

УДК 543

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ АНИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.В. Затираха*, А.С. Ужель, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун

(химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии;

**e-mail: zatirakha@analyt.chem.msu.ru)*

Разработка новых высокоэффективных анионообменных неподвижных фаз – одна из приоритетных задач современной ионной хроматографии (ИХ). Большинство исследований в этой области направлены на улучшение селективности анионообменников, а также на повышение чувствительности, эффективности и экспрессности анализа. Селективность неподвижных фаз во многом определяется химией поверхности сорбента, поэтому особенно важно понимание взаимосвязи между структурой функционального слоя анионообменника и его хроматографическими свойствами. Данный обзор посвящен методам модифицирования полимерных матриц в целях получения высокоэффективных анионообменников на их основе для разделения неорганических и органических анионов.

Ключевые слова: полимерные анионообменники, ионная хроматография, синтез, определение анионов.

В настоящее время ионная хроматография (ИХ) – наиболее популярный метод для определения неорганических и малых органических анионов. С момента появления этого метода в 1975 г. [1] на протяжении многих лет одним из приоритетных направлений его развития остается создание новых типов неподвижных фаз, разработка способов варьирования химии поверхности и усовершенствование хроматографических свойств сорбентов для их соответствия постоянно повышающемуся уровню хроматографического оборудования. Последние десятилетия ознаменовались появлением большого числа новых прорывных технологий в области ИХ, направленных на повышение экспрессности анализа и чувствительности определения [2–5]. К ним относятся новые типы детекторов, системы электрогенерации подвижных фаз, а также новые неподвижные фазы, в частности капиллярные [6–8] и монолитные [3, 9] колонки, а также колонки, упакованные ионообменными частицами малого диаметра [2]. В последнее время появление все более сложных аналитических задач в области экологии, медицины, фармацевтики и пищевой промышленности, решаемых с помощью ИХ, требует все большей селективности определения органических и неорганических анионов в сложных матрицах. В связи с этим одной из наиболее актуальных задач современной ионной хроматографии остается разра-

ботка новых анионообменников с улучшенными селективностью и эффективностью.

Селективность анионообменника в значительной степени определяется строением функционального слоя и способом его закрепления на поверхности матрицы [10–12], а также зависит от состава элюента и температуры колонки [13]. Эффективность колонки в ИХ зависит от типа матрицы [14], размера частиц и их моносферности [2, 15], а также способа упаковки [16], при этом химия поверхности неподвижной фазы также играет важную роль. Большинство современных анионообменников имеют пелликулярную структуру с тонким ионообменным слоем на поверхности матрицы, ограничивающим диффузию ионов в поры частиц сорбента [5]. Это приводит к ускорению массопереноса и обеспечивает более высокую эффективность хроматографических колонок.

Одна из главных тенденций в современной ИХ с кондуктометрическим детектированием и подавлением фоновой электропроводности элюента – использование систем онлайн генерации гидроксидного элюента [17], обеспечивающих удобство в использовании, высокую чувствительность и лучшую воспроизводимость по сравнению с традиционными карбонатными элюентами, приготовленными вручную. Развитие этой технологии определило необходимость создания новых высокоселективных анионообменников, совместимых

со слабым гидроксидным элюентом, что стало одной из приоритетных задач в области разработки неподвижных фаз для ИХ.

Применимость анионообменных колонок для решения конкретных аналитических задач определяется таким важным параметром, как ионообменная емкость. На начальном этапе развития ИХ из-за ограниченных возможностей систем подавления, используемых для снижения фоновой электропроводности элюента, предпочтение отдавали низкоемкостным анионообменникам, что затрудняло анализ сложных образцов с концентрированными матрицами. Однако с появлением электромембранных подавителей, совместимых с более высокими концентрациями элюентов, особый интерес стали представлять подходы, направленные на постепенное увеличение ионообменной емкости анионообменников [2]. Такие подходы требуют использования новых полимерных матриц с ультраширокими порами [5], создания новой химии поверхности с большим числом ионообменных групп в функциональном слое [18], а также разработки новых способов синтеза анионообменников с возможностью контроля их ионообменной емкости.

Автором работы [5] было предложено подразделять неподвижные фазы для ИХ на 9 основных структурных классов: 1) модифицированные пористые силикагели, 2) непористые сорбенты с электростатически агломерированным полимерным функциональным слоем, 3) ультрапористые матрицы с электростатически агломерированными пленками, 4) пористые сорбенты с привитым полимером, 5) химически модифицированные полимерные сорбенты, 6) инкапсулированные полимером матрицы, 7) полимерные сорбенты с адсорбированным на поверхности функциональным слоем, 8) матрицы с поэтапно синтезированным на поверхности полимерным функциональным слоем, 9) гибридные материалы на основе пористого силикагеля с внешним полимерным покрытием. Оба типа агломерированных сорбентов, сорбенты с привитым полимером и с поэтапно синтезированным на поверхности полимерным функциональным слоем (известные как «гиперразветвленные» фазы [18]), а также инкапсулированные и химически модифицированные сорбенты преимущественно используются в коммерческих анионообменных колонках. Все они, кроме химически модифицированных сорбентов, имеют так называемую пелликулярную структуру с тонким ионообменным слоем, экранирующим поверхность матрицы. В случае химической дериватизации матриц довольно трудно ограничить

процесс модифицирования только поверхностью частиц и избежать образования функциональных групп в порах, что обычно не позволяет добиться высокой эффективности для полученных таким способом анионообменников.

Для получения высокоселективной и высокоэффективной колонки необходим сложный многостадийный синтез. В настоящее время почти все анионообменники с хорошими хроматографическими и эксплуатационными характеристиками являются коммерческими продуктами, поэтому большинство способов получения сорбентов защищены патентами, и информация об их производстве очень ограничена. В данном обзоре представлено описание и анализ доступной на данный момент информации о методах синтеза анионообменников для ИХ, рассмотрены факторы, определяющие селективность, эффективность и совместимость сорбентов с различными подвижными фазами и органическими растворителями. Это дает возможность проследить, как развивалась область создания неподвижных фаз для ИХ, чтобы соответствовать уровню нового оборудования и технологий и обеспечивать решение сложнейших аналитических задач.

Матрицы анионообменников

К современным анионообменникам для наиболее чувствительного варианта ИХ с подавлением фоновой электропроводности предъявляются следующие требования: высокая эффективность и селективность разделения целевых анионов с отделением их от компонентов матрицы, высокая стабильность в широком диапазоне pH, а также совместимость с органическими растворителями (ацетонитрил, метанол), используемыми для варьирования селективности и очистки разделяющей колонки. С этой точки зрения наиболее перспективными матрицами для анионообменников можно считать органические полимеры [19], хотя такие материалы, как силикагель, диоксид циркония [20, 21], углерод [22] и оксид алюминия [23], также находят применение в ИХ. Однако ввиду устойчивости в узком диапазоне кислотности (pH 2–8) силикагели не совместимы с подвижными фазами для ИХ с подавлением и могут быть использованы только в одноклоночном варианте. Низкая чувствительность ИХ без подавления ограничивает область применения анионообменников на основе силикагеля образцами с высокой концентрацией аналитов. При работе с другими неорганическими материалами, характеризующимися более высокой стабильностью, чем силикагель, часто возникают трудности при

модифицировании поверхности частиц и упаковке колонок.

Предпочтение в ИХ с подавлением отдается органическим полимерам, устойчивым в широком диапазоне рН, таким как поливиниловый спирт [24], полиметакрилаты [25–28], полиэтиленоксид [29], сополимеры стирола или этилвинилбензола с дивинилбензолом [2, 5, 18, 30] (ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ соответственно), а также сверхсшитый полистирол [31–34]. Следует отметить, что полиметакрилаты и поливиниловый спирт могут быть использованы только при рН 2–12 [25, 30], что ограничивает их применение в ИХ с подавлением только карбонатными и гидрокарбонатными элюентами, в то время как ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ стабильны во всем диапазоне рН и могут быть использованы в сочетании с современными системами онлайн-генерации гидроксидного элюента. Кроме того, проблема совместимости с органическими растворителями для таких сополимеров может быть легко решена путем увеличения содержания дивинилбензола в полимеризационной смеси, что определяет степень сшивки матрицы. Благодаря высокой химической и механической стабильности, а также отсутствию набухания в 100%-х органических растворителях, ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ со степенью сшивки 50–55% используются в качестве матриц большинства коммерческих анионообменников [30, 35–37].

Главная проблема, связанная с использованием сорбентов на основе ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ, заключается в наличии специфических неионообменных взаимодействий между поляризуемыми анионами (нитрат, йодид, перхлорат) и гидрофобной поверхностью анионообменников. К ним относятся ван-дер-ваальсовы [38, 39], π - π [30], анион- π [40,41] и другие взаимодействия [30], оказывающие негативное влияние на эффективность и симметрию пиков, а также вызывающие сильное удерживание поляризуемых анионов. Устранить неионообменные взаимодействия анионов с матрицей можно путем пространственного удаления ионообменных групп от гидрофобной поверхности полимера с помощью спейсеров [42, 43] или путем создания разветвленного функционального слоя, экранирующего поверхность матрицы [18], что и определяет главные тенденции в области разработки пелликулярных анионообменников. Нежелательные эффекты, выражающиеся в невысокой эффективности колонок и значительной асимметрии пиков, можно объяснить с точки зрения гидратации функциональных групп, поскольку более поляризуемые анионы имеют большее сродство к менее гидратированным ио-

нообменным центрам [44, 45]. В этом случае пространственное удаление функциональных групп от гидрофобной поверхности полимера и введение гидрофильных фрагментов в структуру сорбента приводит к лучшей гидратации ионообменных групп. Поэтому в современных коммерчески доступных ионообменных колонках неподвижные фазы в своем большинстве имеют пелликулярную структуру с гидрофильным ионообменным слоем, экранирующим поверхность матрицы [30].

Анионообменники с электростатически закрепленным функциональным слоем

Анионообменники с агломерированными латексами. Получение агломерированных фаз на основе латексов впервые было предложено Смолем в 1975 г. и описано в самой первой работе по ИХ [1], с тех пор этот подход остается одним из самых популярных для получения коммерческих анионообменных колонок. Латексные анионообменники состоят из поверхностно сульфированной полимерной матрицы с диаметром частиц 5–25 мкм и аминированных высокоемкостных пористых латексных частиц диаметром около 0,1 мкм на основе полиметакрилата или сополимера винилбензилхлорида (ВБХ) и дивинилбензола [46]. Латексы с четвертичными аммониевыми группами обычно закрепляют на поверхности матрицы посредством электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Такие пелликулярные структуры с тонким функциональным слоем обеспечивают высокую скорость ионообменного процесса и высокую эффективность колонок. Важным достоинством является возможность контроля толщины пелликулярного функционального слоя путем выбора размера частиц латекса, так как на поверхности происходит закрепление монослоя латексных частиц.

Для получения латексных агломерированных анионообменников Смол предложил пропускать разбавленную суспензию мелких частиц сильноосновного анионообменника через колонку, упакованную поверхностно сульфированным ПС-ДВБ, что приводит к агломерации положительно заряженных частиц на отрицательно заряженной поверхности за счет электростатического взаимодействия [1]. Размер сухих частиц латекса, оцененный с помощью электронной микрографии, составлял 0,5–2,0 мкм, при этом была отмечена возможность получения колонок различной емкости и разрешающей способности. В работе не предоставлено какой-либо информации о процедуре получения самих латексных частиц и сульфированного субстрата, внимание уделено в

основном хроматографическим свойствам полученных сорбентов. Авторы продемонстрировали возможность разделения трех групп анионов: Cl^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , галогенидов (Cl^- , Br^- и I^-), моно-, ди- и три-хлорацетатов с использованием фенолята или гидроксида натрия в качестве элюентов.

Селективность латексных агломерированных неподвижных фаз определяется рядом параметров, главными из которых можно считать природу и степень сшивки матрицы и латексов, а также структуру четвертичной аммониевой группы латексных частиц [47, 48]. В работе [48] для латексов размером 60 нм на основе поливинилбензилхлорида и ДВБ варьировали структуру четвертичных аммониевых групп, используя для их аминирования триэтиламин, триметиламин, диметилэтаноламин и метилдиэтаноламин. Было отмечено, что увеличение числа ОН-групп в структуре ионообменных центров увеличивает гидратацию последних за счет образования водородных связей, что приводит к повышенному сродству элюирующего гидроксид-иона к функциональным группам, увеличивая тем самым его элюирующую способность. Для более гидрофобных латексов, модифицированных триметил- и триэтиламино, отмечено более длительное удерживание анионов по сравнению с латексами, модифицированными аминспиртами, что также объясняется повышенным сродством ионообменных групп к менее гидратированным ионам, таким как NO_3^- и ClO_3^- .

Авторы работы [49] показали возможность покрытия различных нефункционализированных матриц сильно заряженными латексами. Они использовали сильно- и слабоосновные анионообменные латексы на основе акрилатов и сильноосновные полистирольные (ПС) латексы, имеющие разные размеры и степени функционализации четвертичными аммониевыми группами. Следует отметить, что по сравнению со способами агломерации, описанными в [1, 48], где суспензию латекса пропускали через колонку, упакованную матрицей, в работе [49] процесс закрепления латексов проводили в статических условиях в присутствии хлорида натрия в качестве инертного электролита, что оказывало влияние на итоговую ионообменную емкость сорбентов. Показано, что увеличение концентрации соли или латекса в растворе для агломерации, также как и снижение степени функционализации латекса с 100 до 76%, приводит к получению сорбента с более высокой емкостью. Авторы также отметили, что процедура не требует использования сульфированной матрицы в случае достаточно гидрофобных латек-

сов, адсорбция которых обеспечивается за счет гидрофобных взаимодействий. При этом важно отметить, что наиболее высокие значения эффективности были получены для анионообменника на основе непористого полистирола (ПС) с акрилатными латексами (АЛ-ПС) наименьшего диаметра (0,08–0,09 мкм) [49]. Похожие наблюдения были сделаны в работе [50] для сорбентов с электростатически закрепленными латексами, где наибольшие значения эффективности были достигнуты при использовании латексов диаметром менее 0,1 мкм. Анионообменник АЛ-ПС позволяет разделять семь анионов менее чем за 8 мин с использованием молибдата натрия в качестве элюента со следующим порядком элюирования разделяемых анионов: $\text{этилсульфонат} < \text{пропилсульфонат} < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$. Разделение двенадцати анионов, включая метилакрилат, лактат, формиат, фторид, йодат, дигидрофосфат, монохлорацетат, этил- и пропил-сульфонаты, сульфат, бромат и хлорид, было достигнуто в течение 30 мин с использованием 70 мМ никотиновой кислоты в качестве элюента [49].

Следует отметить, что анионообменники с латексами, агломерированными на нефункционализированной поверхности матрицы за счет гидрофобных взаимодействий, имеют ограничения при использовании органических добавок в подвижную фазу. В частности было отмечено, что пропускание ацетонитрила или изопропанола может привести к смыванию латексных частиц и снижению ионообменной емкости, хотя небольшие количества метанола не оказывают значительного влияния на емкость. Авторы работы [51] предположили, что снижение степени функционализации латекса ведет к лучшему покрытию поверхности субстрата частицами латекса, однако было установлено, что акрилатные латексы со степенью функционализации менее 50% (в частности, 20, 35 и 47%) имеют более сильную тенденцию к агломерации, что выражается в неполном покрытии и низкой эффективности. Кроме того, было отмечено, что присутствие NaCl в водной суспензии приводит к формированию неравномерного покрытия, поскольку увеличение ионной силы суспензии вызывает образование латексных агломератов. Однако проблема агрегации латексов может быть решена добавлением 1%-го ацетонитрила в суспензию, что в итоге приводит к значительному повышению эффективности колонки (до 19 500 тт/м).

В работе [52] описан способ получения агломерированных анионообменников на основе непористого ПС-ДВБ с диаметром частиц 5 мкм, со-

держашего 3% ДВБ. Функционализированные метакрилатные латексы закрепляли на поверхности матрицы в присутствии раствора NaCl, при этом наибольшая ионообменная емкость была достигнута при увеличении концентрации NaCl (до 1 М) и количества латекса в суспензии. Полученные колонки были протестированы в одноколоночном варианте ИХ с УФ-детектированием. Помимо возможности разделения стандартных неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-}) меньше чем за 7 мин на колонке длиной 15 см с использованием 1 мМ фталата (рН 5) в качестве элюента полученный анионообменник на колонке длиной 25 см обеспечивает экспрессное определение органических кислот (включая ацетат и формиат) меньше чем за 9 мин.

В работах [48, 49, 52] описаны сорбенты, полученные на основе ПС-ДВБ с низкой степенью сшивки (2, 3 и 10%). Из-за набухания они оказались несовместимы с высокими концентрациями органического растворителя в подвижной фазе. В [35] предложено использовать ПС-ДВБ со степенью сшивки 50%, что позволяет применять метанол в качестве элюента без какого-либо вреда для колонки и значительного изменения давления. Анионообменник, полученный путем агломерации латексных частиц ВБХ-ДВБ, функционализированного диметилэтанолмином, на частицах ПС-ДВБ диаметром 10 мкм, обеспечивал разделение семи стандартных неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) меньше чем за 13 мин с эффективностью до 19 000 тт/м при использовании карбонатного буферного раствора в качестве элюента.

Авторы работы [47] отметили два главных недостатка анионообменников с электростатически закрепленными латексами. Во-первых, функциональные группы латекса должны быть совместимы с водными растворами для поддержания стабильной водной суспензии перед агломерацией, что ограничивает функционализацию латексных частиц только гидрофильными реагентами. Во-вторых, катионообменные функциональные группы инертного ядра могут взаимодействовать с компонентами пробы, такими как переходные металлы, что вызывает их концентрирование на поверхности и ведет к осаждению фосфата или сульфата при последующих инъекциях. Чтобы избежать этих недостатков, авторы предложили способ получения пелликулярных анионообменников нового типа, состоящих из трех «слоев»: микропористых частиц ЭВБ-ДВБ с высокой степенью сшивки (более 50%), высокорекреакционной поверхности этих частиц, полученной в процессе

полимеризации, и ионообменного пелликулярного слоя латексов на основе ВБХ-ДВБ, электростатически или ковалентно закрепленного на поверхности матрицы. Для создания реакционно-способной поверхности матрицы другой полимер, содержащий реакционно-способные группы, например, сульфо-, карбоксильные или аминогруппы, закрепляется на поверхности матрицы в процессе полимеризации, причем от концентрации добавленного полимера зависит плотность распределения реакционно-способных групп. Это позволяет получать поверхность с очень низкой плотностью функциональных групп, что выражается в отсутствии ионообменной емкости на поверхности частицы после агломерации латекса. Другой подход заключается в том, что получаемый на поверхности матрицы полимерный слой может иметь реакционно-способные функциональные группы, обеспечивающие ковалентное закрепление незаряженных латексных частиц с их последующей функционализацией. Главным преимуществом обоих предложенных подходов является отсутствие остаточных ионообменных групп на поверхности матрицы и возможность использования более широкого круга соединений для функционализации латексов, не ограниченного водорастворимыми реагентами, поскольку процесс модифицирования латексных частиц проводится после их закрепления на поверхности матрицы, т.е. отсутствует необходимость поддерживать стабильную суспензию латексов.

Полиэлектролитные анионообменники.

Полиэлектролитные анионообменники представляют собой еще один тип пелликулярных неподвижных фаз с электростатически закрепленным функциональным слоем, в качестве которого используется положительно заряженный полимер с четвертичными атомами азота в основной цепи, закрепленный на отрицательно заряженной поверхности матрицы [53–55]. Наиболее широко используемыми модификаторами для таких фаз являются алифатические ионены [56], которые получают путем реакции полимеризации тетраметилэтилендиамина или его гомологов с α,ω -дибромидами. Путем варьирования числа метиленовых групп диамина и дибромида могут быть получены ионены с разной структурой [57, 58], обеспечивающие разную селективность полиэлектролитных сорбентов.

Получение первого анионообменника для ИХ, модифицированного 2,5-ионеном, было описано в работе [53]. Данные неподвижные фазы были синтезированы на основе силикагеля С8, модифицированного додецилбензолсульфоновой кис-

лотой, с дальнейшим динамическим покрытием продукта водорастворимым полимером, содержащим четвертичные аммониевые группы. В работе [53] продемонстрирована возможность использования поли(*N*-этил-4-винилпиридиний бромид), поли(диметилдиаллиламмония) хлорида и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в качестве полиэлектролитных покрытий для получения селективных анионообменников. В работах [54, 55] описано получение полиэлектролитных анионообменников, покрытых ионенами разной структуры, на основе сульфированного силикагеля и силикагеля С18, модифицированного додецилбензолсульфоновой кислотой. Все анионообменники имели низкую эффективность, но хорошую селективность, которая обеспечивала возможность одновременного определения неорганических анионов и комплексов ЭДТА с металлами [59]. Кроме того, показано, что селективностью неподвижных фаз можно легко управлять путем выбора ионена подходящей структуры.

На макропористом ПС-ДВБ иммобилизация ионенов впервые проведена авторами работы [60] с использованием алифатических 2-6-, 6-6-, 10-6-, 2НР-6-ионенов и ароматического X-6-ионена для покрытия сульфированной матрицы с диаметром частиц 4,8 мкм. Обнаружено, что ионообменная емкость сорбента в большей степени коррелирует с количеством добавленного ионена, нежели с числом сульфогрупп на поверхности матрицы. Отмечены хорошая воспроизводимость синтеза и возможность легко управлять ионообменной емкостью, а также отличная стабильность полученных анионообменников при использовании в качестве элюента раствора 1 мМ Na₂CO₃ и 3 мМ NaHCO₃. Так, в течение 160 ч эксплуатации колонки не наблюдалось заметного уменьшения времени удерживания и числа теоретических тарелок, а также увеличения коэффициентов асимметрии. Полученные неподвижные фазы демонстрировали хорошую симметрию пиков, эффективность до 90 000 тт/м по сульфату и хорошую селективность разделения неорганических и органических анионов.

В работе [61] были получены анионообменники на основе частиц ПС-ДВБ диаметром 3,3 мкм, покрытых 3,6-ионеном, поли(*N*-этил-4-винилпиридиния) бромидом и поли(диметилдиаллиламмония) хлоридом. Ковалентное закрепление сульфогрупп на поверхности матрицы обеспечивали путем сульфирования хлорсульфоновой кислотой или сульфоацилированием Фриделя–Крафтса. Полученные анионообменники имели невысокую селективность и обеспе-

чивали разделение только пяти анионов (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻ и SO₄²⁻), при этом наибольшая эффективность (35 000 тт/м) была достигнута для HPO₄²⁻ при использовании Na₂CO₃ в качестве элюента.

В работе [62] описано получение водорастворимого ионена путем полимеризации эпихлоргидрина с диэтиламино и 1,2-диаминометаном в спиртовом растворе. Сорбент, полученный после добавления такого ионена к водной суспензии сульфированных частиц ПС-ДВБ, обеспечивает разделение йодида, фторида, хлорида, нитрита, бромида, нитрата, сульфата, тиосульфата и тиоцианата с использованием 30 мМ гидроксида натрия в качестве элюента.

Анионообменники полиэлектролитного типа для разделения белков получены путем адсорбции полиэтиленimina на поверхности сульфированных макропористых [63] или непористых [64] частиц ПС-ДВБ с последующей сшивкой 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром для увеличения стабильности покрытия. Кватернизацию аминогрупп проводили с помощью метилиодида. Отмечено, что такой подход обеспечивает возможность экранирования гидрофобной поверхности матрицы гидрофильным сшитым полиамином и дает хорошую воспроизводимость как химических, так и хроматографических характеристик неподвижных фаз [63, 64].

Следует отметить, что ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ редко используются для получения полиэлектролитных анионообменников. Возможно, это объясняется тем, что полиэлектролитные сорбенты на основе сульфированных полимеров уступают латексным сорбентам в эффективности и, что более важно, в стабильности. Функциональный слой, электростатически закрепленный на поверхности матрицы, может легко изменять свою конформацию в процессе эксплуатации, что также может вызывать снижение ионообменной емкости и ухудшение селективности [65].

Химически модифицированные анионообменники

Химическое модифицирование полимерных матриц следует считать наименее популярным подходом для производства коммерческих анионообменников, поскольку ранее для полученных таким образом анионообменников не удавалось добиться высокой эффективности, характерной для агломерированных сорбентов. Однако исследователи на протяжении десятилетий не оставляли попытки создания новых, более эффективных, анионообменников с ковалентно привитыми

функциональными группами. В литературе гораздо шире представлена информация о способах химического модифицирования полимерных матриц с целью введения в их структуру четвертичных аммониевых групп, чем о методах получения латексных сорбентов или сорбентов с привитыми полимерами. В последнее время благодаря накопленным данным удалось найти решения, приблизившие химически модифицированные анионообменники к уровню коммерческих колонок.

Способы получения химически модифицированных анионообменников. Основные способы синтеза химически модифицированных анионообменников на основе сополимеров стирола и дивинилбензола представлены в таблице. Стоит отметить, что ни один из известных способов химического модифицирования полимерной матрицы не позволяет вводить аминогруппу в полимерный

каркас в одну стадию, поэтому процесс включает как минимум один предварительный этап, по которому принято классифицировать получаемые ковалентно привитые анионообменники.

Первый метод получения химически модифицированных сорбентов заключался в хлорметилировании матрицы с помощью хлорметилового эфира с последующим аминированием третичными аминами, однако из-за токсичности и канцерогенных свойств хлорметилового эфира возникла необходимость разработки альтернативных подходов к синтезу в целом и к хлорметилированию в частности (таблица). Алкилирование бромалкенами и ацилирование ω-галогенацилхлоридами, как и хлорметилирование, приводят к введению в полимерный каркас заместителя с концевым атомом галогена, который может реагировать с третичным амином с образованием четвертич-

Способы получения химически модифицированных анионообменников

Способ модифицирования матрицы	Условия	Способ введения аминогруппы	Ссылка
Хлорметилирование	хлорметил метиловый эфир / $ZnCl_2$ и $SnCl_4$	аминирование третичным амином	[66]
	HCl / параформальдегид/ледяная уксусная кислота		[67]
	HCl / формальдегид/ледяная уксусная кислота		[68]
	диметоксиметан / хлористый сульфурил / хлорсульфоновая кислота		[69]
	тионилхлорид / формальдегид/ледяная уксусная кислота		[70]
	триоксан / $Me_3SiCl/CHCl_3/ SnCl_4$		[71]
	$(CH_2O)_n / Me_3SiCl /$ кислоты Льюиса ($TiCl_4, SnCl_4$ или $FeCl_3$) / $CHCl_3$		[72]
Алкилирование	n-бромалкен / трифторметансульфоновая кислота	аминирование третичным амином	[73–75, 42]
Ацилирование Фриделя–Крафтса	ω-галогенацилхлорид / кислоты Льюиса ($FeCl_3, AlCl_3, BF_3, TiCl_4$, высшие оксиды титана, вольфрама или олова, или HF и H_2SO_4) / CH_2Cl_2, CS_2 или $C_6H_5NO_2$	аминирование третичным амином	[76–80]
	уксусный ангидрид / кислоты Льюиса / CH_2Cl_2 или CS_2	восстановительное аминирование	[81–86]
	ацетилхлорид / кислоты Льюиса / CH_2Cl_2 или CS_2	первичным или вторичным амином	[81, 82]
Нитрование	смесь концентрированных азотной и серной кислот	восстановление нитрогрупп (хлоридом олова, дитионитом натрия и др.)	[87–89]

ной аммониевой функциональной группы [66, 73, 76]. В последнее десятилетие для расширения возможностей бромалкилированных, хлорацелированных и хлорметилованных анионообменников было предложено использовать на стадии аминирования вторичные и первичные амины с последующим алкилированием их галогеналканами или эпоксисоединениями для кватернизации полученных аминогрупп [90].

Метод нитрования предполагает восстановление нитрогрупп до аминогрупп с их дальнейшей кватернизацией [87, 89], однако данный подход мало освещен в литературе и считается перспективным для получения анионообменников для ИХ из-за трудоемкости и плохой воспроизводимости, а также невозможности добиться полного восстановления нитрогрупп на поверхности [37].

В последнее время для химического модифицирования полимерных матриц все чаще используется метод ацилирования уксусным ангидридом [82–86]. В отличие от хлорацелирования ω -галогенацелихлоридами такой подход позволяет избежать побочных реакций. Последующее восстановительное аминирование карбонильных групп первичными или вторичными аминами позволяет получать вторичные и третичные аминогруппы, которые могут быть кватернизованы путем дальнейшего алкилирования [83–86], а также могут служить «якорными» группами для последующего закрепления разветвленных функциональных слоев [91–94].

Способы повышения эффективности химически модифицированных анионообменников. К существенным недостаткам классического метода хлорметилирования с аминированием триметиламином можно отнести расположение полученных функциональных групп у поверхности матрицы, их малую конформационную подвижность, а также невозможность экранировать ароматическую основу сорбента от нежелательных неионообменных взаимодействий. Кроме того, традиционно используемый для алкилирования триметиламин приводит к получению анионообменников с гидрофобными функциональными группами, что негативно сказывается на эффективности сорбента по поляризуемым анионам. В связи с этим развитие и усовершенствование методов химического модифицирования направлено на поиск способов повышения эффективности за счет устранения неионообменных взаимодействий между анионами и поверхностью сорбента. К основным подходам для повышения

эффективности можно отнести гидрофилизацию функциональной группы (ионообменного слоя), ее пространственное удаление от поверхности матрицы, а также сочетание двух этих подходов, которое приводит к получению анионообменников с удаленными от матрицы функциональными группами, содержащими объемные гидрофильные заместители, что позволяет экранировать ароматическую основу сорбента и избежать диффузии анионов в поры. Кроме того, в литературе отмечено, что данные подходы позволяют также повысить селективность получаемых анионообменников [37].

Гидрофилизация функциональной группы анионообменников. Поскольку в случае анионообменников, полученных методом хлорметилирования, функциональная группа располагается у поверхности матрицы, единственным вариантом для повышения селективности и эффективности таких сорбентов является гидрофилизация ионообменного центра. Впервые данный подход для хлорметилованных анионообменников применили авторы работ [67, 95], изучавшие влияние структуры функциональной группы на селективность смол на основе полимера XAD-1 с использованием пиридина, метилпиридина и различных алкил-, арил- и алканол-аминов для аминирования. Они отметили, что замена алкиламмониевых групп алканоламмониевыми и увеличение числа алканольных заместителей в функциональной группе приводят к снижению относительного удерживания сильнополяризуемых анионов.

Авторы работы [68] предложили использовать диэтилентриамин для аминирования хлорметилованного ПС-ДВБ и обнаружили, что эффективность полученного сорбента выше, чем у хлорметилованного аналога, аминированного триметиламином или другими моноаминами. В работе [70] продемонстрирована возможность использования несимметричного диметилгидразина (НДМГ) для функционализации хлорметилованного ПС-ДВБ. Отмечено, что по сравнению с менее гидрофильными моно- и ди-аминами НДМГ обеспечивает получение сорбента с более высокой эффективностью и лучшей селективностью разделения. Однако данный сорбент позволяет разделять только пять анионов (F^- , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) с использованием карбонатного буфера в качестве подвижной фазы. Все анионообменники, полученные в работе [70], характеризуются низкой эффективностью по поляризуемым анионам, и даже для сорбента с НДМГ наблюдается значительное размывание заднего

фронта пика NO_3^- , который элюируется после двухзарядных HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} .

Гидрофилизация функциональной группы была предложена также для сорбентов, полученных ацилированием уксусным ангидридом с последующим восстановительным аминированием метиламином или диметиламином для введения вторичных или третичных аминогрупп в структуру ПС-ДВБ [83–86]. Авторы отмечают, что введение дигидроксиалкильных заместителей к четвертичному атому азота путем алкилирования эпихлоргидрином или глициолом приводит к повышению как селективности, так и эффективности по сравнению с анионообменниками, имеющими триметиламмониевые группы, по причине лучшей гидратации ионообменных центров и менее выраженного влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов [86]. Разделение семи стандартных анионов на анионообменнике с двумя 2,3-дигидроксиалкильными заместителями у четвертичной аммониевой группы осуществляется за 8 мин на колонке длиной 5 см в градиентном режиме элюирования с использованием КОН в качестве элюента. В изократическом режиме элюирования с 5 мМ КОН в качестве элюента эффективность достигает 18 500 тт/м по поляризуемому нитрату.

Пространственное удаление функциональной группы. Как уже было отмечено, расположение функциональной группы у поверхности матрицы химически модифицированного ПС-ДВБ вызывает нежелательные ионообменные взаимодействия анионов аналита с ароматической основой сорбента, что приводит к невысокой эффективности анионообменников, полученных при проведении хлорметилирования или ацилирования уксусным ангидридом. В связи с этим большинство таких анионообменников требуют использования ароматических элюентов или добавки перхлората или п-цианофенола к подвижной фазе для устранения неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей и снижения их сродства к слабо гидратированным функциональным группам в целях улучшения симметрии пиков. С этой точки зрения интерес могут представлять методы модифицирования матриц, позволяющие пространственно удалять функциональную группу от поверхности сорбента.

Один из методов, позволяющих варьировать длину спейсера, связывающего функциональную группу с поверхностью матрицы, заключается в алкилировании *n*-бромалканами. Посредством выбора *n*-бромалканов авторы работы [42] получили ряд анионообменников с триметиламмони-

евыми (ТМА) группами, закрепленными на поверхности матрицы с помощью спейсеров разной длины с числом метиленовых групп в цепи от 3 до 7. Авторы обнаружили, что удаление ФГ от полимерного ядра матрицы приводит к улучшению хроматографических свойств неподвижных фаз, в том числе эффективности. Они также обнаружили, что относительное удерживание анионов слабых кислот почти не зависит от расстояния между поверхностью матрицы и функциональной группой, в то время как для поляризуемых анионов, таких как нитрат, нитрит и бромид, наблюдается улучшение формы пиков и снижение относительного удерживания при увеличении длины спейсера. С этой точки зрения спейсеры, содержащие больше трех углеродных атомов в цепи, считаются предпочтительными, а 5-бром-1-пентен является наиболее распространенным алкилирующим агентом [76, 96–99].

Ацилирование ω -галогенацилхлоридами, как и алкилирование *n*-бромалканами, обеспечивает возможность введения спейсеров разной длины между функциональной группой и поверхностью полимера [43, 100]. Это было показано авторами работы [43], которые получили ряд анионообменников с триметиламмониевыми группами и тремя, четырьмя и пятью атомами углерода в спейсере. Все полученные сорбенты демонстрировали сильное удерживание поляризуемого NO_3^- при использовании карбонатного элюента, однако отмечено улучшение симметрии пиков всех анионов при увеличении длины спейсера. Наилучшая эффективность наблюдалась для анионообменника, модифицированного 5-хлоровалероилхлоридом, однако эффективность по поляризуемому нитрату оказалась очень низкой (1600 тт/м), а разделение F^- , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} занимало 40 мин.

Авторы работы [90] получили анионообменник путем ацилирования ПС-ДВБ ω -хлорацилхлоридом с четвертичной аммониевой группой, закрепленной на поверхности полимера через ацильный спейсер с пятью атомами углерода в цепи. Эффективность по неполяризуемому фосфату была в семь раз выше, чем по поляризуемому нитрату, однако анионообменники с более короткими спейсерами демонстрировали гораздо более низкую эффективность по всем анионам, что еще раз подтвердило перспективность удаления ионообменной группы от поверхности матрицы.

Главная проблема при использовании нитрования с последующим восстановлением нитрогрупп для получения анионообменников для ИХ,

как и при хлорметилировании, заключается в малой подвижности функциональной группы и ее расположении рядом с поверхностью матрицы, что приводит к низкой селективности разделения и низкой эффективности как по поляризуемому, так и по неполяризуемому аниону [89]. Анионообменники, полученные на основе сополимера ПС-ДВБ с диаметром частиц 3,3 мкм [89] посредством нитрования, восстановления аминокрупп дитионитом натрия и алкилирования метилиодидом, пригодны для разделения только четырех неполяризуемых анионов (F^- , Cl^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-}) с использованием карбонатного элюента, эффективность при этом ниже 4000 тт/м.

Авторы работы [89] предложили использовать 1,6-дибромгексан для дальнейшего алкилирования аминокруппы с последующим замещением концевой атома брома триметиламином. В результате был получен анионообменник с триметиламмониевой группой, соединенной с поверхностью матрицы через спейсер, содержащий шесть метиленовых групп в цепи. Этот анионообменник проявил лучшую эффективность и селективность разделения неорганических анионов по сравнению с сорбентом с триметиламмониевой группой, непосредственно закрепленной на поверхности ПС-ДВБ, и обеспечил разделение четырех неполяризуемых анионов, указанных выше, с поляризуемым бромидом, при этом эффективность по фосфату достигала 20 000 тт/м. Однако эффективность по поляризуемым анионам была все еще очень низкой (600 тт/м), что авторы объяснили наличием невосстановленных нитрогрупп на поверхности матрицы и дополнительными неионообменными взаимодействиями с этими анионами.

Одновременная гидрофилизация и пространственное удаление функциональной группы анионообменников. Как показано в предыдущих разделах, гидрофилизация функциональной группы и ее пространственное удаление от поверхности матрицы позволяют повысить эффективность химически модифицированных анионообменников, поэтому сочетание данных подходов можно считать наиболее перспективным вариантом для получения высокоэффективных сорбентов. Впервые это было отмечено авторами работы [76], которые изучали хроматографические свойства анионообменников, полученных путем алкилирования полимерной матрицы 5-бром-1-пентеном и ацилирования 4-бромбутирилхлоридом с последующей функционализацией диметилэтанолламином (ДМЭА). Сравнение хроматографических свойств полученных сорбентов показало,

что структура спейсера существенно влияет на удерживание двухзарядных анионов, таких как сульфат и фосфат, в то время как удерживание однозарядных анионов также изменяется, но гораздо в меньшей степени. Присутствие гидрофильных карбонильных групп в спейсере ускоряет процесс разделения по сравнению с алкильным заместителем, и время разделения смеси семи стандартных анионов сокращается более чем в два раза.

Для увеличения эффективности анионообменников, ацилированных ω -хлорацилхлоридами, с разной длиной спейсера в работе [90] предложена гидрофилизация ФГ путем использования метиламина (МА) для трансформации концевых атомов хлора с последующим алкилированием эпихлоргидрином. Полученный анионообменник с двумя дигидроксиалкильными заместителями у четвертичной аммониевой группы, закрепленной на поверхности матрицы с помощью ацильного спейсера с пятью атомами углерода в цепи, обеспечивает разделение F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} за 20 мин с использованием карбонатного буферного раствора в качестве элюента.

В работе [91] было предложено использовать эпихлоргидрин для одновременного повышения гидрофильности функциональной группы (в качестве заместителя) и ее пространственного удаления (в качестве спейсера). Авторы отметили возможность варьирования ионообменной емкости путем изменения условий синтеза, который включает введение вторичной аминокруппы посредством ацилирования и восстановительного аминирования, алкилирование аминированной фазы эпихлоргидрином, аминирование диметиламином и кватернизацию концевых аминокрупп эпихлоргидрином. Полученные анионообменники обеспечивают разделение стандартных неорганических анионов и формиата и демонстрируют высокую эффективность (более 62 000 тт/м по фосфату) в режиме ИХ с подавлением (в качестве элюента использован карбонатный буферный раствор).

В работе [92] впервые предложено использовать хлорид глицидилтриметиламмония и хлорид 3-хлор-2-гидроксипропионилтриметиламмония для алкилирования первичных аминокрупп, полученных в результате ацилирования ПС-ДВБ и последующего восстановительного аминирования. Это позволило одновременно ввести гидрофильный спейсер и функциональную группу, а также привело к созданию разветвленной структуры слоя. Полученные анионообменники демонстрировали высокую эффективность (до

55 000 тт/м для хлорида) и позволяли разделять семь стандартных анионов менее чем за 10 мин в градиентном режиме элюирования с использованием гидроксидного элюента. Таким образом, авторы показали, что создание гидрофильного разветвленного слоя с пространственно удаленными функциональными группами позволяет получать химически модифицированные полимерные анионообменники, сравнимые по хроматографическим характеристикам с описанными в литературе пелликулярными сорбентами.

Авторы работы [92] впервые предложили использование диглицидиловых эфиров в качестве спейсеров для пространственного удаления функциональной группы и ее гидрофиллизации. Введение вторичной или третичной аминогрупп в структуру ПС-ДВБ осуществляли согласно [86], для дальнейшего алкилирования были использованы 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (1,4-БДДГЭ) или резорциндиглицидиловый эфир, а аминирование концевых эпоксидных колец проводили с использованием ТМА. В результате были получены анионообменники с линейным и разветвленным функциональными слоями. Было обнаружено, что анионообменник с разветвленным слоем обладает лучшей селективностью и гораздо более высокой эффективностью по сравнению с сорбентами с тем же спейсером и линейным функциональным слоем. Анионообменник с 1,4-БДДГЭ в разветвленном функциональном слое обеспечивает разделение семи неорганических анионов (F^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- и SO_4^{2-}) за 8 мин в изократическом режиме элюирования с использованием гидроксидного элюента.

В работе [93] использован подход, описанный в работе [92], для закрепления на поверхности ПС-ДВБ матрицы линейных и разветвленных функциональных слоев, однако авторы варьировали структуру функциональной группы, используя ТМА и ДМЭА для раскрытия концевого эпоксидного кольца 1,4-БДДГЭ. Они показали, что анионообменник, модифицированный ДМЭА, обеспечивает лучшую симметрию пиков и эффективность, превосходящую эффективность сорбента с триметиламмониевой группой более чем в два раза. Разделение семи стандартных анионов на анионообменнике с ДМЭА-группой достигается за 16 мин в изократическом режиме и менее чем за 9 мин в градиентном режиме с гидроксидным элюентом.

Авторы работы [94] получили восемь разветвленных анионообменников с разной гидрофильностью в соответствии с подходом, который

был предложен в работе [92]. Они использовали РДГЭ и 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера и четыре амина для раскрытия концевых эпоксидных колец – ТМА, ДМЭА, метилдиэтаноламин (МДЭА) и триэтаноламин. Все анионообменники были протестированы с использованием КОН в качестве элюента. Полученные неподвижные фазы демонстрируют снижение селективности с увеличением гидрофильности концевой ФГ. Более того, отмечено, что анионообменники с более гибким и гидрофильным 1,4-БДДГЭ-спейсером обеспечивают меньшие факторы удерживания для большинства аналитов по сравнению с сорбентами с РДГЭ, имеющими ту же концевую функциональную группу. Для них характерна более высокая эффективность и лучшая симметрия пиков поляризуемых анионов. В случае анионообменников на основе частиц ПС-ДВБ размером 3,3 мкм, функционализированных 1,4-БДДГЭ и модифицированных ДМЭА и МДЭА, эффективность по поляризуемым нитрату и бромиду достигает 49 000 и 53 000 тт/м соответственно, что почти в два раза выше значений для сорбентов, модифицированных РДГЭ. В градиентном режиме элюирования разделение семи анионов осуществляется за 12 и 18 мин для анионообменников, модифицированных 1,4-БДДГЭ, и для сорбентов с РДГЭ соответственно.

Приведенные примеры показывают, что введение гидрофильного спейсера и объемных гидрофильных заместителей у функциональной группы, а также создание разветвленного слоя приводят к получению наиболее высокоэффективных анионообменников из представленных в литературе химически модифицированных сорбентов на основе ПС-ДВБ, при этом эффективность таких неподвижных фаз сравнима с эффективностью большинства коммерчески доступных анионообменников.

Анионообменники с привитым полимерным ионообменным слоем

Анионообменники с привитым полимерным ионообменным слоем могут быть получены двумя способами: либо путем ковалентного закрепления (графтинга) готового полимера на поверхности матрицы, либо за счет образования полимерного слоя *in situ* на поверхности частиц субстрата. Следует отметить, что в настоящее время для создания неподвижных фаз для хроматографии данный подход используют не часто [30]. Однако в отличие от химического модифицирования такой способ обеспечивает возможность создания пелликулярной структуры, поскольку

полимерный слой прививается к поверхности и не проникает в поры частицы матрицы, что приводит к высокой эффективности сорбента.

Впервые прививка полимера для получения неподвижных фаз была осуществлена более 20 лет назад Шомбургом с соавторами, которые успешно применили эту методику для создания слабокислотных катионообменников на основе силикагеля, покрытого полимером, для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов [101].

Анионообменники с привитым полимером получают путем закрепления полимерных нитей на поверхности матрицы. Этот подход может быть реализован как на силикагеле, так и на полимерной матрице, однако в настоящее время почти все анионообменники этого типа получают с использованием полимерных матриц. Описан способ прививки полимера путем радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP-полимеризация) [102], которая требует введения инициаторных групп в матрицу. Достоинствами этого метода для модифицирования поверхности полимера являются хорошо контролируемый рост цепи и возможность введения функциональных групп с более высокой плотностью по сравнению с традиционным химическим модифицированием, поскольку каждое повторяющееся звено в полимерной цепи содержит по крайней мере одну функциональную группу [103]. Более того, этот подход может быть осуществлен с использованием разных функциональных мономеров [104] при умеренной температуре в водной или органической средах.

К сожалению, существует не так много литературных данных, описывающих точную процедуру получения анионообменников на основе ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ с привитым полимерным ионообменным слоем и их применение в ИХ. Авторы работы [105] получали сорбент такого типа путем полимеризации глицидилметакрилата (ГМА) на поверхности немодифицированного ПС-ДВБ, основываясь на том, что двойные связи ГМА могут сополимеризоваться с остаточными двойными связями на поверхности ПС-ДВБ, а также сами с собой, что приводит к образованию слоя полиглицидилметакрилата (ПГМА) на поверхности ароматической матрицы. Полученные частицы с множеством эпоксидных групп на поверхности были модифицированы МА, после чего был применен способ создания гиперразветвленного слоя [18] с использованием 1,4-БДДГЭ и МА для дальнейшего модифицирования. Синтезированные анионообменники позволяли разделять до ше-

сти анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- и SO_4^{2-}) при использовании 15 мМ КОН в качестве элюента. Однако стоит отметить, что такие сорбенты стабильны только в диапазоне pH от 2 до 11–12 из-за возможности гидролиза привитого слоя ПГМА [25], поэтому их не следует использовать в сочетании с высокими концентрациями гидроксидного элюента, а это не позволяет повышать экспрессность анализа.

В работе [106] был предложен еще один вариант получения анионообменников с привитым полимерным слоем. Авторы предварительно получали дендримерные полиамидамины разной степени разветвленности путем взаимодействия этилендиамина с метилакрилатом, а затем крепили их на поверхности синтезированных частиц ПС-ДВБ-ПГМА. Для кватернизации закрепленного полиамидамина использовали 1,4-БДДГЭ, при этом было обнаружено, что увеличение числа эпоксидных групп, а также степени разветвленности полиамидамина приводит к более высокой емкости анионообменников. Полученные анионообменники позволяют разделять шесть неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- и SO_4^{2-}) и некоторые сахара. Кроме того, авторы продемонстрировали возможность использования таких сорбентов для определения галактуроновой кислоты в полисахаридах.

В работе [107] продемонстрирована возможность прививки полимерного ионообменного слоя на поверхность ПС-ДВБ для получения анионообменников, позволяющих работать с высокими концентрациями гидроксидного элюента. Предварительно аминированный ПС-ДВБ модифицировали 1,4-БДДГЭ, который являлся спейсером для дальнейшего закрепления разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ). После закрепления ПЭИ проводили его кватернизацию с помощью 1,4-БДДГЭ, выступающего в качестве сшивающего агента для слоя ПЭИ, или глицидола, гидрофилизующего слой. Авторы отмечают возможность варьирования селективности в широких пределах путем выбора кватернизирующего агента. Так, сорбент, кватернизованный более гидрофильным глицидолом, упакованный в колонку длиной 10 см, позволяет разделять 16 анионов, включая слабо- и сильно-удерживаемые поляризуемые анионы за 26 мин в градиентном режиме элюирования. В то же время сорбент с ПЭИ, кватернизованный и сшитый 1,4-БДДГЭ, из-за меньшей степени гидратации функционального слоя демонстрирует повышенное сродство к однозарядным анионам, что объясняет его лучшую селективность и возможность полного разреше-

ния пиков слабых органических кислот. Однако такой сорбент не позволяет элюировать сильнополярные иодид- и роданид-ионы за приемлемое время даже при использовании высоких концентраций гидроксидного элюента. Среди достоинств полученных сорбентов авторы отмечают возможность их использования как с карбонатными так и с гидроксидными элюентами, высокую селективность и эффективность (до 37 000 тт/м), не уступающие коммерческим сорбентам с привитым полимерным слоем, а также хорошие эксплуатационные характеристики.

Гиперразветвленные анионообменники

Электростатическое закрепление гиперразветвленного слоя. Пошаговое наращивание полимерного функционального слоя на поверхности матрицы – один из самых популярных современных способов создания неподвижных фаз, используемых в коммерческой индустрии [5, 108, 109]. В работе [18] предложена процедура модифицирования, позволяющая получать равномерно распределенный тонкий гидрофильный ионообменный слой на поверхности сульфированной полимерной матрицы. Данный подход включает получение положительно заряженного конденсационного полимера посредством реакции диэпоксида с первичным амином в мольном соотношении 1:1 в присутствии отрицательно заряженных частиц матрицы, что приводит к образованию молекулярной полимерной пленки преимущественно линейной структуры на поверхности субстрата. Третичные аминогруппы полученного продукта, реагируя впоследствии с диэпоксидами, образуют полимерные цепочечные фрагменты, прикрепленные к базовому линейному полимеру, которые в дальнейшем снова аминируют первичными аминами, что приводит к образованию вторичных аминогрупп. Повторение стадий алкилирования диэпоксидами и аминирования первичными аминами приводит к удвоению цепочечных фрагментов после каждого цикла, что приводит к образованию гидрофильного гиперразветвленного ионообменного слоя [37].

Гиперразветвленные анионообменники, полученные в работе [18], были синтезированы с использованием не только 1,4-БДДГЭ, но также глицерол- и этиленгликольдиглицидиловых эфиров. Авторы показали возможность управления селективностью путем варьирования структуры диэпоксида, температуры и числа циклов модифицирования, включающих обработку диэпоксидами и первичными аминами. Следует

отметить, что увеличение как числа циклов модифицирования, так и температуры синтеза приводит к улучшению селективности разделения, обеспечивающей разрешение пиков сульфит- и сульфат-ионов, но при этом увеличивает вероятность сшивки двух соседних эпоксидных цепей первичным амином, что также ведет к значительным изменениям селективности с каждым реакционным циклом.

Подход к созданию гиперразветвленных анионообменников имеет несколько серьезных преимуществ над другими традиционными методами модифицирования. Во-первых, он обеспечивает возможность получения колонок со значительно более высокой ионообменной емкостью по сравнению с сорбентами, получаемыми с использованием других техник модифицирования. Во-вторых, варьирование структуры диэпоксида и амина, как и числа циклов модифицирования, обеспечивает значительное изменение селективности полученных анионообменников и открывает возможности синтеза неподвижных фаз со смешанным механизмом разделения [109, 140]. В-третьих, возможность модифицирования в колонке упрощает процедуру синтеза и позволяет тестировать колонки после каждого цикла модифицирования перед дальнейшим модифицированием без необходимости переупаковки колонки.

Ковалентное закрепление гиперразветвленного слоя. В первых работах, посвященных получению гиперразветвленных анионообменников [18], для матриц на основе ароматических сополимеров был реализован вариант электростатического закрепления функционального слоя, в то время как для матриц, имеющих в структуре нуклеофильные заместители (силикагель [111, 112], 1,4-ди(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенол [113]), отсутствует необходимость формирования базового линейного полиэлектролитного слоя на поверхности благодаря возможности ковалентного закрепления ионообменного слоя напрямую к матрице через заместители [112].

Одним из примеров ковалентного закрепления гиперразветвленных слоев является многократное последовательное модифицирование углеродных наносфер и нанотрубок с использованием 1,4-БДДГЭ и МА, описанное в работах [114–117]. Такие частицы, содержащие на поверхности дендримерный ионообменный слой, были использованы в качестве альтернативы классическим полимерным латексным частицам для получения агломерированных анионообменников на основе сульфированного ПС-ДВБ. Анионообменники с

агломерированными углеродными нанотрубками позволяют проводить разделение семи стандартных неорганических анионов за 14 мин при использовании КОН в качестве элюента. Сорбенты с агломерированными углеродными наносферами помимо стандартных анионов (кроме фосфата) позволяют определять сильно поляризуемые анионы, такие как иодид, роданид, тиосульфат и перхлорат, а также некоторые органические кислоты.

Несколько работ [105, 118], посвященных ковалентному закреплению гиперразветвленных слоев на полистирол-дивинилбензольных матрицах, включали промежуточную стадию полимеризации ГМА на поверхности немодифицированных полимерных частиц. После этого эпоксидные группы образовавшегося слоя ПГМА аминировали МА и применяли стандартную процедуру наращивания ионообменного слоя с помощью 1,4-БДДГЭ и МА. В результате авторами работы [105] были получены ковалентно привитые анионообменники с 2-мя, 3-мя, 5-ю, 7-ю, 9-ю и 11-ю слоями ионообменных групп. На сорбентах с 3-мя, 5-ю и 7-ю слоями авторы продемонстрировали возможность разделения шести стандартных анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- и SO_4^{2-}) при использовании 15 мМ КОН в качестве элюента за 15–45 мин. Авторы отмечали значительное улучшение разрешения и симметрии пиков для сорбентов с большим числом слоев, а также хорошее отделение пика фторид-иона от пика ввода пробы. Однако дальнейшее увеличение числа слоев (больше семи) привело к существенному возрастанию ионообменной емкости: анионообменник с девятью слоями в тех же условиях демонстрировал слишком долгое удерживание даже для хлорид-иона (около 35 мин). Важным достоинством предложенного подхода к модифицированию следует считать возможность контроля ионообменной емкости получаемых неподвижных фаз, что позволяет получать анионообменники с высокой и низкой емкостью и использовать их в методе переключения колонок для разделения слабо- и сильно-удерживаемых анионов за один анализ. Однако, как уже было упомянуто выше, такие анионообменники имеют ограниченную устойчивость при высоких концентрациях гидроксидного элюента из-за вероятного гидролиза привитого слоя ПГМА.

В работе [119] впервые продемонстрирована возможность ковалентного закреплению гиперразветвленного функционального слоя на поверхности химически модифицированного ПС-ДВБ. Авторы наращивали гиперразветвленные

слои на предварительно аминированной матрице посредством повторяющихся реакций алкилирования 1,4-БДДГЭ и аминирования МА. Анионообменники, полученные после 3, 4 и 5 циклов модифицирования позволяли разделять до девяти анионов, включая стандартные неорганические анионы, формиат и пропионат или бромат. Стоит отметить, что в отличие от сорбентов, где гиперразветвленный слой ковалентно закреплен на поверхности ПГМА, данные анионообменники устойчивы в диапазоне рН от 0 до 14, что позволяет использовать их в градиентном режиме элюирования с высокими концентрациями КОН. Как и в работе [18], авторы отметили вероятность появления сшивок соседних цепей на каждом цикле модифицирования, начиная со второго, что оказывает влияние на удерживание поляризуемых анионов. Также отмечено, что увеличение числа циклов модифицирования с трех до четырех приводит к улучшению селективности сорбентов, однако дальнейшее модифицирование нецелесообразно, поскольку для анионообменника с пятью циклами модифицирования происходит лишь увеличение емкости при сохранении почти той же селективности, что и у сорбента с четырьмя циклами модифицирования.

В работе [120] предложено использовать глицин в качестве первичного амина при создании гиперразветвленного слоя на поверхности ПС-ДВБ в целях ограничения возможности диффузии анионов в поры сорбента. В щелочной среде элюента карбоксильные группы аминокислотных фрагментов диссоциированы и заряжены отрицательно, поэтому авторы предположили, что введение таких групп в ионообменный слой вблизи поверхности матрицы приводит к отталкиванию анионов и препятствует их проникновению в поры частицы. С этой точки зрения полученные сорбенты можно сравнить с агломерированными анионообменниками, где диффузии аналитов в поры препятствуют отрицательно заряженные сульфогруппы на поверхности матрицы. Изучено влияние положения глицина в функциональном слое, количества слоев с аминокислотой, а также общего числа ионообменных слоев на хроматографические свойства полученных сорбентов. Показано, что введение глицина в первом цикле модифицирования позволяет существенно повысить селективность, в особенности по слабоудерживаемым анионам, однако увеличение числа слоев с глицином или перенос его во внешнюю часть гиперразветвленной структуры дает обратный эффект из-за слишком сильного оттал-

кивания анионов. В работе был получен анионообменник, позволяющий при длине колонки 25 см разделять 22 аниона, включая стандартные неорганические анионы, одно- и многозарядные органические кислоты, оксигалогениды, а также некоторые другие многозарядные анионы. Авторы отмечают высокую стабильность ковалентно привитого гиперразветвленного слоя при работе в градиентном режиме элюирования гидроксидом калия.

Выводы

Данный обзор посвящен способам синтеза неподвижных фаз для ИХ, а также подходам, позволяющим улучшить хроматографические характеристики получаемых сорбентов, главные из которых – эффективность и селективность разделения. Он охватывает практически всю доступную на сегодняшний день информацию по методам синтеза полимерных анионообменников. Основное внимание в обзоре уделено сорбентам на основе ароматических органических полимеров, таких как ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ с высокой степенью сшивки, поскольку данный тип сорбентов совместим со щелочными элюентами и, следовательно, подходит для наиболее чув-

ствительного варианта ИХ с кондуктометрическим детектированием и подавлением фонового сигнала элюента. В работе подробно изложены особенности процессов модифицирования и отмечены достоинства и недостатки каждого подхода, при этом особое внимание уделено структурным типам сорбентов, которые используются для получения коммерческих колонок для ИХ. Как показано выше, основные тенденции в области разработки современных анионообменников направлены на создание пелликулярных структур с тонким ионообменным слоем на поверхности, обеспечивающих высокоэффективное и селективное определение анионов. Это объясняет доминирующее положение анионообменников с агломерированными латексами, привитыми полимерными слоями и гиперразветвленными слоями на рынке сорбентов для ИХ [30]. Однако описанные в последних работах химически модифицированные сорбенты с разветвленными слоями по своим хроматографическим характеристикам вполне могут конкурировать с некоторыми коммерчески доступными сорбентами [107], поэтому предложенные подходы для их получения в будущем могут быть использованы для изготовления коммерческих продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Small H., Stevens T.S., Bauman W.C.* // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. P. 1801.
2. *Haddad P.R., Nesterenko P.N., Buchberger W.* // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1184. P. 456.
3. *Lucy C.A., Wahab M.F.* // *LC-GC Eur.* 2013. Vol. 26. P. 38.
4. *Paull B., Nesterenko P.N.* // *Analyst.* 2005. Vol. 130. P. 134.
5. *Pohl C.A.* // *LC-GC Eur.* 2013. Vol. 31. P. 16.
6. *Wouters B., Bruggink C., Desmet G., Agroskin Y., Pohl C.A., Eeltink S.* // *Anal. Chem.* 2012. Vol. 84. P. 7212.
7. *Eghbali H., Bruggink C., Agroskin Y., Pohl C.A., Eeltink S.* // *J. Sep. Sci.* 2012. Vol. 35. P. 3461.
8. *Riordain O., Gillespie E., Connolly D., Nesterenko P.N., Paull B.* // *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1142. P. 185.
9. *Pelletier S., Lucy C.A.* // *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1125. P. 189.
10. *Fritz J.S.* // *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1085. P. 8.
11. *Pohl C.A., Stillian J.R., Jackson P.E.* // *J. Chromatogr. A.* 1997. Vol. 789. P. 29.
12. *Sarzanini C., Bruzzoniti M.C.* // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 540. P. 45.
13. *Hatsis P., Lucy C.A.* // *J. Chromatogr. A.* 2001. Vol. 920. P. 3.
14. *Buchmeiser M.R.* // *J. Chromatogr. A.* 2001. Vol. 918. P. 233.
15. *Ellingsen T., Aune O., Ugelstad J., Hagen S.* // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 535. P. 147.
16. *Wahab M.F., Pohl C.A., Lucy C.A.* // *J. Chromatogr. A.* 2012. Vol. 1270. P. 139.
17. *Liu Y., Srinivasan K., Pohl C., Avdalovic N.* // *J. Biochem. Bioph. Methods.* 2004. Vol. 60. P. 205.
18. *Pohl C., Saini C.* // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1213. P. 37.
19. *Weiss J., Jensen D.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 375. P. 81.
20. *McNeff C., Zhao Q., Carr P.W.* // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol. 684. P. 201.
21. *Xia Y., Liu Y., Zuo Y.* // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Tech.* 2009. Vol. 27. P. 2495.
22. *Chambers J., Pohl C., Lucy C.A.* // *J. Chromatogr. A.* 2011. Vol. 1218. P. 263.
23. *Buchberger W., Winsauer K.* // *J. Chromatogr. A.* 1989. Vol. 482. P. 401.
24. *Gomez-Ordóñez E., Alonsol E., Ruperez P.* // *Talanta.* 2010. Vol. 82. P. 1313.
25. *Saari-Nordhaus R., Henderson I.K., Anderson J.M.* // *J. Chromatogr. A.* 1991. Vol. 546. P. 89.
26. *Hradil J., Svec F.* // *React. Polym.* 1990. Vol. 13. P. 43.
27. *Saari-Nordhaus R., Anderson J.M. Jr.* // *J. Chromatogr.* 1992. Vol. 602. P. 15.
28. *Hradil J., Svec F.* // *J. Chromatogr.* 1989. Vol. 475. P. 209.
29. *Linda R., Lim L.W., Takeuchi T.* // *J. Chromatogr. A.* 2013. Vol. 1294. P. 117.
30. *Weiss J.* *Handbook of ion chromatography.* 2004. 894 p.
31. *Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* // *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 53. P. 193.
32. *Penner N.A., Nesterenko P.N.* // *J. Chromatogr. A.* 2000. Vol. 884. P. 41.

33. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. // J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 965. P. 65.
34. Penner N.A., Nesterenko P.N. // Anal. Commun. 1999. Vol. 36. P. 199.
35. Ning J., Kong F., Li D., Du Y. // J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 793. P. 193.
36. Weiss J. Handbook of ion chromatography. 2016. 1576 p.
37. Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 904. P. 33.
38. Liang C., Lucy C.A. // J. Chromatogr. A. 2010. Vol. 1217. P. 8154.
39. Bruzzoniti M., Mentasti E., Pohl C., Riviello J., Sarzani C. // J. Chromatogr. A. 2001. Vol. 925. P. 99.
40. Wheeler S.E., Houk K.N. // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114. P. 8658.
41. Schottel B.L., Chifotides H.T., Dunbar K.R. // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 68.
42. Warth L.M., Fritz J.S. // J. Chromatogr. Sci. 1988. Vol. 26. P. 630.
43. Kasiyanova T.N., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2007. Vol. 62. P. 286.
44. Okada T., Harada M., Ohki T. // Anal. Sci. 2009. Vol. 25. P. 167.
45. Yuchi A. // Anal. Sci. 2014. Vol. 30. P. 51.
46. Moldoveanu S., David V. Selection of the HPLC method in chemical analysis. 2016. 598 p.
47. Stillian J.R., Pohl C.A. // J. Chromatogr. 1990. Vol. 499. P. 249.
48. Slingsby R.W., Pohl C.A. // J. Chromatogr. 1988. Vol. 458. P. 241.
49. Warth L.M., Fritz J.S. // J. Chromatogr. 1989. Vol. 462. P. 165.
50. Stevens T.S., Langhorst M.A. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 950.
51. Strasburg R.F., Fritz J.S. // J. Chromatogr. 1991. Vol. 547. P. 11.
52. Ludwig R.C. // J. Chromatogr. 1992. Vol. 592. P. 101.
53. Krokhin O.V., Smolenkov A.D., Svintsova N.V., Obrezkov O.N., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 1995. Vol. 706. P. 93.
54. Pirogov A.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Deryugina Ya.I., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 884. P. 31.
55. Pirogov A.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 1999. Vol. 850. P. 53.
56. Jaeger W., Bohrisch J., Laschewsky A. // Prog. Polym. Sci. 2010. Vol. 35. P. 511.
57. Williams S.R., Long T.E. // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34. P. 762.
58. Rembaum A., Rile H., Somoano R.V. // J. Polym. Sci. 1970. Vol. 8. P. 457.
59. Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // J. Anal. Chem. 1998. Vol. 361. P. 288.
60. Raskop M.P., Grimm A., Seubert A. // Microchim. Acta. 2007. Vol. 158. P. 85.
61. Kasyanova T.N., Pirogov A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. С. 52.
62. Wang M.-H., Huang Z.-P., Liu J.-W., He J., Zhang J.-J., Zhu Y. // Chin. Chem. Lett. 2015. Vol. 26. P. 1026.
63. Rounds M.A., Rounds W.D., Regnier F.E. // J. Chromatogr. 1987. Vol. 397. P. 25.
64. Rounds M.A., Regnier F.E. // J. Chromatogr. 1988. Vol. 443. P. 73.
65. Ivanainen E.V., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // Вестн. Моск. ун-та. 2009. Т. 50. С. 245.
66. Gjerde D.T., Fritz J.S. // J. Chromatogr. 1979. Vol. 176. P. 199.
67. Barron R.E., Fritz J.S. // J. Chromatogr. 1984. Vol. 316. P. 201.
68. Li J., Fritz J.S. // J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 793. P. 231.
69. Schminke G., Seubert A. // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 890. P. 295.
70. Kasiyanova T.N., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // J. Anal. Chem. 2008. Vol. 63. P. 41.
71. Kitahara K., Hirai Y., Toshihama I., Hanada T., Nagashima K., Arai S., Yamashita Y. // Anal. Sci. 2001. Vol. 17. P. 1225.
72. Dragan E.S., Avram E., Axente D., Marcu C.J. // Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004. Vol. 42. P. 2451.
73. Tomoi M., Kori N., Kakuichi H. // React. Polym. 1985. Vol. 3. P. 341.
74. Tomoi M., Kori N., Kakuichi H. // Makromol. Chem. 1986. Vol. 187. P. 2753.
75. Tomoi M., Ogawa E., Hosokawa Y., Kakuichi H. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1982. Vol. 20. P. 3421.
76. Nowak M., Seubert A. // J. Anal. Chem. 2000. Vol. 366. P. 341.
77. Arata K., Nakamura H., Shouji M. // Appl. Catal. A. 2000. Vol. 197. P. 213.
78. Zikos C., Alexiou G., Ferderigos N. // Tetrahedron Lett. 2006. Vol. 47. P. 8711.
79. Gao B., Wang L., Du R. // J. Macromol. Sci. Part A. 2010. Vol. 47. P. 927.
80. Gao Y., Li H.-M. // Polym. Int. 2004. Vol. 53. P. 1436.
81. Xu H., Hu X. // React. Func. Polym. 1999. Vol. 42. P. 235.
82. Xu H., Hu X. // Polym. Bull. 1998. Vol. 40. P. 47.
83. Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2011. Vol. 66. P. 161.
84. Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Diyachkov I.A., Shpigun O.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2011. Vol. 66. P. 309.
85. Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Sorbts. i khromatogr. protsessy. 2011. Vol. 11. P. 235.
86. Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. // J. Chromatogr. A. 2014. Vol. 1323. P. 104.
87. Corradini C., Corradini D., Huber C.G., Bonn G.K. // J. Chromatogr. A. 1994. Vol. 685. P. 213.
88. Corradini C., Corradini D., Huber C.G., Bonn G.K. // Chromatographia. 1995. Vol. 41. P. 511.
89. Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Sorbts. i khromatogr. protsessy. 2011. Vol. 11. P. 473.
90. Kuznetsova O.I., Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Sorbts. i khromatogr. protsessy. 2012. Vol. 6. P. 940.
91. Shchukina O.I., Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2014. Vol. 69. P. 168.
92. Shchukina O.I., Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. // Chromatographia. 2015. Vol. 78. P. 147.
93. Uzhel A.S., Shchukina O.I., Zahirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2015. Vol. 70. P. 19.

94. *Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* // *J. Chromatogr. A*. 2015. Vol. 1408. P. 78.
95. *Barron R.E., Fritz J.S.* // *J. Chromatogr.* 1984. Vol. 284. P. 13.
96. *Bogolitsyna A.K., Pirogov A.V., Shpigun O.A., Buchberger W.* // *Sorbts. i khromatogr. protsessy*. 2006. Vol. 5. P. 827.
97. *Biesaga M., Schmidt N., Seubert A.* // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1026. P. 195.
98. *Schmidt N., Biesaga M., Seubert A.* // *Microchim. Acta*. 2004. Vol. 146. P. 119.
99. *Nowak M., Seubert A.* // *J. Chromatogr. A*. 1999. Vol. 855. P. 91.
100. *Luis S.V., Burguete M.I., Altava B.* // *React. Funct. Polym.* 1995. Vol. 26. P. 75.
101. *Schomburg G.* // *Trends Anal. Chem.* 1991. Vol. 10. P. 163.
102. *Wang H., Dong H., Yang M.* // *Trends Anal. Chem.* 2012. Vol. 31. P. 96.
103. *Wang L., Li F., Yao M., Qiu T., Jiang W., Fan L.-J.* // *React. Funct. Polym.* 2014. Vol. 82. P. 66.
104. *Coessens V., Pintauer T., Matyjaszewski K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. Vol. 26. P. 337.
105. *Huang Z., Zhu Z., Subhani Q., Yan W., Guo W., Zhu Y.* // *J. Chromatogr. A*. 2012. Vol. 1251. P. 154.
106. *Guo D., Lou C., Zhang P., Zhang J., Wang N., Wu S., Zhu Y.* // *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1456. P. 113.
107. *Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* // *Anal. Chim. Acta*. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.062>.
108. *Pohl C.* // *LC-GC Eur.* 2003. P. 62.
109. *Li Y., Yang J., Jin J., Sun X., Wang L., Chen J.* // *J. Chromatogr. A*. 2014. Vol. 1337. P. 133.
110. *Li Y., Yang J., Huang C., Wang L., Wang J., Chen J.* // *J. Chromatogr. A*. 2015. Vol. 1392. P. 28.
111. *Bocian S., Studzinska S., Buszewski B.* // *Talanta*. 2014. Vol. 127. P. 133.
112. *Studzinska S., Rola R., Buszewski B.* // *J. Chromatogr. B*. 2014. Vol. 949. P. 87.
113. *Jackowska M., Bocian S., Gawdzik B., Grochowicz M., Buszewski B.* // *Mat. Chem. Phys.* 2011. Vol. 130. P. 644.
114. *Huang Z., Xi L., Subhani Q., Yan W., Guo G., Zhu Y.* // *Carbon*. 2013. Vol. 62. P. 127.
115. *Huang Z., Wu H., Wang F., Yan W., Guo G., Zhu Y.* // *J. Chromatogr. A*. 2013. Vol. 1294. P. 152.
116. *Zhao Q., Wu S., Zhang K., Lou C., Zhang P., Zhu Y.* // *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1468. P. 73.
117. *Zhao Q., Wu S., Zhang P., Zhu Y.* // *Talanta*. 2017. Vol. 163. P. 24.
118. *Liu J., Wang Y., Cheng H., Wang N., Wu S., Zhang P., Zhu Y.* // *Talanta*. 2016. Vol. 159. P. 272.
119. *Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* // *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1470. P. 97.
120. *Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* // *J. Chromatogr. A*. 2017. Vol. 1482. P. 57.

Поступила в редакцию 20.03.17

METHODS OF PREPARING HIGH PERFORMANCE STATIONARY PHASES FOR ANION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

A.V. Zatirakha*, A.S. Uzhel, A.D. Smolenkov, O.A. Shpigun

(*Chemistry Department of Moscow State University; chair of analytical chemistry;*

**e-mail: zatirakha@analyt.chem.msu.ru*)

Development of novel high performance anion-exchange stationary phases is one of the priority tasks of modern ion chromatography (IC). Most of the studies in this field are aimed at improving selectivity of anion-exchangers and also at increasing sensitivity, efficiency, and rapidity of analysis. Since selectivity of stationary phases considerably depends on their surface chemistry, understanding the connection between the structure of anion-exchange layer and chromatographic properties of anion-exchanger is very important. This review is devoted to the methods of polymer-based substrates modification for obtaining high performance anion-exchangers for the separation of inorganic and organic anions.

Key words: polymer-based anion exchangers, ion chromatography, synthesis, determination of anions.

Сведения об авторах: *Затираха Александра Валерьевна* – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (zatirakha@analyt.chem.msu.ru); *Ужель Анна Станиславовна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (anna_uzhel@mail.ru); *Смоленков Александр Дмитриевич* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (smolenkov@analyt.chem.msu.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, член-корр. РАН, докт. хим. наук (spigun@analyt.chem.msu.ru).