АНИОНООБМЕННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АКТУАЛЬНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ

А.В.Затираха, к.х.н., **А.С.Ужель**, **А.Д.Смоленков**, к.х.н., **О.А.Шпигун**, д.х.н.,
Химический факультет МГУ, кафедра аналитической химии
zatirakha@analyt.chem.msu.ru

УДК 54.07, ВАК 02.00.02

В настоящее время в ионной хроматографии (ИХ) значительное внимание уделяется разработке новых высокоэффективных и селективных сорбентов, что неразрывно связано с общими задачами развития метода, такими как повышение чувствительности, эффективности и экспрессности анализа, и в конечном итоге обеспечивает расширение возможностей применения ИХ для решения новых, более сложных аналитических задач. В обзоре дается представление об основных тенденциях в области усовершенствования химии поверхности неподвижных фаз с целью получения высокоэффективных сорбентов для разделения неорганических и органических анионов, а также о последних разработках ведущих фирм-производителей неподвижных фаз для ИХ как за рубежом, так и в России.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее популярным современным методом определения неорганических и малых органических анионов несомненно является ионная хроматография (ИХ). Развитие метода с момента его открытия Смолем и сотр. в 1975 году [1] сопровождалось появлением все большего числа новых прорывных технологий в области ИХ, направленных на повышение экспрессности анализа и чувствительности разделения [2, 3]. К ним относятся новые типы детекторов, системы электрогенерации подвижных фаз, а также новые неподвижные фазы, в частности, монолитные и капиллярные колонки [4]. Возникающие в последнее время все более сложные аналитические задачи в области экологии, медицины, фармацевтики и пищевой промышленности требуют селективного определения органических и неорганических ионов в сложных матрицах методом ИХ, в связи с чем разработка новых неподвижных фаз с улучшенной селективностью, эффективностью и стабильностью в настоящий момент остается одной из наиболее актуальных задач современной ИХ.

Известно, что селективность анионообменника в первую очередь определяется строением функционального слоя и способом его закрепления на поверхности полимерного носителя (матрицы), а также зависит от состава элюента и температуры колонки. Эффективность колонки в ИХ в значительной степени зависит от типа матрицы, размера частиц и их монодисперсности, а также способа

упаковки, при этом важную роль играет химия поверхности неподвижной фазы [5]. Необходимость соответствия постоянно растущему уровню хроматографического оборудования обусловила потребность в разработке новых способов варьирования химии поверхности для управления селективностью и достижения максимальной эффективности. Большинство современных анионообменников имеют пелликулярную структуру с тонким ионообменным слоем на поверхности матрицы, ограничивающим диффузию ионов в поры частиц сорбента [5, 6]. Это приводит к ускорению массопереноса и обеспечивает более высокую эффективность хроматографических колонок.

Одной из главных тенденций в современной ИХ с кондуктометрическим детектированием и подавлением фоновой электропроводности элюента является использование систем онлайн-генерации гидроксидного элюента, обеспечивающих удобство в использовании, высокую чувствительность и лучшую воспроизводимость по сравнению с традиционными карбонатными элюентами, приготовленными вручную [7]. 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.

Еще одним важным параметром, определяющим применимость анионообменных колонок для решения кон-

кретных аналитических задач, является 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 [4, 6]. Такие подходы требуют использования новых полимерных матриц с ультраширокими порами, создания новой химии поверхности с большим числом ионообменных групп в функциональном слое [8], а также разработки новых способов синтеза анионообменников с возможностью контроля их ионообменной емкости.

МАТРИЦЫ АНИОНООБМЕННИКОВ

Основными требованиями, предъявляемыми к современным анионообменникам для наиболее чувствительного варианта ИХ с подавлением фоновой электропроводности, являются высокая эффективность и селективность разделения целевых анионов и отделение их от компонентов матрицы, стабильность в широком диапазоне pH, а также совместимость с органическими растворителями (ацетонитрил, метанол), используемыми для варьирования селективности и очистки разделяющей колонки [5]. С этой точки зрения наибольший интерес в качестве матриц для неподвижных фаз для ИХ представляют органические полимеры [9], в то время как неорганические материалы, такие как силикагель, диоксид циркония, углерод и оксид алюминия, находят лишь ограниченное применение в ИХ [10–14]. Так, силикагели не совместимы с подвижными фазами с высокими значениями pH, используемыми для ИХ с подавлением, поскольку они устойчивы лишь в узком диапазоне pH (2–8), поэтому они могут быть использованы только в одноколонном варианте. Низкая чувствительность в варианте ИХ без подавления ограничивает область применения анионообменников на основе силикагеля только образцами с высокой концентрацией аналитов. При работе с другими неорганическими материалами, имеющими высокую химическую стабильность, превосходящую стабильность силикагеля, часто возникают трудности при модифицировании поверхности частиц и упаковке колонок.

Предпочтение в ИХ с подавлением отдается органическим полимерам, устойчивым в широком диапазоне pH, таким как поливиниловый спирт, полиметакрилаты полиэтиленоксид, сополимеры стирола или этилвинилбензола

с дивинилбензолом (ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ, соответственно) [9], а также сверхсшитый полистирол [15–17]. Следует отметить, что из всех перечисленных органических полимеров только ПС-ДВБ, ЭВБ-ДВБ и сверхсшитый полистирол стабильны во всем диапазоне pH и могут быть использованы в сочетании с современными системами онлайн-генерации гидроксидного элюента. В то же время полиметакрилаты и поливиниловый спирт могут быть использованы только при pH 2–12, что ограничивает их применение в ИХ с подавлением карбонатными и гидрокарбонатными элюентами. Важным достоинством матриц на основе сополимеров стирола также является то, что проблема совместимости с органическими растворителями 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%-ных органических растворителях, в качестве матриц большинства коммерческих анионообменников в настоящее время используются ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ со степенью сшивки 50–55% [4, 5].

Известно, что параметры матрицы, в особенности диаметр частиц и монодисперсность, в значительной степени влияют на эффективность анионообменников. Продемонстрированные преимущества ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии, такие как экспрессность, высокое разрешение и эффективность, послужили причиной начала применения этого подхода в ИХ, что ознаменовалось появлением новых коммерческих анионообменников на основе полимерных матриц с меньшим диаметром частиц по сравнению с традиционными частицами 5–7 мкм [6]. Однако следует отметить, что в ИХ существуют определенные ограничения, не позволяющие работать с ионохроматографической системой при давлениях выше 5000 psi (~345 бар). Это связано с необходимостью использования колонок из инертного полиэфир-эфиркетона (PEEK) для упаковки анионообменников, который позволяет избежать загрязнения сорбента металлами, наблюдаемого при длительном использовании в колонках из нержавеющей стали. При давлении выше 5000 psi материал корпуса колонки, а также коммуникации (капилляры) ионного хроматографа, так же выполненные из PEEK, становятся мягкими. Из-за этого уменьшение диаметра частиц до уровня ультра-ВЭЖХ в настоящее время не представляется возможным, однако на рынке за последние несколько лет появились анионообменники для ИХ с диаметром частиц 3,5–4 мкм.

В настоящее время сорбенты с диаметром частиц 4 мкм выпускает компания Thermo Fisher Scientific (США), которая начала производить на основе таких матриц свои наиболее популярные анионообменники с агломериро-

Рис.1. Хроматограмма модельной смеси анионов на колонке IonPac AS11-HC-4μm, 250×2 мм (Thermo Fisher Scientific, США). Элюент: KOH, градиентный режим. Скорость: 15 мкл/мин. Анионы: 1 – хинат, 2 – фторид, 3 – лактат, 4 – ацетат, 5 – 2-гидроксипропанат, 6 – пропионат, 7 – формиат, 8 – бутират, 9 – метансульфонат, 10 – пируват, 11 – изовалерат, 12 – валерат, 13 – монохлорацетат, 14 – бромат, 15 – хлорид, 16 – 2-оксвалерат, 17 – нитрит, 18 – этилфосфат, 19 – трифторацетат, 20 – бромид, 21 – нитрат, 22 – цитрамалат, 23 – малат, 24 – карбонат, 25 – малонат, 26 – цитраконитат, 27 – малеат, 28 – сульфат, 29 – α-кетоглутарат, 30 – оксалат, 31 – фумарат, 32 – вольфармат, 33 – фосфат, 34 – фталат, 35 – арсенат, 36 – цитрат, 37 – хромат, 38 – изоцитрат, 39 – цис-аконитат, 40 – транс-аконитат

ванными латексами, оптимизируя их для конкретных аналитических приложений. Например, анионообменник IonPac AS18-4μm предназначен для экспрессного определения стандартных неорганических анионов, а IonPac AS11-HC-4μm – для разделения неорганических анионов и органических кислот с высоким разрешением (рис.1) [4]. Оба сорбента представлены в колонках формата 250×4 мм и 250×2 мм [6]. Среди последних разработок Thermo Fisher Scientific – колонки IonPac AS28-4μm (150×4 мм, 150×2 мм) для экспрессного и высокоэффективного определения следовых количеств неорганических анионов и низкомолекулярных карбоновых кислот. Кроме того, все новые сорбенты компании доступны в формате капиллярных колонок диаметром 0,4 мм.

Несколько лет назад компания Tosoh Bioscience представила колонку TSKgel SuperIC-Anion HS, упакованную анионообменником с диаметром частиц 3,5 мкм. Колонка формата 100×4,6 мм предназначена для быстрого определения стандартных неорганических анионов с максимальной эффективностью. Аналогичный диаметр частиц имеет анионообменник IC SI-45 4D (колонка 150×4 мм) (Showa Denko, Япония) на основе поливинилового спирта, позволяющий благодаря высокой эффективности определять

стандартные неорганические анионы и оксигалогениды менее чем за 14 мин, а также подходящий для определения некоторых карбоновых кислот.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ИОНООБМЕННИКОВ ДЛЯ ИХ

Структурное разнообразие функциональных анионообменных слоев и способов и закрепления на поверхности полимерного субстрата достаточно велико, однако не все известные типы структур сегодня находят свое применение в коммерческих колонках для ИХ. Крис Пол [6] выделил семь основных структурных типов неподвижных фаз для ИХ на основе органических полимерных матриц: (1) – непористые сорбенты с электростатически агрегированным полимерным функциональным слоем, (2) – ультрапористые матрицы с электростатически агрегированными пленками, (3) – пористые сорбенты с привитым полимером, (4) – химически модифицированные полимерные сорбенты, (5) – инкапсулированные полимером матрицы, (6) – полимерные сорбенты с адсорбированным на поверхности функциональным слоем, (7) – матрицы с поэтапно синтезированным на поверхности полимерным функциональным слоем. В коммерческих колон-

как в настоящее время преимущественно используются оба типа агломерированных сорбентов (1 и 2), сорбенты с привитым полимером (3) и с поэтапно синтезированным на поверхности полимерным функциональным слоем (7), известные, как "гиперразветвленные" фазы [8], а также

инкапсулированные и химически модифицированные сорбенты (4 и 5) (табл.1). Более того, за исключением некоторых химически модифицированных сорбентов, все упомянутые неподвижные фазы имеют так называемую пелликулярную структуру с тонким ионообмен-

Таблица 1. Коммерчески доступные анионообменные колонки на основе ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ и области их применения [4, 9, 21–23]

Колонка / Производитель	Элюент	Области применения
Химически модифицированные анионообменники*		
PRP-X100 / Hamilton (США)	п-Гидроксид-бензоат	Стандартные неорганические анионы и органические анионы
PRP-X110 / Hamilton (США)	Карбонат / гидрокарбонат	
LCA01 / Sykam (Германия)	Карбонат / гидрокарбонат	Стандартные неорганические анионы
Gelpack GL-IC-A23 / Hitachi (Япония)	Карбонат / гидрокарбонат	
ICSep AN1 / Transgenomic (США)	Карбонат / гидрокарбонат	Стандартные неорганические анионы, низкомолекулярные органические кислоты
ICSep AN1-SC / Transgenomic (США)	Карбонат / гидрокарбонат	
ICSep AN300 / Transgenomic (США)	Карбонат / гидрокарбонат	Стандартные неорганические анионы
ICSep AN300B / Transgenomic (США)	Карбонат / гидрокарбонат	Стандартные неорганические анионы, оксигалогениды
Star Ion A300 / Phenomenex (США)	Карбонат / гидрокарбонат	Стандартные неорганические анионы, бромат
Metrosep A Supp 1 / Metrohm (Швейцария)	Карбонат / Гидроксид	Оксигалогениды; цианид, сульфид
Metrosep A Supp 1 HS / Metrohm (Швейцария)	Карбонат	Быстрый анализ фосфата
Metrosep A Supp 3 / Metrohm (Швейцария)	Карбонат	Соединения серы (сульфит, сульфат, тиосульфат, роданид); полифосфаты
Metrosep A Supp 10 / Metrohm (Швейцария)	Карбонат / гидрокарбонат + перхлорат	Стандартные анионы, сульфит
Metrosep A Supp 15 / Metrohm (Швейцария)	Карбонат / гидроксид; карбонат / гидрокарбонат	Различные
Metrosep A Supp 16 / Metrohm (Швейцария)	Карбонат / гидроксид; карбонат / гидрокарбонат; гидроксид	Различные
Seporus A-UNI / "БиАСеп" (Россия)	Карбонат / гидрокарбонат; гидроксид	Стандартные неорганические анионы
Анионообменники с привитым полимером**		
IonPac AS14	Карбонат / гидрокарбонат	Стандартные неорганические анионы
IonPac AS14A		
IonPac AS15	Гидроксид	Стандартные анионы и органические кислоты

Колонка / Производитель	Элюент	Области применения
Анионообменники с агломерированными латексами**		
IonPac AS4A-SC	Карбонат / гидрокарбонат	Различные
IonPac AS9-SC		Оксигалогениды
IonPac AS9-HC		
IonPac AS12A		Фторид и оксигалогениды
IonPac AS10	Гидроксид	Неорганические анионы, органические кислоты
IonPac AS11, IonPac AS11-HC, IonPac AS11-HC-4µm		
IonPac AS16		Поляризуемые анионы
IonPac AS17-C		Стандартные неорганические анионы, соединения серы
IonPac AS18, IonPac AS18-Fast, IonPac AS18-4µm		Стандартные неорганические анионы, низкомолекулярные органические кислоты
IonPac AS28-4µm		Следовые количества неорганических анионов и низкомолекулярных органических кислот
Гиперразветвленные анионообменники		
С электростатически закрепленным функциональным слоем**		
IonPac AS22	Карбонат/ гидрокарбонат	Стандартные неорганические анионы
IonPac AS23		Стандартные неорганические анионы и оксигалогениды
IonPac AS19	Гидроксид	Стандартные неорганические анионы и оксигалогениды
IonPac AS20		Перхлорат
IonPac AS21		
IonPac AS24		Галогенуксусные кислоты
IonPac AS25		Многоярядные и поляризуемые анионы, соединения серы
IonPac AS26		Галогенуксусные кислоты
IonPac AS27		Неорганические анионы, следовые количества оксигалогенидов
С химически привитым функциональным слоем*		
Seporus AH-11 / " БиАСеп " (Россия)	Гидроксид	Стандартные неорганические анионы, оксигалогениды, органические кислоты
Seporus AH-12 / " БиАСеп " (Россия)		
Seporus AH-4 / " БиАСеп " (Россия)		

* Все на основе ПС-ДВБ матрицы.

** Все производства Thermo Fisher Scientific (США), на основе ЭВБ-ДВБ матрицы [4].

ным 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 полученных таким способом анионообменников. Однако за последние два года было предложено несколько решений данной проблемы, которые заключаются в создании тонкого анионообменного слоя на поверхности химически модифицированной матрицы [18–20], что позволило добиться высокой эффективности и селективности такого рода сорбентов.

АНИОНООБМЕННИКИ С АГЛОМЕРИРОВАННЫМИ ЛАТЕКСАМИ

Получение агломерированных фаз на основе латексов впервые было предложено Смолем в 1975 году 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 4–25 мкм и аминированных высокоемкостных пористых латексных частиц диаметром около 0,1 мкм на основе полиметакрилата или сополимера винилбензилхлорида (ВБХ) и дивинилбензола [4]. Латексы с четвертичными аммониевыми группами обычно закрепляют на поверхности матрицы посредством электростатических и вандерваальсовых 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 моно слоя латексных частиц. Селективность латексных агломерированных неподвижных фаз определяется рядом параметров, главными из которых являются природа и степень сшивки матрицы и латексов, а также структура четвертичной аммониевой группы латексных частиц [24, 25]. Это позволяет производителям получать агломерированные анионообменники с различной селективностью для решения самых разных аналитических задач.

В настоящее время большой процент коммерчески доступных анионообменников приходится именно на сорбенты с агломерированными латексами. В качестве матрицы таких сорбентов используется совместимый с органическими растворителями ЭВБ–ДВБ со степенью сшивки 55%, варьирование типа латексных частиц и функциональных групп позволяет контролировать селективность, а маленький размер латексных частиц обеспе-

чивает высокую эффективность. Следует отметить, что анионообменники с агломерированными латексами являются наиболее селективными из всех представленных на рынке сорбентов для ИХ [4, 9].

Учитывая последние тенденции в ИХ, направленные на повышение емкости анионообменников, компания Thermo Fisher Scientific (США), занимающаяся производством латексных анионообменников, начала использовать матрицы с ультраширокими порами диаметром около 200 нм. Диаметр пор и размер частиц латекса подбирают таким образом, чтобы внутренняя поверхность пор была полностью покрыта слоем латексов, что при оптимальном сочетании позволяет достичь емкости в 6–8 раз больше, чем емкость соответствующих сорбентов с латексами, агломерированными на поверхности с непористыми субстратами [6]. Примером могут служить гидроксид-селективная колонка IonPac AS11-HC и колонка для карбонатного элюента IonPac AS9-HC. Из преимуществ таких высокоемкостных сорбентов следует особо отметить улучшение разрешения, а также возможность ввода большого объема пробы и анализа образцов с высокими концентрациями определяемых компонентов. Благодаря появлению на рынке высокоемкостных электромембранных подавителей, высокоемкостные колонки находят все более широкое применение в анализе самых разных объектов.

ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ

Всего лишь несколько лет назад химическое модифицирование полимерных матриц было наименее популярным подходом для производства коммерческих анионообменников, поскольку эффективность полученных таким образом анионообменников была значительно меньше, чем эффективность агломерированных сорбентов. Кроме того, коммерческие химически модифицированные сорбенты обладали ограниченной селективностью и позволяли разделять лишь семь стандартных неорганических анионов и несколько слабоудерживаемых органических кислот (ацетат, формиат) [6]. Следует отметить, что существенными недостатками большинства химически модифицированных анионообменников являются низкое разрешение между фторидом и пиком ввода пробы, а также недостаточная селективность по отношению к оксигалогенидам, таким как бромат и хлорат, которые обычно элюируются в одно время с хлоридом и нитратом, соответственно [5]. Однако исследователи на протяжении десятилетий не оставляли попытки создания новых анионообменников с ковалентно привитыми функциональными группами с улучшенной эффективностью и селективностью. В последнее время, благодаря накопленным данным, были найдены решения, позволившие повысить

эффективность и селективность таких фаз [19, 20, 26] и приблизить химически модифицированные анионообменники к уровню коммерчески доступных сорбентов с другим типом структуры.

Можно отметить две основные причины недостаточной эффективности химически модифицированных анионообменников. Как уже упоминалось, в случае химической дериватизации полимерных матриц довольно трудно ограничить процесс модифицирования только поверхностью частиц и избежать образования функциональных групп в порах, что ведет к диффузии аналитов в поры сорбента в процессе разделения и ухудшает кинетику массопереноса. Еще одна проблема сорбентов на основе ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ заключается в наличии специфических неионообменных взаимодействий между поляризуемыми анионами, такими как нитрат, йодид, перхлорат, и гидрофобной поверхностью анионообменников. Такие взаимодействия могут оказывать негативное влияние на эффективность и симметрию пиков, а также вызывать сильное удерживание поляризуемых анионов, что характерно для всех структурных классов анионообменников, однако в наибольшей степени проявляется именно для химически модифицированных сорбентов [18–20, 27, 28]. Как показано в ряде работ [18–20, 27, 28], устранение неионообменных взаимодействий анионов с матрицей может быть достигнуто путем пространственного удаления ионообменных групп от гидрофобной поверхности полимера с помощью спейсеров или путем создания разветвленного функционального слоя, экранирующего поверхность матрицы.

На отечественном рынке новые химически модифицированные анионообменники представлены компанией ООО НТЦ "БиАСеп" [23]. Универсальная колонка Serorus A-UNI предназначена для определения семи стандартных неорганических анионов и может быть использована в сочетании как с карбонатным элюентом в изократическом режиме элюирования, так и с гидроксидным элюентом в градиентном варианте. Помимо колонок для определения стандартного набора неорганических анионов, недавно компания представила первые отечественные колонки для безреагентной ИХ, характеризующиеся улучшенной эффективностью, уникальной селективностью и позволяющие определять до 25 анионов за один анализ. Такие колонки имеют гиперразветвленный функциональный слой, закрепленный ковалентно на предварительно модифицированной матрице на основе сополимеров стирола и дивинилбензола. В данном обзоре они будут подробнее описаны в разделе, посвященном гиперразветвленным анионообменникам (раздел 2.4.2).

АНИОНООБМЕННИКИ С ПРИВИТЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ИОНООБМЕННЫМ СЛОЕМ

Анионообменники с привитым полимерным ионообменным слоем могут быть получены двумя способами: 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 коммерческих неподвижных фаз для ионной хроматографии данный подход используют не часто [29]. Однако, в отличие от химического модифицирования, этот 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.

В отличие от большинства химически модифицированных анионообменников, коммерческие анионообменные колонки с привитым полимером характеризуются хорошим разрешением между фторидом и пиком мертвого времени, кроме того, фторид хорошо отделяется от ацетата, формиата и даже от гликолята [9]. Вследствие этого, такие колонки могут быть использованы для определения фторида в изократическом режиме элюирования даже в очень сложных матрицах. Высокая степень сшивки ЭВБ-ДВБ матрицы (55%) делает анионообменники на ее основе совместимыми со 100%-ными органическими растворителями. Однако следует учитывать, что природа привитого слоя ограничивает гидролитическую стабильность таких фаз диапазоном pH 2–12.

Из наиболее свежих примеров получения сорбентов такого типа для ИХ можно отметить работу [26], в которой авторы продемонстрировали возможность ковалентной прививки полимерного ионообменного слоя на поверхность ПС-ДВБ для получения анионообменников, позволяющих работать с высокими концентрациями гидроксидного элюента. Для создания функционального слоя использовали разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ), который кватернизовали с помощью различных эпоксисоединений. Сравнение полученных в работе анионообменников с коммерческими анионообменниками аналогичного структурного типа IonPac AS14 и IonPac AS15 (Thermo Fisher Scientific, США) показало, что предложенный подход позволяет получать анионообменники, не уступающие коммерческим сорбентам ни по эффективности (до 37000 тт/м), ни по селективности. Наиболее гидрофильный из полученных сорбентов, упакованный в колонку длиной 10 см, позволил разделять до 16 анионов, включая стандартные неорганические анионы, оксигалогениды и органические кислоты, а также сильнополяризуемые анионы менее чем за 26 мин в градиентном режиме элюирования гидроксидом калия. Такие результаты позволяют сделать вывод о перспектив-

Рис.2. Хроматограмма модельной смеси анионов на колонке Separus AN-4 (ООО НТЦ "БиАСеп", Россия). Элюент: КОН, градиентное элюирование. Скорость потока: 1 мл/мин. Анионы: 1 – фторид, 2 – хинат, 3 – гликолят, 4 – ацетат, 5 – лактат, 6 – формиат, 7 – галактуронат, 8 – пропионат, 9 – хлорит, 10 – хлорид, 11 – бромат, 12 – нитрит, 13 – сульфат, 14 – малат, 15 – глутарат, 16 – оксалат, 17 – фосфат, 18 – нитрат, 19 – фумарат, 20 – цитрат, 21 – изоцитрат, 22 – транс-аконитат

ности предложенного подхода к синтезу, в будущем можно ожидать появления новых коммерческих анионообменников с привитыми полимерными слоями.

АНИОНООБМЕННИКИ С ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ

Электростатическое закрепление гиперразветвленного слоя. Пошаговое наращивание полимерного функционального слоя на поверхности матрицы является одним из самых популярных современных способов создания неподвижных фаз, используемых в коммерческой индустрии [4, 5]. Пол и Саини [8] первыми предложили процедуру модифицирования, которая позволяет получать равномерно распределенный тонкий гидрофильный ионообменный слой на поверхности сульфированной полимерной матрицы. Данный подход включает получение положительно заряженного конденсационного полимера посредством реакции диэпоксидов 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 впослед-

ствии 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 ведет к образованию гидрофильного гиперразветвленного ионообменного слоя.

Подход к созданию гиперразветвленных анионообменников имеет несколько серьезных преимуществ по сравнению с 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, а также число циклов модифицирования позволяет контролировать селективность получаемых анионообменников, что открывает возможности синтеза неподвижных фаз со смешанным механизмом разделения [30, 31].

Компания Thermo Fisher Scientific, занимающаяся производством гиперразветвленных анионообмен-

ников с электростатически закрепленным функциональным слоем, имеет достаточно широкую линейку колонок для работы как с гидроксидным, так и с карбонатным элюентом [22] (табл.1). Среди последних разработок компании – колонка IonPac AS27 (в формате 250×4 мм и 250×2 мм), которая предназначена для определения неорганических анионов и следовых количеств оксигалогенидов, в частности бромата в питьевой воде.

Ковалентное закрепление гиперразветвленного слоя. В связи с высокой популярностью и очевидными преимуществами подхода по наращиванию гиперразветвленных слоев на поверхности сульфированной матрицы, этот принцип в недавнем времени был успешно адаптирован для химически модифицированных (аминированных) полимерных матриц. Такие сорбенты обладают повышенной стабильностью из-за ковалентного закрепления функционального слоя, а возможность ковалентного закрепления ионообменного слоя напрямую к матрице через предварительно введенные заместители устраняет необходимость в формировании базового линейного полиэлектролитного слоя на поверхности [32].

Впервые возможность ковалентного закрепления гиперразветвленного функционального слоя на поверхности химически модифицированного ПС-ДВБ была продемонстрирована в работе [19]. Анионообменники, полученные после 3, 4 и 5-ти циклов модифицирования диэпоксидом и амином, позволяли разделять до девяти анионов, включая стандартные неорганические анионы, формиат и пропионат или бромат. Для ограничения диффузии анионов в поры сорбента та же группа авторов впервые предложила использовать глицин в качестве первичного амина при создании гиперразветвленного слоя на поверхности ПС-ДВБ [20]. 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 приведет к отталкиванию анионов и будет препятствовать 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. В работе описан анионообменник, позволяющий при длине колонки 25 см разделять 22 аниона, включая стандартные неорганические анионы, одно- и многозарядные органические кислоты, оксигалогениды, а также неко-

торые другие многозарядные анионы. Авторы также отметили высокую стабильность ковалентно привитого гиперразветвленного слоя при работе в градиентном режиме элюирования гидроксидом калия.

Анионообменники с гиперразветвленными слоями представлены на рынке компанией ООО НТЦ "БиАСеп". Seporus АН-11 и Seporus АН-12 – первые отечественные колонки, позволяющие работать в варианте безреагентной ИХ с подавлением фоновой электропроводности [23]. Сорбенты упакованы в колонки размером 250×4 мм и подходят для определения стандартных неорганических анионов, оксигалогенидов, а также ряда одно- и двухзарядных органических кислот. Еще один гиперразветвленный анионообменник, впервые позволивший методом ИХ с подавлением разделить до базовой линии уксусную, гликолевую, молочную и муравьиную кислоты, представлен в колонке Seporus АН-4 (рис.2). Благодаря этому колонка Seporus АН-4 может быть использована для определения профиля органических кислот во фруктовых соках и других напитках.

ВЫВОДЫ

Основные тенденции в области разработки современных анионообменников направлены на снижение диаметра частиц, повышение емкости, а также на создание пелликулярных структур с тонким ионообменным слоем на поверхности, обеспечивающих высокоэффективное и селективное определение анионов. Исторически первыми среди пелликулярных ионообменников для ИХ были анионообменники, модифицированные латексами, и сорбенты с электростатически закрепленным гиперразветвленным ионообменным слоем. Оба этих типа сорбентов сегодня занимают доминирующее положение на рынке сорбентов для ИХ, однако, с ними способны конкурировать описанные в последних работах химически модифицированные сорбенты с ковалентно привитыми разветвленными слоями. В настоящее время колонки с такими сорбентами доступны на отечественном рынке под торговым названием "Seporus".

ЛИТЕРАТУРА

1. **Small H., Stevens T.S., Bauman W.C.** Novel ion-exchange chromatographic method using conductometric detection // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. P. 1801–1809.
2. **Haddad P.R., Nesterenko P.N., Buchberger W.** Recent developments and emerging directions in ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1184. P. 456–473.
3. **Lucy C.A., Wahab M.F.** Advances in High-Speed and High-Resolution Ion Chromatography // *LC-GC Eur.* 2013. V. 26. P. 38–42.

4. **Weiss J.** Handbook of ion chromatography. 2016. 1576 p.
5. **Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.** Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: a review // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 904. P. 33–50.
6. **Pohl C.A.** Recent Developments in Ion-Exchange Columns for Ion Chromatography // *LC-GC Eur*. 2013. V. 31. P. 16–22.
7. **Liu Y., Srinivasan K., Pohl C., Avdalovic N.** Recent developments in electrolytic devices for ion chromatography // *J. Biochem. Bioph. Methods*. 2004. V. 60. P. 205–232.
8. **Pohl C., Saini C.** New developments in the preparation of anion exchange media based on hyperbranched condensation polymers // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1213. P. 37–44.
9. **Weiss J., Jensen D.** Modern stationary phases for ion chromatography // *Anal. Bioanal. Chem*. 2003. V. 375. P. 81–98.
10. **Bocian S., Studzinska S., Buszewski B.** Functionalized anion exchange stationary phase for separation of anionic compounds // *Talanta*. 2014. V. 127. P. 133–139.
11. **McNeff C., Zhao Q., Carr P.W.** High-performance anion exchange of small anions with polyethyleneimine-coated porous zirconia // *J. Chromatogr. A*. 1994. V. 684. P. 201–211.
12. **Xia Y., Liu Y., Zuo Y.** Preparation and preliminary evaluation of an agglomerated zirconia based anion exchange packing for ion chromatography // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Tech*. 2009. V. 27. P. 2495–2505.
13. **Chambers J., Pohl C., Lucy C.A.** Agglomerated carbon based phases for anion exchange chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. P. 263–269.
14. **Buchberger W., Winsauer K.** Alumina as stationary phase for ion chromatography and column-coupling techniques // *J. Chromatogr. A*. 1989. V. 482. P. 401–406.
15. **Tsyurupa M.P., Davankov V.A.** Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials // *React. Funct. Polym*. 2002. V. 53. P. 193–203.
16. **Penner N.A., Nesterenko P.N.** Application of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene to the separation of inorganic anions by ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 884. P. 41–51.
17. **Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L.** Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review // *J. Chromatogr. A*. 2002. V. 965. P. 65–73.
18. **Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.** Anion exchangers with branched functional ion exchange layers of different hydrophilicity for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1408. P. 78–86.
19. **Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.** Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1470. P. 97–103.
20. **Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.** Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1482. P. 57–64.
21. <http://www.metrohm.com/en/products/ion-chromatography/ic-columns>
22. <https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/industrial/chromatography/ion-chromatography-ic/ion-chromatography-columns.html>
23. <https://www.biasep.com/seporus>
24. **Stillian J.R., Pohl C.A.** New latex-bonded pellicular anion exchangers with multi-phase selectivity for high-performance chromatographic separations // *J. Chromatogr*. 1990. V. 499. P. 249–266.
25. **Slingsby R.W., Pohl C.A.** Anion-exchange selectivity in latex-based columns for ion chromatography // *J. Chromatogr*. 1988. V. 458. P. 241–253.
26. **Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.** Novel polymer-based anion exchangers with covalently-bonded functional layers of quaternized polyethyleneimine for ion chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 2017. V. 964. P. 187–194.
27. **Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.** Preparation and characterisation of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups // *J. Chromatogr. A*. 2014. V. 1323. P. 104–114.
28. **Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.** Novel anion exchangers with spatially distant trimethylammonium groups in linear and branched hydrophilic functional layers // *Chromatographia*. 2015. V. 78. P. 147–155.
29. **Weiss J.** Handbook of ion chromatography. 2004. 894 p.
30. **Li Y., Yang J., Huang C., Wang L., Wang J., Chen J.** Dendrimer-functionalized mesoporous silica as a reversed-phase/anion-exchange mixed-mode sorbent for solid phase extraction of acid drugs in human urine // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1392. P. 28–36.
31. **Li Y., Yang J., Jin J., Sun X., Wang L., Chen J.** New reversed-phase/anion-exchange/hydrophilic interaction mixed-mode stationary phase based on dendritic polymer-modified porous silica // *J. Chromatogr. A*. 2014. V. 1337. P. 133–139.
32. **Studzinska S., Rola R., Buszewski B.** Determination of nucleotides in infant milk formulas using novel dendrimer ion-exchangers // *J. Chromatogr. B*. 2014. V. 949. P. 87–93.