. Gao B., Wang L., Du R. // J. Macromolec. science. Part A. 2010. **47**. P. 927.
15. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Дьячков И.А., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2011. **52**. С. 375.
16. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. **11**. Вып. 2. С. 235.
17. Затираха А.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. С. 83.
18. Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 2014. **1323**. P. 104.
19. Weiss J. // Ion Chromatography. 1995.
20. Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпак А.В., Шпигун О.А. // ЖФХ. 2007. **81**. С. 1.

Поступила в редакцию 20.09.14

NOVEL POLYMERIC RESINS WITH HEIGHTENED HYDROPHILICITY FOR ION CHROMATOGRAPHY

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

(Division of Analytical Chemistry)

For increasing efficiency of ion exchangers on the base of styrene and divinylbenzene copolymer novel method of covalent attachment of quaternary ammonium functional groups with different hydrophilicity using 1,4-butanediol diglycidyl ether for moving them away from the matrix is proposed. Synthesis includes acylation of matrix with acetic anhydride, reductive amination, alkylation of aminated phase with 1,4-butanediol diglycidyl ether and amination with trimethylamine and dimethylethanolamine of terminal epoxide ring. Using dimethylamine and methylamine hydrochloride for reductive amination allows to obtain linear and branched structure of ion exchange layer respectively. The obtained anion exchangers allow to determine seven inorganic anions (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) simultaneously in the suppressed ion chromatography mode and ion exchanger with branched structure and hydrophilic functional group demonstrate the biggest efficiency of 31000 and 35000 theoretical plates per meter for bromide and nitrite respectively.

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

Сведения об авторах: Ужель Анна Станиславовна – студентка химического факультета МГУ (anna_uzhel@mail.ru); Шукина Ольга Игоревна – аспирантка химического факультета МГУ (olgakdance@gmail.com); 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).