

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



ГОРБОВСКАЯ АНАСТАСИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**НОВЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ
С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СЛОЯМИ ДЛЯ
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Специальность – 1.4.2. Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель **Ужель Анна Станиславовна**

Кандидат химических наук

Официальные оппоненты **Нестеренко Павел Николаевич**

Доктор химических наук, профессор

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, ведущий научный сотрудник

Рудаков Олег Борисович

Доктор химических наук, профессор

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», кафедра химии и химической технологии материалов, заведующий кафедрой

Канатьева Анастасия Юрьевна

Кандидат химических наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, лаборатория спектральных и хроматографических исследований, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится 20 декабря 2023 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте:

<https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.5/2785>

Автореферат разослан « » ноября 2023 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук



И.А. Ананьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Хроматографическая колонка представляет собой незаменимый компонент хроматографической системы. Поскольку селективность и эффективность в значительной степени зависят от свойств неподвижной фазы, создание новых сорбентов имеет решающее значение для развития высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В последнее время всё большую популярность в области ВЭЖХ приобретают многофункциональные сорбенты. Классические неподвижные фазы идеально подходят для разделения аналитов, обладающих сходными физико-химическими свойствами, например, фазы для обращенно-фазовой (ОФ ВЭЖХ) хроматографии — для гидрофобных соединений. В свою очередь многофункциональные сорбенты обеспечивают одновременные взаимодействия разных типов и могут демонстрировать лучшую селективность разделения сложных смесей веществ, значительно отличающихся по своим физико-химическим характеристикам. Многие из таких фаз подходят для работы в режимах гидрофильной хроматографии (ГИХ) и ОФ ВЭЖХ, а также для ионообменной хроматографии (ИОХ). Подавляющее большинство таких сорбентов получают на основе силикагеля, в результате чего они имеют ограниченный рабочий диапазон рН от 2 до 8, что делает невозможным их применение в наиболее популярном режиме для разделения неорганических и многих органических анионов — ионной хроматографии (ИХ) с подавлением фоновой электропроводности и кондуктометрическим детектированием. Замена силикагеля на устойчивые во всем диапазоне рН матрицы, например, на сополимер стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) с высокой степенью сшивки, может существенно расширить возможности многофункциональных фаз, в том числе обеспечить их применение в варианте ИХ с подавлением и градиентным элюированием. Однако, для снижения нежелательных взаимодействий аналитов с матрицей и повышения эффективности сорбентов необходимо повышать степень их гидрофилизации, а также экранировать поверхность матрицы высокогидрофильными ионообменными слоями.

Цель работы заключалась в разработке подходов к получению новых ковалентно привитых многофункциональных фаз на основе ПС-ДВБ, отличающихся повышенной гидрофильностью и подходящих для работы в режимах ГИХ, ОФ ВЭЖХ и ИОХ, в том числе для ИХ с подавлением.

Достижение данной цели предполагало решение следующих **задач**:

Поиск способов гидрофилизации сорбентов в режиме ИХ с подавлением и в режиме ГИХ.

Разработка методов закрепления и формирования полимерных функциональных слоев на поверхности полимерной матрицы.

Оптимизация условий синтеза сорбентов для получения анионообменников с максимальной степенью гидрофилизации и экранирования матрицы.

Изучение хроматографического поведения неорганических, в том числе сильнополярizuемых анионов, и анионов органических кислот, в том числе алкилфосфоновых и галогенуксусных кислот, на синтезированных неподвижных фазах в режиме ИХ с подавлением.

Изучение хроматографического поведения аминокислот, сахаров, витаминов, азотистых оснований и нуклеозидов в режиме ГИХ.

Изучение хроматографического поведения алкилбензолов в режиме ОФ ВЭЖХ.

Оценка перспектив использования разработанных многофункциональных фаз для анализа реальных объектов в режимах ИОХ и ГИХ.

Оценка эксплуатационных характеристик полученных сорбентов.

Научная новизна. Разработаны методы синтеза химически модифицированных многофункциональных фаз на основе ПС-ДВБ с полимерными функциональными слоями различной структуры.

Продемонстрирована перспективность использования подхода к модифицированию ПС-ДВБ путем окисления остаточных двойных связей на его поверхности для повышения гидрофилизации получаемых сорбентов в режимах ИХ, ГИХ и ОФ ВЭЖХ.

Показана возможность увеличения степени гидрофилизации и экранирования ковалентно привитых фаз на основе ПС-ДВБ за счёт полимеризации глицидола в щелочной среде в функциональном слое сорбента и на поверхности матрицы.

Получены высокогидрофильные ковалентно привитые сорбенты на основе ПС-ДВБ, обеспечивающие экспрессное и высокоэффективное определение гидрофобных, слабо гидратированных и сильнополярзуемых аналитов. Продемонстрирована возможность одновременного определения стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов, а также галогенуксусных или фосфоновых кислот в режиме ИХ с подавлением с использованием синтезированных фаз.

Разработаны многофункциональные сорбенты, позволяющие работать в трёх режимах хроматографии и проводить разделение до 21 аниона в режиме ИХ с подавлением, 7 алкилбензолов в режиме ОФ ВЭЖХ, а также 8 аминокислот, 6 витаминов, 8 сахаров и 10 азотистых оснований и нуклеозидов в режиме ГИХ.

Практическая значимость. Сорбент на основе ацилированной матрицы с привитым полиамином, кватернизованным глицидолом, применен для определения бромидов в морских водах на фоне высокого содержания хлорида и сульфата.

Показана применимость сорбента на основе эпоксицирированной матрицы с привитым гидрофилизированным полиамином для экспрессного определения сильнополярзуемого иодида в фармацевтическом препарате.

Сорбенты на основе ацилированной матрицы с привитыми полиэлектролитами разной гидрофильности применены для экспрессного определения аминокислот и высокоселективного и высокоэффективного определения фосфоновых кислот в почвенных экстрактах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Разработанные подходы к синтезу неподвижных фаз на основе ПС-ДВБ с ковалентно закрепленным полиэтиленамином (ПЭИ), кватернизованным глицидолом, а также с привитыми полиэлектролитами, сформированными *in situ* из диэпоксида и вторичного амина, позволяют получить многофункциональные сорбенты разной гидрофильности для работы в режимах ГИХ, ОФ ВЭЖХ и ИОХ, в том числе ИХ с подавлением.

2. Управление ёмкостью и селективностью сорбентов с привитыми полиэлектролитами и ПЭИ, кватернизованным глицидолом, возможно за счёт варьирования количества реагентов, температуры и продолжительности синтеза. Оптимизация условий синтеза позволяет повысить разделяющую способность фаз с привитыми полиэлектролитами по неорганическим и органическим анионам в режиме ИХ, аминокислотам, сахарам, нуклеозидам и азотистым основаниям в режиме ГИХ.
3. Полимеризация глицидола в функциональном слое сорбента с привитым ПЭИ в щелочной среде приводит к повышению степени экранирования матрицы в режимах ИХ и ГИХ и степени гидрофилизации сорбента в режиме ИХ и получению неподвижных фаз, позволяющих одновременно определять стандартные неорганические анионы, оксогалогениды, а также галогенуксусные или фосфоновые кислоты.
4. Способ модифицирования матрицы, заключающийся в окислении двойных связей на поверхности ПС-ДВБ, приводит к существенному повышению степени гидрофилизации и экранирования сорбентов по сравнению с классическими методами химического модифицирования и к изменению порядка элюирования оксогалогенидов относительно стандартных анионов и гидрофобных фенилаланина и метионина относительно других аминокислот.
5. Высокоёмкостный сорбент с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, позволяет определять бромид в морских водах без разбавления, а низкоёмкостный сорбент с привитыми полиэлектролитами обеспечивает селективное определение алкилфосфоновых кислот в почвенных экстрактах.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена благодаря применению реагентов высокой степени чистоты, проведением анализа реальных объектов и использованием современного хроматографического оборудования. На момент проведения измерений все оборудование имело актуальное свидетельство о периодической проверке.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия по областям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); анализ объектов окружающей среды; анализ пищевых продуктов; анализ лекарственных препаратов.

Апробация результатов исследования. Результаты работы были представлены на следующих симпозиумах, съездах и конференциях: 4-ая Всероссийская конференция "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез" (Краснодар); 2020 г., Международная научная конференция «Ломоносов» (Москва): 2020-2023 гг.; 6-ая Всероссийская конференция «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар), 2021 г.; 4-й Съезд аналитиков России (Москва), 9-й Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов (Сочи), 2022 г.; 51-й Международный симпозиум по ВЭЖХ (Дюссельдорф, Германия), 2023 г.; Международная научная конференция «Интеграция современных физико-химических методов исследования в области науки и

производства» (Ташкент, Узбекистан), 2023 г. Результаты также были представлены на докладах и научных семинарах лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Публикации. По материалам работы опубликовано 19 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Результаты исследования получены лично автором или под его руководством. Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, поиске и систематизации данных литературы по теме работы, планировании, постановке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации результатов, а также в подготовке результатов исследований к публикации. Помощь в получении и обработке данных при использовании масс-спектрометрических детекторов оказана д.х.н., доц. А.Н. Ставрианиди. Под руководством автора выполнена дипломная работа Попковой Е.К.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, 5 глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 188 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 51 таблицу и 10 приложений, в списке цитируемой литературы 135 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель исследования и поставлены задачи для достижения цели, продемонстрирована научная новизна работы и ее практическая значимость, публикации по теме исследования, степень апробации работы, ее структура и объем.

Обзор литературы

В первой главе представлен обзор литературы, в котором систематизированы сведения об основных типах многофункциональных сорбентов для ВЭЖХ, матриц для их создания и способах повышения их гидрофильности. В первой части обзора литературы представлены типы матриц, используемых для создания многофункциональных сорбентов. Особое внимание уделено материалам, стабильным в широком диапазоне рН и подходящим для работы в режиме ИХ с подавлением. Во второй части приведена классификация современных многофункциональных фаз по типам режимов ВЭЖХ, в которых они работают. В третьей части рассмотрены способы гидрофилизации сорбентов (преимущественно на примере анионообменников для ИХ с подавлением на основе полимерных матриц). Для оценки гидрофильности анионообменников предложено использовать ряд селективностей. По снижению $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$ можно судить о снижении степени сшивки функционального слоя и повышении степени гидрофилизации сорбента, по уменьшению $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ — о снижении влияния неионообменных взаимодействий, по снижению $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ — о повышении степени экранирования ароматической матрицы. На

основании обзора литературы сделаны выводы, подтверждающие актуальность выбранной темы исследования и способов решения поставленных задач.

Экспериментальная часть

Вторая глава включает описание используемых в работе химических реактивов, материалов, оборудования, условий и техники проведения экспериментов. В качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали ПС-ДВБ со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен $5,5 \pm 0,5$ мкм, площадью поверхности 650 м²/г, средний объём пор 0,6 см³/г и средним диаметром пор 4 нм. В работе использовали стальные колонки размером 100 × 4 мм. Полученные сорбенты с привитыми полимерными слоями разной структуры охарактеризовали с помощью термодесорбционной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Для удобного сравнения фаз в режимах ГИХ и ОФ ВЭЖХ селективность и эффективность по каждому классу определяли в одинаковых условиях, которые даны в табл. 1. Для определения мёртвого времени для всех классов использовали воду. Для получения итоговых хроматограмм модельных смесей условия элюирования могли изменить.

Таблица 1. Условия изучения удерживания тестовых анализов

Класс веществ	Доля водной части в подвижной фазе, об. %	Состав водной части	Скорость потока, мл/мин	Детектирование
Углеводы	15	H ₂ O	1,0	УФ, 190 нм
Слабоудерживаемые витамины	7	100 мМ АФБ ¹ рН 3.0		УФ, 270 нм
Сильноудерживаемые витамины	30			
Аминокислоты	15	5 мМ ФБ ² рН 6.5		УФ, 210 нм
Азотистые основания и нуклеозиды	10	20 мМ АФБ рН 3.0	0,5	УФ, 254 нм
Тест Танака		20 мМ ААБ ³ рН 4.7		
Алкилбензолы		H ₂ O		

¹ АФБ Аммонийно-форматный буферный раствор

² ФБ Фосфатный буферный раствор

³ ААБ Аммонийно-ацетатный буферный раствор

Результаты и их обсуждение

Результаты и их обсуждение представлены в главах 3-5.

Глава 3 разделена на три раздела: «Сорбенты с привитыми полиэлектролитами», «Сорбенты с привитыми ПЭИ, кватернизованным глицидолом» и «Влияние способа модифицирования матрицы на хроматографические свойства сорбентов».

Сорбенты с привитыми полиэлектролитами

В первом разделе описано влияние условий синтеза и способов гидрофилизации на свойства сорбентов с привитыми полиэлектролитами, сформированными *in situ* из 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ) и вторичных аминов различной структуры. Для оценки влияния условий синтеза на селективность анионообменников в качестве вторичного амина выбрали диметиламин (ДМА) из-за его простой структуры. Сорбент п(В-DMA) служил прототипом для исследования влияния условий синтеза на свойства анионообменников. Его получали при температуре 60°C и в течение 4 ч с использованием 1,48 ммоль 1,4-БДДГЭ и 1,37 ммоль DMA на основе химически модифицированного

ПС-ДВБ (рис. 1). Для получения других фаз увеличивали температуру синтеза, его продолжительность или количество реагентов. В работе выбраны реакции, характеризующиеся высокими выходами, минимальным числом побочных реакций, а при синтезе зачастую использовали избыток реагентов. Тем не менее, невозможно

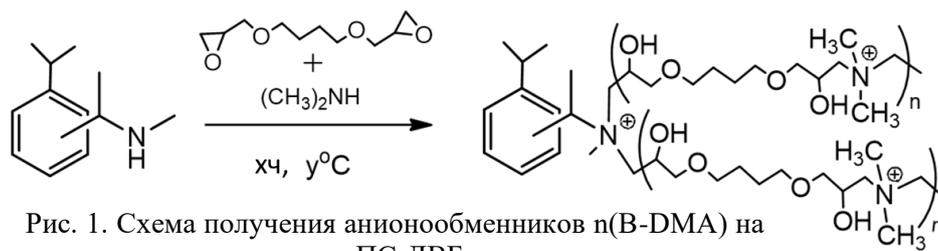


Рис. 1. Схема получения анионообменников n(B-DMA) на основе аминированного ПС-ДВБ и их предполагаемая структура.

гарантировать лишь один вариант протекания реакций, а достоверных способов подтверждения структуры нанослоя на поверхности частиц ПС-ДВБ не существует,

поэтому в работе приведены предполагаемые структуры получаемых сорбентов.

Исследование полученных фаз показало, что их ёмкость можно увеличить за счёт увеличения количества реагентов, а повысить гидрофильность возможно путем проведения синтеза при 80°C (табл. 2). В то же время повышение температуры и продолжительности синтеза снижает ёмкость фаз с привитыми полиэлектролитами, а также их эффективность и селективность по некоторым ключевым парам неорганических анионов и органических кислот. Увеличение ёмкости ведёт к менее заметному снижению эффективности и повышению селективности лишь некоторых пар (например, пары хлорид/лактат). Фаза n(B-DMA) обеспечила разделение 19 анионов, сорбент с 3-х кратным количеством реагентов n(B-DMA) x3 — 20 анионов, а наибольшей разделяющей способностью характеризовалась фаза n(B-DMA) x10, позволившая разделить смесь из 21 компонента (рис. 2). Стоит отметить, что гидрофильность полученных фаз довольно низкая, и они не подходят для разделения сильнополярзуемых анионов, поэтому далее предложены дополнительные способы её повышения.

Таблица 2. Ёмкости, факторы удерживания и эффективность хлорида, а также коэффициенты селективности по парам, отражающим степень гидрофилизации функционального слоя в режиме ИХ. Элюент: 15 мМ КОН для всех, кроме n(B-DMA) 80°C: 7 мМ КОН. Температура колонки: 30°C

Фаза	n(B-DMA)	n(B-DMA) 70°C	n(B-DMA) 80°C	n(B-DMA) 9ч	n(B-DMA) 24ч	n(B-DMA) x3	n(B-DMA) x10
Ёмкость, мкмоль/г	240	100	40	130	100	330	420
k'(Cl)*	1,5	0,72	0,34	0,93	0,73	1,9	2,4
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	3,93	3,29	2,77	3,21	3,36	4,18	4,3
$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	1,94	1,79	1,59	1,76	1,81	1,89	1,81
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	1,64	1,52	1,44	1,5	1,54	1,63	1,63
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	6,92	5,3	4,17	5,49	5,18	6,99	7,15
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$	1,76	1,61	1,5	1,71	1,54	1,67	1,66
N(Cl), тг/м	38000	26000	22000	15500	21500	32000	26500

*k' при 15 мМ КОН

Для экранирования гидрофобной матрицы и увеличения плотности прививки полиэлектролитов получали сорбент ВРЕI-n(B-DMA) путём прививки ПЭИ к аминированному ПС-ДВБ и закрепления на аминогруппы ПЭИ полиэлектролитов. Для повышения гидрофильности отдельных ионообменных центров заменяли ДМА на более гидрофильный амин — метилэтанолламин (МЭА). Кроме того, фазу n(B-МЕА) x3 получали

при 80°C для повышения гидрофильности и с увеличенными в 3 раза количествами реагентов для повышения ёмкости. Также для повышения гидрофильности ионообменных центров и степени экранирования матрицы ионообменные центры n(B-DMA) модифицировали с помощью глицидола при нагревании и получали фазу n(B-DMA)-GI.

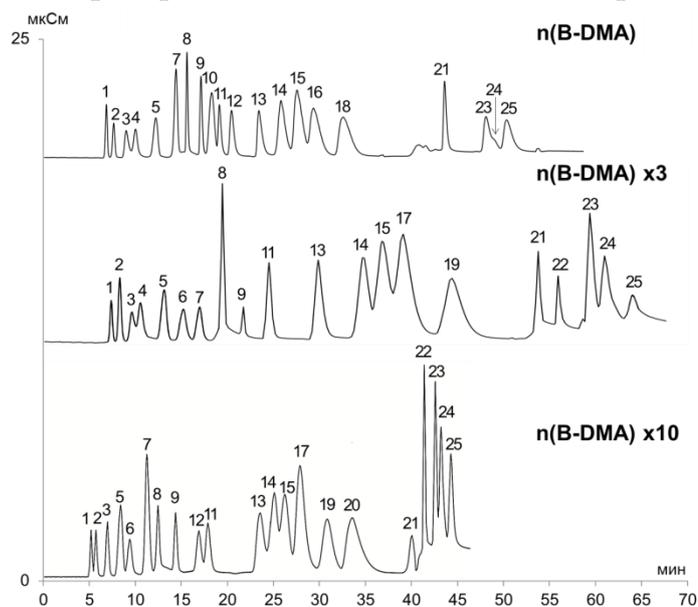


Рис. 2. Разделение модельных смесей анионов на сорбентах с привитыми полиэлектrolитами, полученными с разным количеством реагентов. Элюент: n(B-DMA): 0–12 мин – 3 мМ NaOH, 12–13 мин – 3–12 мМ NaOH, 39–40 мин – 12–35 мМ NaOH; n(B-DMA) x3: 0–16 мин – 3 мМ NaOH, 16–17 мин – 3–12 мМ NaOH, 50–52 мин – 12–40 мМ NaOH; n(B-DMA) x10: 0–9 мин – 7 мМ NaOH, 9–10 мин – 7–17 мМ NaOH, 35–37 мин – 17–60 мМ NaOH. Скорость потока: 1 мл/мин. 1 – фторид, 2 – иодат, 3 – глюконат, 4 – хинат, 5 – ацетат, 6 – лактат, 7 – хлорид, 8 – хлорит, 9 – нитрит, 10 – пропионат, 11 – бромид, 12 – пируват, 13 – нитрат, 14 – сульфат, 15 – малат, 16 – сукцинат, 17 – оксалат, 18 – глутарат, 19 – малеат, 20 – хлорат, 21 – фумарат, 22 – фосфат, 23 – цитрат, 24 – изоцитрат, 25 – транс-аконитат.

Наиболее перспективным для получения фаз с высокой гидрофильностью оказался подход к одновременной прививке ПЭИ и полиэлектrolитных цепей, о чём свидетельствует значительное снижение предложенных параметров по сравнению с фазой прототипом (табл. 3). Недостатком данного подхода являлось снижение абсолютной эффективности хлорида, а также относительной эффективности поляризуемых анионов. Это может быть связано с неравномерным покрытием частиц ПЭИ, в результате чего экранирование может быть неполным. Кроме того, массоперенос через объёмный полимерный слой также может быть замедлен, что тоже приводит к снижению эффективности.

Таблица 3. Факторы удерживания хлорида, коэффициенты селективности по выбранным парам, абсолютная эффективность по хлориду, относительные эффективности поляризуемых анионов ($N(A_n^-)/N(Cl^-)$), эффективность анионов и асимметрия пиков сильнополяризуемых анионов. Элюент: 15 мМ KOH, кроме сильнополяризуемых: 30 мМ KOH

Фаза	n(B-DMA)		BPEI-n(B-DMA)		n(B-MEA) x3		n(B-DMA)-GI	
	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As
$k'(Cl^-)^*$	1,5		1,1		1,2		1,8	
$\alpha(NO_3^-/Cl^-)$	3,93		3,43		3,76		4,96	
$\alpha(BrO_3^-/Cl^-)$	1,94		1,36		1,75		2,10	
$\alpha(NO_3^-/Br^-)$	1,64		1,42		1,53		1,72	
$\alpha(ClO_3^-/Cl^-)$	6,92		4,93		6,09		8,72	
$\alpha(ClO_3^-/NO_3^-)$	1,76		1,44		1,62		1,76	
N(Cl ⁻), тт/м	38000		28000		28500		32500	
$N(Br^-)/N(Cl^-)$	1,1		0,9		0,8		1,1	
$N(NO_3^-)/N(Cl^-)$	1,1		0,8		0,8		0,8	
$N(ClO_3^-)/N(Cl^-)$	0,6		0,4		0,6		0,5	
Анион	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As	N, тт/м	As
I ⁻	11000	2,4	6500	1,4	11000	1,3	—	—
SCN ⁻	8000	3,1	5500	1,4	7000	1,5	—	—
ClO ₄ ⁻	6000	3,6	3500	1,5	11500	1,6	—	—

*k' при 15 мМ KOH

К уменьшению параметров гидрофильности привела и замена ДМА на более гидрофильный амин, однако фаза n(B-MEA) x3 заметно проигрывала в степени экранирования ВРЕI-n(B-DMA). Это подтверждает необходимость повышения плотности прививки полиэлектролитов для обеспечения высокой степени экранирования матрицы. В то же время подход к модифицированию анионообменников с привитыми полиэлектролитами глицидолом оказался неперспективным при использовании фаз на основе химически модифицированной гидрофобной матрицы с большим количеством реакционноспособных групп на поверхности.

Так как наибольшее влияние гидрофобные взаимодействия с матрицей оказывают на удерживание сильнополяризуемых анионов, для оценки перспективности подходов к повышению сорбентов также имеет смысл использовать параметры их удерживания (табл. 3). Сорбент n(B-MEA) x3 характеризовался лучшей симметрией и эффективностью пиков сильнополяризуемых анионов, а механизм их удерживания на нём преимущественно ионообменный. На фазе n(B-MEA) x3 смесь 10 анионов удалось разделить за 30 мин в градиентном режиме при температуре 40°C (рис. 3).

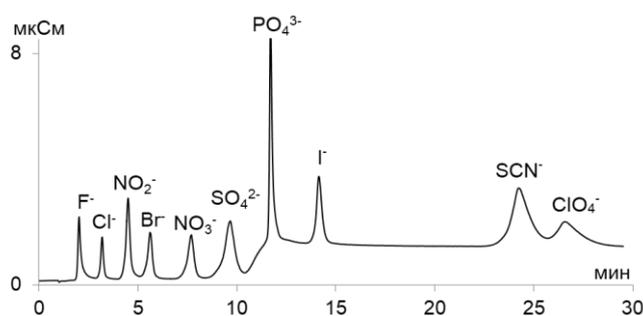


Рис. 3. Хроматограмма смеси 7 стандартных анионов и сильнополяризуемых анионов на сорбенте n(B-MEA) x3. Градиент KOH: 0-9 мин: 8 мМ KOH, 9-11 мин: 8-45 мМ KOH. Скорость потока: 1 мл/мин. Температура колонки: 40°C.

Для исследования свойств неподвижных фаз с привитыми полиэлектролитами в режиме ГИХ выбрали: сорбент-прототип n(B-DMA), наиболее гидрофильные в режиме ИХ фазы ВРЕI-n(B-DMA) и n(B-MEA) x3, а для выявления влияния ионообменной ёмкости на свойства в ГИХ — сорбент n(B-DMA) x10. Их селективность и вклад различных взаимодействий оценивали с помощью теста Танака (табл. 4).

Таблица 4. Результаты теста Танака для сорбентов с привитыми полиэлектролитами. Условия см. табл. 1

Сорбент	n(B-MEA) x3	n(B-DMA)	n(B-DMA) x10	ВРЕI-n(B-DMA)
k(U)	0,80	1,00	1,44	3,10
$\alpha(OH)$	1,68	1,84	2,04	2,22
$\alpha(CH_2)$	1,10	1,14	1,21	1,35
$\alpha(V/A)$	1,40	1,30	1,40	1,63
$\alpha(CX)$	0	0	0	0
$\alpha(AX)$	89,8	173,7	128,6	109,5
$\alpha(Tb/Tr)$	0,42	0,26	0,27	0,22

Параметр k(U), характеризующий гидрофильное удерживание в режиме ГИХ, возрастал в ряду n(B-MEA) x3 < n(B-DMA) < n(B-DMA) x10 << ВРЕI-n(B-DMA). Гидроксильная селективность $\alpha(OH)$ и метиленовая селективность $\alpha(CH_2)$ возрастали аналогично k(U), однако менее значительно. Все фазы демонстрировали близкие коэффициенты селективности по стереоизомерам пары видарабин/аденозин $\alpha(V/A)$, за исключением ВРЕI-n(B-DMA), для которой $\alpha(V/A)$ несколько выше. Предсказуемо катионообменная селективность $\alpha(CX)$ отсутствовала для всех сорбентов. С другой стороны, $\alpha(AX)$ возрастала в ряду n(B-MEA) x3 < ВРЕI-n(B-DMA) < n(B-DMA) x10 < n(B-

DMA) и совершенно не коррелировала с ионообменной ёмкостью в режиме ИХ и $k'(Cl^-)$. Это свидетельствует о лучшем экранировании ароматического ядра функциональными слоями, содержащими гидрофильные полиэлектролиты с МЭА или привитой ПЭИ, а также лучшем экранировании для фазы, полученной с повышенным количеством реагентов $n(B-DMA) \times 10$. В результате гидрофобный анион *p*-толуолсульфонат удерживается меньше на фазах с лучшим экранированием. Также на примере фазы $n(B-DMA)$ показано, что диапазон ϕ_{min} , в котором происходит переключение с режима удерживания ГИХ на ОФ ВЭЖХ, различен для каждого аналита, а вклад в удерживание аминокислот электростатических взаимодействий мал.

Порядок элюирования большинства аминокислот соответствовал параметрам Ханша $\log R$ или наличию ОН-группы (например, для тирозина) (рис. 4а). Основным отличием по сравнению с неподвижными фазами на основе силикагеля являлось удерживание фенилаланина, который на фазе с наименьшей ёмкостью $n(B-DMA)$ элюировался позже тирозина и может служить индикатором доступности гидрофобной матрицы. Повышение

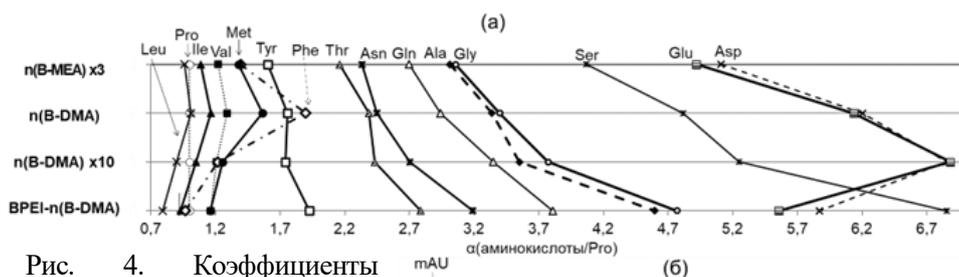
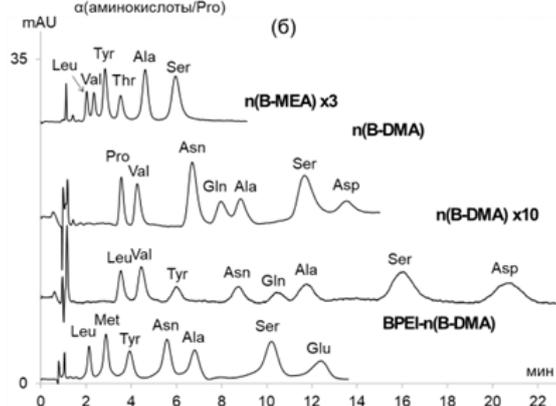


Рис. 4. Коэффициенты селективности $\alpha(аминокислоты/Pro)$ (а) и хроматограммы разделения их смесей (б) на полученных фазах с привитыми полиэлектролитами. Условия: (а) см. табл. 1; (б) Элюент: $CH_3CN - 5$ мМ ФБ, pH 6,5 (85:15, об. %) для всех, кроме ВРЕИ-n(B-DMA): 80:20, об. %. Другие условия см. табл. 1.



числа привитых полиэлектролитов, ёмкости сорбента и гидрофильности функционального слоя за счёт замены DMA на МЭА, а также экранирование матрицы с помощью ПЭИ приводили к снижению его удерживания. В результате на наиболее гидрофильном сорбенте ВРЕИ-n(B-DMA) фенилаланин

элюировался раньше пролина. Хроматограммы разделения смесей аминокислот на синтезированных сорбентах представлены на рис. 4б. Лучшей разделяющей способностью обладала фаза $n(B-DMA) \times 10$. В то же время сорбенты $n(B-DMA)$ и ВРЕИ-n(B-DMA) позволили разделить 7 аминокислот за меньшее время, причём, в отличие от остальных, для второй фазы использовали элюент с 20% водной фазы вместо 15%, обладающей большей элюирующей способностью.

Применение полученных фаз с привитыми полиэлектролитами в режиме ОФ ВЭЖХ показали на примере разделения смеси алкилбензолов. Их порядок элюирования и рост удерживания с уменьшением содержания ацетонитрила в подвижной фазе с 90 до 50% подтвердили удерживание в ОФ режиме. Наименьшее удерживание наблюдалось на фазе с привитым ПЭИ с наибольшей гидрофильностью в ИХ и ГИХ (рис. 5а). Для остальных сорбентов можно отметить корреляцию с $k(U)$ для алкилбензолов с короткими радикалами, и несогласование с ним для алкилбензолов с более длинными цепями, что вероятно связано с заменой МЭА на более гидрофобный

ДМА. Все сорбенты характеризовались близкой селективностью и позволяли разделить смесь 7 алкилбензолов за 6-7 мин (рис. 5б, 5в). Повысить разрешение пиков возможно за счёт увеличения доли воды в подвижной фазе. Наибольшей эффективностью (от 17000 до 23500 тт/м) и симметрией (A_s от 0,9 до 1,1) характеризовалась фаза с гидрофильными полиэлектролитами $n(\text{B-MEA}) \times 3$. В то же время фаза с привитым полиамином и полиэлектролитами обладала самой низкой эффективностью, что связано с затруднённым массопереносом и согласуется с данными в режиме ИХ и ГИХ.

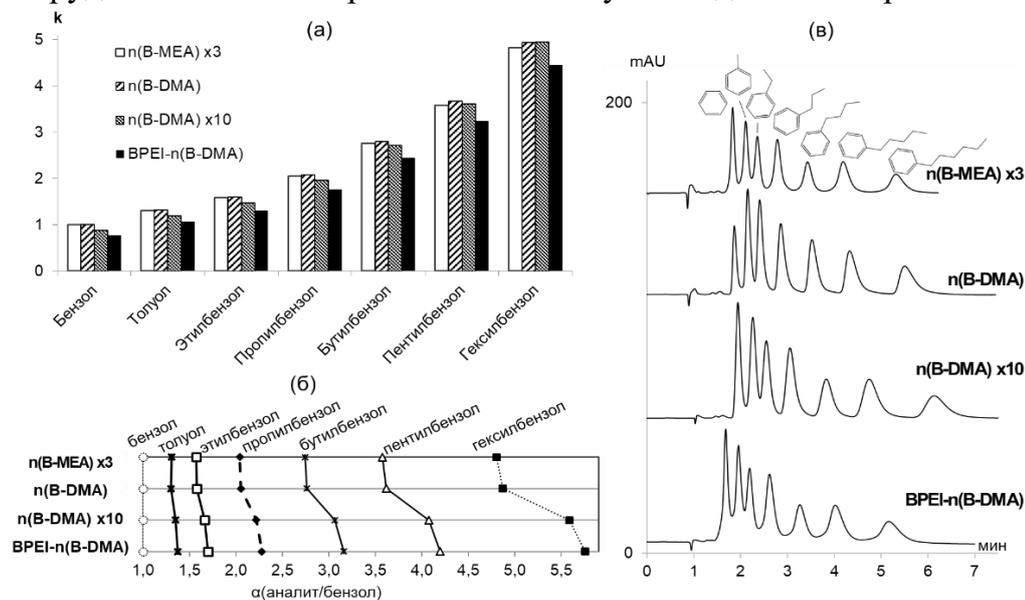


Рис. 5. Факторы удерживания алкилбензолов (а), их коэффициенты селективности α (аналит/бензол) (б) и хроматограммы разделения смеси алкилбензолов (в) на полученных фазах с привитыми полиэлектролитам и. Условия см. табл. 1.

Таким образом, наибольшей гидрофильностью и наиболее высокой степенью экранирования обладал анионообменник с привитым ПЭИ и полиэлектролитами. Увеличение количества реагентов при синтезе полиэлектролитов и повышение гидрофильности вторичного амина, используемого при их синтезе, позволяет повысить разделяющую способность и эффективность сорбентов, а также улучшить форму пиков некоторых аналитов.

Сорбенты с привитыми ПЭИ, кватернизованным глицидолом

Сорбент $\text{BPEI-GI} \times 1$, полученный с 19 ммоль глицидола на 1 г матрицы при 60°C и в течение 3 ч, служил прототипом для исследования влияния условий синтеза (количества глицидола, температуры и времени синтеза) на свойства анионообменников. При синтезе других фаз увеличивали температуру синтеза, его продолжительность или количество глицидола. Для большинства анионообменников значения селективностей, характеризующие гидрофильность сорбентов и степень экранирования матрицы, менялись незначительно (табл. 5). Среди исследуемых факторов температура, также как и для сорбентов с привитыми полиэлектролитами, оказывала наибольшее влияние на степень гидрофилизации и экранирования ароматической матрицы при разделении анионов. По сравнению с наиболее гидрофильными фазами с привитыми полиэлектролитами, описанными выше, сорбенты с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, характеризовались более высокой гидрофильностью и степенью экранирования, о чем свидетельствовали меньшие параметры гидрофильности даже для наименее гидрофильной фазы-прототипа $\text{BPEI-GI} \times 1$. Ёмкость сорбентов оценивали по $k'(\text{Cl}^-)$, так как поведение хлорида определяется только ионообменными взаимодействиями. Влиянием элюирующей силы гидроксид-иона на $k'(\text{Cl}^-)$ можно пренебречь, поскольку все полученные сорбенты демонстрировали близкую

гидрофильность. С увеличением количества глицидола и температуры синтеза наблюдался рост ионообменной ёмкости сорбентов. При повышении продолжительности синтеза с 3 до 10 ч $k'(Cl^-)$ сначала возрастал, а затем снижался для сорбента, синтезированного в течение 24 ч, что может быть связано с протеканием реакции элиминирования по Гофману.

Таблица 5. Факторы удерживания хлорида и коэффициенты селективности по парам, отражающим степень гидрофиллизации функционального слоя, в зависимости от условий синтеза. Элюент: 8 мМ КОН для всех, кроме ВРЕI-GI 3 — 3 мМ КОН, ВРЕI-GI 4 — 4 мМ КОН

Сорбент	$k'(Cl^-)*$	$\alpha(NO_3^-/Cl^-)$	$\alpha(BrO_3^-/Cl^-)$	$\alpha(NO_3^-/Br^-)$	$\alpha(ClO_3^-/Cl^-)$	$\alpha(ClO_3^-/NO_3^-)$	$N(Cl^-)$, тт/м
Влияние количества глицидола							
ВРЕI-GI x1	0,6	3,38	1,33	1,42	4,56	1,35	25500
ВРЕI-GI x3	1,3	3,25	1,29	1,34	4,21	1,29	31000
ВРЕI-GI x10	2,4	3,38	1,25	1,30	4,27	1,26	19000
Влияние температуры синтеза							
ВРЕI-GI 60°C	1,3	3,25	1,29	1,34	4,21	1,29	31000
ВРЕI-GI 70°C	2,0	3,31	1,25	1,32	4,14	1,25	29000
ВРЕI-GI 80°C	2,3	3,16	1,15	1,27	3,73	1,18	36000
Влияние продолжительности синтеза							
ВРЕI-GI 3 ч	2,0	3,31	1,25	1,32	4,14	1,25	29000
ВРЕI-GI 10 ч	3,6	3,13	1,19	1,27	3,78	1,21	34500
ВРЕI-GI 24 ч	2,7	3,24	1,18	1,26	3,85	1,19	39000
Влияние полимеризации глицидола при повышении pH реакционной среды							
ВРЕI-GI 1	2,0	3,09	1,24	1,30	3,87	1,25	26500
ВРЕI-GI 2	1,8	2,91	1,19	1,27	3,46	1,19	19000
ВРЕI-GI 3	0,5	2,76	1,24	1,33	3,42	1,24	26000
ВРЕI-GI 4	0,4	2,60	1,16	1,25	3,00	1,16	25500

*элюент: 8 мМ КОН.

Варьирование условий синтеза привело к незначительным изменениям относительных эффективностей поляризуемых и сильнополяризуемых анионов, что еще раз подтверждает близкую гидрофильность полученных сорбентов. Наиболее любопытным оказался анионообменник ВРЕI-GI x10, для которого наблюдали значительное улучшение симметрии пика хлората ($A_s = 1,3$) при низких абсолютных эффективностях аналитов, которые не удалось значительно изменить при повторном синтезе и упаковке данного сорбента.

На синтезированных фазах изучали удерживание одно- и двухосновных органических кислот и впервые оксоанионов. Увеличение количества глицидола оказало незначительное влияние на удерживание одноосновных органических кислот (рис. 6а), но привело к снижению относительного удерживания большинства исследуемых двухосновных органических кислот (рис. 6б). Так, сорбент ВРЕI-GI x10 являлся первой ковалентно привитой фазой на основе аминированного ПС-ДВБ, позволившей элюировать малат, тартрат и сукцинат до сульфата. Значительное уменьшение удерживания почти всех двухосновных органических кислот может быть связано с увеличением объёма ионообменных центров, в результате чего объёмные анионы, в особенности наиболее гидрофобных и больших органических кислот, удерживаются слабее на сорбентах с такими функциональными группами. При исследовании удерживания оксоанионов (рис. 6в) оказалось, что относительное удерживание селената, селенита и сульфита с увеличением количества глицидола практически не изменяется, в то же время наблюдалось увеличение удерживания вольфрамата, тиосульфата, хромата и молибдата. Значительного влияния температуры и

продолжительности синтеза на удерживание органических кислот, селената, селенита и сульфита не выявлено, что свидетельствует о близких структурах функциональных слоев сорбентов. Что касается остальных оксоанионов, то увеличение температуры синтеза и его продолжительности с 3 до 10 ч, как и увеличение количества глицидола, привело к росту их относительного удерживания, хотя и к менее существенному.

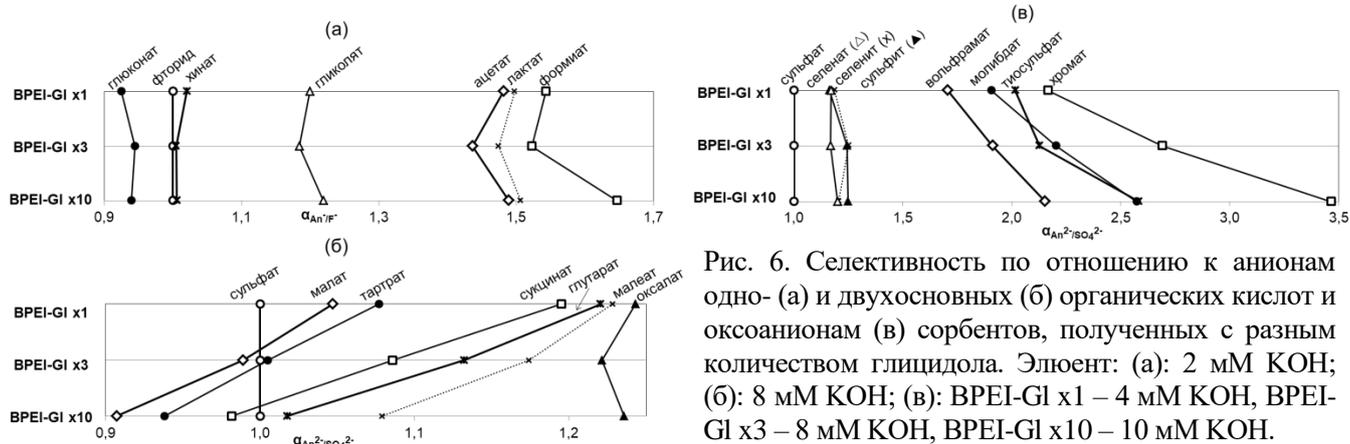


Рис. 6. Селективность по отношению к анионам одно- (а) и двухосновных (б) органических кислот и оксоанионам (в) сорбентов, полученных с разным количеством глицидола. Элюент: (а): 2 мМ КОН; (б): 8 мМ КОН; (в): BPEI-GI x1 – 4 мМ КОН, BPEI-GI x3 – 8 мМ КОН, BPEI-GI x10 – 10 мМ КОН.

Влияние добавления щелочи в реакционную среду на свойства фаз оценивали с помощью 4 сорбентов, при синтезе которых варьировали количество глицидола, pH реакционной среды в разные моменты времени, а также продолжительность синтеза (табл. 6). В качестве температуры синтеза выбрали 80°C. В ряду BPEI-GI 1 > BPEI-GI 2 > BPEI-GI 3 > BPEI-GI 4 почти все предложенные для оценки гидрофильности параметры уменьшались, что говорит о её росте (табл. 5). Сорбент BPEI-GI 4 также характеризовался максимальной эффективностью по поляризуемым анионам среди сорбентов данной серии и достаточно высокой симметрией пика иодида ($A_s = 1.5$), несмотря на вклад в удерживание сильнополяризуемых анионов неионообменных взаимодействий.

Таблица 6. Обозначения сорбентов, условия обработки глицидолом и предполагаемые доминирующие процессы

Сорбент	Способ модифицирования ПС-ДВБ	Количество глицидола, моль	Время синтеза, ч	Добавление КОН	Предполагаемый доминирующий процесс
BPEI-GI 1	Ацилирование уксусным ангидридом и восстановительное аминирование МА	0,02	3	—	кватернизация
BPEI-GI 2		0,02	4	через 3 ч после добавления глицидола	кватернизация в первые 3 ч, затем полимеризация оставшегося глицидола
BPEI-GI 3		0,02	3	одновременно с глицидолом	полимеризация
BPEI-GI 4		0,02 моль в начале синтеза и 0,02 моль через 4 ч	10	через 3 ч после добавления первой порции глицидола	кватернизация в первые 3 ч, затем полимеризация оставшегося и второй порции глицидола
EBPEI-GI 1	Эпоксидирование, аминирование МА и прививка ПЭИ	0,06	10	—	кватернизация
EBPEI-GI 2		0,1 моль в начале синтеза и 0,1 моль через 4 ч	10	через 3 ч после добавления первой порции глицидола	кватернизация в первые 3 ч, затем полимеризация оставшегося и второй порции глицидола

Наиболее гидрофильный в режиме ИХ из полученных на данном этапе сорбент BPEI-GI 4 позволил разделить такие гидрофобные аналиты как галогенуксусные или алкилфосфоновые кислоты в присутствии 7-ми стандартных анионов и оксогалогенидов

за 23 минуты в градиентном режиме элюирования при использовании КОН в качестве элюента (рис. 7). Определение галогенуксусных кислот — важная задача при анализе вод, подвергшихся хлорированию, а алкилфосфоновые кислоты, представляющие собой неселективные гербициды и их метаболиты, а также регуляторы роста растений, важно определять в объектах окружающей среды. При этом полученная неподвижная фаза может обеспечить высокочувствительное определение алкилфосфоновых и галогенуксусных кислот в сочетании ИХ с масс-спектрометрическим детектированием (МС-детектированием). Условия градиентного элюирования подобраны таким образом, чтобы участки хроматограммы, содержащие пики матричных компонентов (хлорид, сульфат, фосфат) при возможности и необходимости можно было вырезать для последующего МС-детектирования.

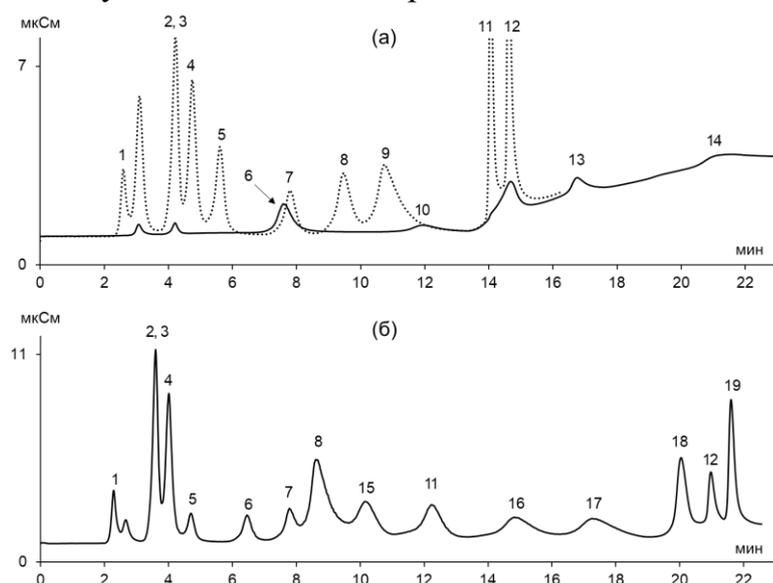


Рис. 7. Хроматограмма смеси стандартных неорганических анионов, окогалогенидов и анионов галогенуксусных (а) или алкилфосфоновых кислот (б) на колонке ВРЕI-GI 4: 1 – фторид, 2 – хлорид, 3 – хлорит, 4 – бромат, 5 – нитрит, 6 – монохлорацетат, 7 – бромид, 8 – нитрат, 9 – хлорат, 10 – монобромацетат, 11 – сульфат, 12 – фосфат, 13 – дихлорацетат, 14 – дибромацетат, 15 – 3-ГМФП, 16 – трет-бутилфосфонат, 17 – этефон, 18 – бутилфосфонат, 19 – глифосат. Элюент: (а): 0-12 мин: 2 мМ КОН, 12-15 мин: 2,5-40 мМ КОН, 16-20 мин: 40-60 мМ КОН; (б): 0-17,5 мин: 2,5 мМ КОН, 17,5-27,5 мин: 2,5-40 мМ КОН. Скорость потока: 0,95 мл/мин. Температура колонки: 20°С.

Для всех полученных сорбентов провели тест Танака в режиме ГИХ (табл. 7). Увеличение количества глицидола, температуры и продолжительности синтеза привело к возрастанию $k(U)$ по сравнению с сорбентом-прототипом ВРЕI-GI x1, при этом наибольшие значения наблюдались для фаз ВРЕI-GI x10, ВРЕI-GI 70°С и ВРЕI-GI 10 ч. Выявлено, что повышение числа заряженных групп за счёт повышения анионообменной ёмкости, либо за счёт повышения числа замещённых аминогрупп ПЭИ ведет к увеличению толщины водного слоя, в то время как внедрение полиглицидола в структуру сорбента уменьшает или не влияет на нее. Для всех фаз $\alpha(AH)$ снижался, что говорит об уменьшении удерживания п-толуолсульфоната из-за снижения неионообменных взаимодействий с матрицей. Повышение рН реакционной среды почти не оказало влияния на другие параметры теста Танака, кроме $k(U)$. Наиболее заметное изменение — уменьшение на 25% наблюдали для анионообменной селективности $\alpha(AH)$ для фазы ВРЕI-GI 4, что подтверждает лучшее экранирование матрицы и снижение гидрофобных взаимодействий между ней и п-толуолсульфонатом.

Из-за незначительного различия в гидрофильности полученные сорбенты демонстрировали близкую селективность по отношению к исследуемым классам полярных аналитов. В связи с этим для демонстрации их возможностей в режиме ГИХ выбрали фазу ВРЕI-GI x3 с промежуточным значением $k(U)$. Она обеспечила разделение до базовой линии 8 аминокислот за 17 мин с эффективностью до 14000 тт/м и высокой

симметрией пиков, а также неполное разделение пар изолейцин/лейцин и валин/изолейцин (рис. 8а). Для пика наиболее гидрофобного фенилаланина наблюдались достаточно низкая симметрия и наименьшая эффективность. Селективность фазы ВРЕI-GI x3 по отношению к аминокислотам близка к таковой для ВРЕI-n(B-DMA). Однако, благодаря лучшей форме пиков и селективности по некоторым парам (например, аспарагин/треонин), а также меньшим факторам удерживания аналитов, она позволила разделить больше аминокислот.

Таблица 7. Величины коэффициентов селективности теста Танака для сорбентов с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, при варьировании условий синтеза. Условия см. гл. 2.7.

Сорбент	k(U)	$\alpha(OH)$	$\alpha(CH_2)$	$\alpha(V/A)$	$\alpha(CX)$	$\alpha(AX)$	$\alpha(Tb/Tr)$
Влияние количества глицидола							
ВРЕI-GI x1	1,10	2,09	1,31	1,46	0	68,3	0,26
ВРЕI-GI x3	1,32	1,93	1,30	1,41	0	59,1	0,31
ВРЕI-GI x10	1,56	1,98	1,31	1,37	0	61,7	0,38
Влияние температуры синтеза							
ВРЕI-GI 60°C	1,32	1,93	1,30	1,41	0	59,1	0,31
ВРЕI-GI 70°C	1,46	1,92	1,32	1,39	0	56,7	0,34
ВРЕI-GI 80°C	1,38	1,86	1,31	1,39	0	52,3	0,37
Влияние продолжительности синтеза							
ВРЕI-GI 3 ч	1,46	1,92	1,32	1,39	0	56,7	0,34
ВРЕI-GI 10 ч	1,57	1,91	1,34	1,38	0	60,9	0,33
ВРЕI-GI 24 ч	1,38	1,86	1,29	1,38	0	56,6	0,43
Влияние полимеризации глицидола при повышении pH реакционной среды							
ВРЕI-GI 1	1,01	2,09	1,30	1,43	0	57,0	0,29
ВРЕI-GI 2	0,88	2,16	1,32	1,43	0	56,2	0,27
ВРЕI-GI 3	1,02	2,07	1,28	1,45	0	55,6	0,31
ВРЕI-GI 4	0,77	1,94	1,28	1,41	0	41,8	0,36

Кроме того, сорбент ВРЕI-GI x3 позволил разделить 8 нуклеозидов и азотистых оснований за 10 мин с эффективностью от 8500 до 13500 тт/м (рис. 8б). Также на данном сорбенте возможно разделение 6 водорастворимых витаминов за 20 мин в градиентном режиме (рис. 8в). Эффективность по витаминам лежала в пределах от 7000 до 19500 тт/м. Сорбент ВРЕI-GI x3 обеспечила разделение 4 сахаров за 10 мин с эффективностью до 6500 тт/м, а также неполное разрешение пар фруктоза/ксилоза и сахароза/лактоза (рис. 8г). Стоит отметить, что данная фаза, также как и ранее описанные фазы с привитыми полиэлектролитами, обладает аномальной селективностью. В результате ВРЕI-GI x3 характеризовалась низкой эффективностью по многим сахарам, их пики уширены, а в случае, например, пика глюкозы наблюдалось даже его раздвоение, что видно на хроматограмме. Несмотря на выявленные тенденции, даже наиболее гидрофильный сорбент, полученный на данном этапе работы, можно охарактеризовать лишь как фазу средней гидрофильности, а для ее повышения необходимы дальнейшие исследования. Вероятно, ограничение в повышении степени гидрофиллизации ковалентно привитых фаз связано со способом модифицирования ПС-ДВБ, приводящем к созданию якорных аминогрупп не только на поверхности, но и внутри частиц, в результате чего часть ионообменных центров оказывается в слабо гидратированном окружении. Предположительно, изменение способа модифицирования ПС-ДВБ может благоприятно сказаться на гидрофильности фаз.

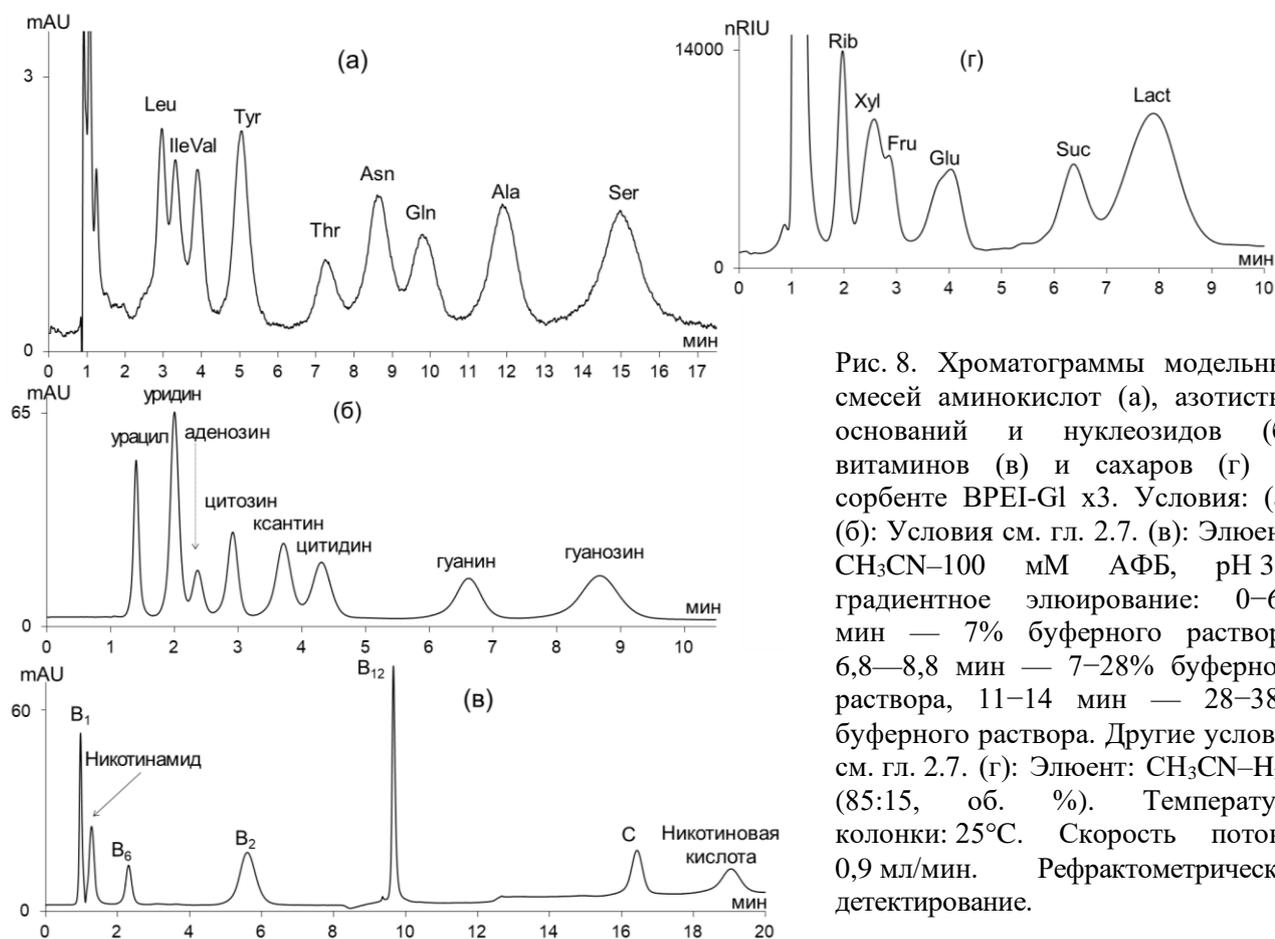


Рис. 8. Хроматограммы модельных смесей аминокислот (а), азотистых оснований и нуклеозидов (б), витаминов (в) и сахаров (г) на сорбенте ВРЕI-GI x3. Условия: (а), (б): Условия см. гл. 2.7. (в): Элюент: CH_3CN –100 мМ АФБ, pH 3.0; градиентное элюирование: 0–6,8 мин — 7% буферного раствора, 6,8–8,8 мин — 7–28% буферного раствора, 11–14 мин — 28–38% буферного раствора. Другие условия см. гл. 2.7. (г): Элюент: CH_3CN – H_2O (85:15, об. %). Температура колонки: 25°C. Скорость потока: 0,9 мл/мин. Рефрактометрическое детектирование.

Влияние способа модифицирования матрицы на хроматографические свойства сорбентов

Следующим этапом работы стало изменение способа модифицирования ПС-ДВБ. Вместо ацилирования и восстановительного аминирования для создания неподвижных фаз впервые предложено использовать окисление остаточных двойных связей на поверхности ПС-ДВБ до эпокси-групп. Важно отметить, что в реакции эпоксирирования участвуют остаточные двойные связи, которые в структуре ПС-ДВБ расположены в основном на поверхности, а не в глубине частиц. С точки зрения создания гидрофильных анионообменников есть два пути дальнейшего модифицирования полученных эпокси-групп на поверхности ПС-ДВБ (рис. 9). Первый заключается в их раскрытии амином (например, метиламином (МА)) с целью получения якорных аминогрупп для последующего закрепления функционального слоя. Второй — гидролиз эпокси-групп с образованием диольных групп, который позволит повысить степень экранирования и гидрофильность поверхности ПС-ДВБ.

Перед тем как приступить к синтезу анионообменников со сложными полимерными слоями, необходимо оценить влияние количества якорных амино- и диольных групп на степень гидрофилизации сорбентов как в режиме ИХ, так и в ГИХ. Для этого синтезировали фазы с простым разветвлённым функциональным слоем. Для получения всех фаз на основе эпоксирированного ПС-ДВБ (Е) проводили аминирование с помощью МА, гидролиз остаточных эпокси-колец в кислой среде при нагревании и дальнейшее алкилирование аминогрупп 1,4-БДДГЭ (ЕВ) (рис. 9), далее проводили аминирование продукта. Для получения сорбентов с разветвлённым слоем в качестве

амин выбрали диметилэтаноламин (ДМЭА). Так получали фазу EB-DMEA x1 и сорбент с увеличенными на всех стадиях синтеза в 5 раз количествами реагентов — EB-DMEA x5. Для первого преобладающими якорными группами являются диольные, а для второго — аминогруппы. Для дополнительного экранирования матрицы в структуре этих сорбентов проводили полимеризацию глицидола при повышенном pH реакционной среды и получали фазы EB-DMEA x1 GI и EB-DMEA x5 GI. Предсказуемо, повышение количества реагентов привело к увеличению ёмкости сорбента (табл. 8), а активация процесса полимеризации глицидола — к снижению ионообменной ёмкости.

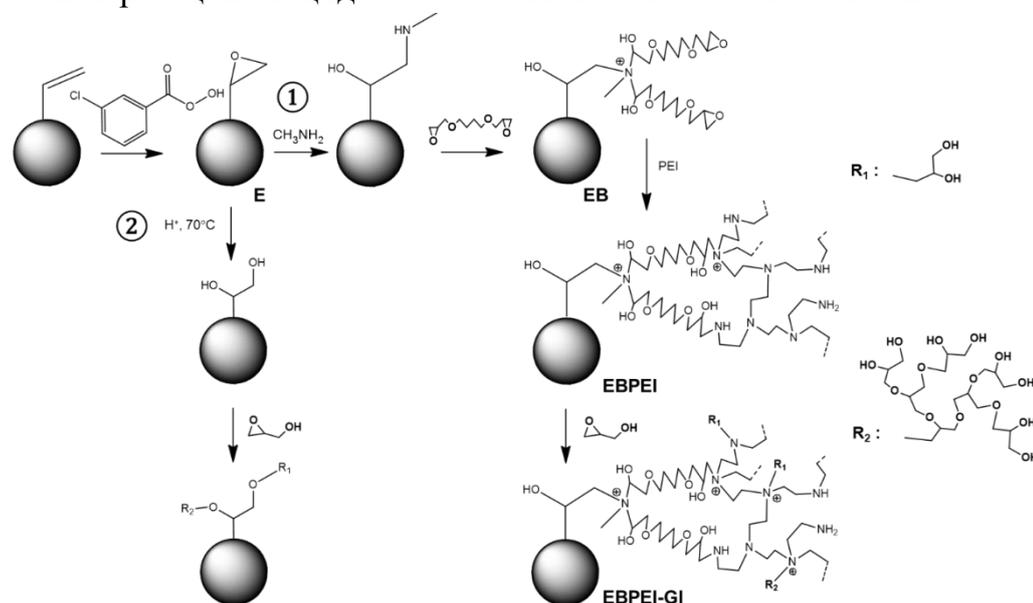


Рис. 9. Схема получения эпоксирированной матрицы, анионообменников EBPEI-GI на её основе и их предполагаемая структура. R₁, R₂ — возможные заместители, которые могут образовываться при кватернизации аминогрупп ПЭИ и полимеризации глицидола в структуре сорбента.

Таблица 8. Ёмкости, коэффициенты селективности по выбранным парам, абсолютная эффективность по хлориду и относительные эффективности поляризуемых анионов ($N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$), а также величины коэффициентов селективности теста Танака для фаз с разветвлённым слоем. Элюент для анионов: 1 мМ КОН, кроме EB-DMEA x5 – 8 мМ КОН и EB-DMEA x5 GI – 5 мМ КОН. Условия теста Танака см. табл. 1

Сорбент	EB-DMEA x1		EB-DMEA x1 GI		EB-DMEA x5		EB-DMEA x5 GI	
Ёмкость, мкмоль/г	26		14		61		48	
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	4,86		4,06		3,53		3,13	
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	1,52		1,38		1,49		1,37	
$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	2,41		1,77		1,72		1,52	
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	8,17		6,09		5,67		4,61	
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$	1,68		1,50		1,60		1,47	
$N(\text{Cl}^-)$, тг/м	31000		29500		41000		34500	
Анион	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As
Br^-	0,9	1,2	0,4	1,7	0,6	1,5	0,7	1,2
NO_3^-	0,7	1,8	0,4	1,8	0,5	1,8	0,7	1,3
ClO_3^-	0,4	2,2	0,2	2,7	0,3	2,5	0,4	2,0
$k(\text{U})$	0,54		0,52		0,73		0,72	
$\alpha(\text{OH})$	1,49		1,48		1,74		1,77	
$\alpha(\text{CH}_2)$	1,02		1,03		1,09		1,09	
$\alpha(\text{V/A})$	1,16		1,17		1,24		1,26	
$\alpha(\text{CX})$	1,03		0,36		0,68		0	
$\alpha(\text{AX})$	39,0		25,8		119,8		87,6	
$\alpha(\text{Tb/Tr})$	0,60		0,64		0,34		0,38	

Оценка перспективности преобладания определенного типа якорных групп (амино- или диольных) для закрепления ионообменного функционального слоя или полиглицидола в режиме ИХ и ГИХ показала преимущество якорных аминогрупп (табл. 8). Фаза EB-DMEA x5 продемонстрировала значительно меньшее удерживание алкилбензолов в режиме ОФ-ВЭЖХ по сравнению с наиболее гидрофильным из полученных сорбентов на основе ацилированного ПС-ДВБ — VPEI-n(B-DMA) (рис. 10а). Селективность по отношению к алкилбензолам схожая на обеих фазах (рис. 10б). Таким образом, даже относительно простой функциональный слой на поверхности эпоксицированного ПС-ДВБ позволяет существенно снизить удерживание гидрофобных аналитов по сравнению с сорбентами на основе ацилированной матрицы со сложными слоями. Фаза EB-DMEA x5 позволила разделить смесь 7 алкилбензолов за 13 мин с использованием в качестве подвижной фазы вода: ацетонитрил в соотношении 30:70 по объему с эффективностью до 17000 тт/м (рис. 10в).

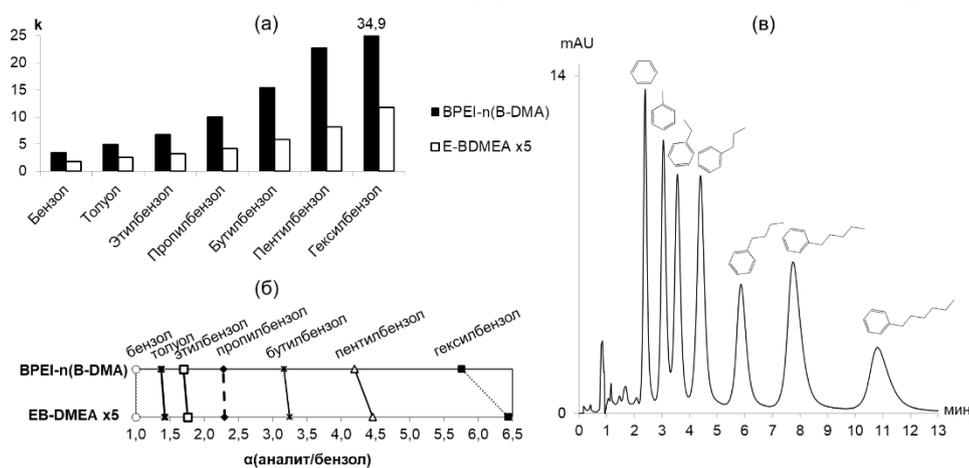


Рис. 10. Факторы удерживания алкилбензолов (а), их коэффициенты селективности α (аналит/бензол) (б) для фаз VPEI-n(B-DMA) и EB-DMEA x5 и хроматограммы разделения смеси 7 алкилбензолов на фазе EB-DMEA x5 (в). Элюент: $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ (30:70, об.%). Другие условия см. гл.. табл. 1

степени экранирования дополнительно полимеризовать глицидол в структуре сорбента при повышенном pH реакционной среды. В результате получено два анионообменника: EVPEI-n(B-MEA) и EVPEI-n(B-MEA)-GI.

В режиме ИХ фаза EVPEI-n(B-MEA) характеризовалась довольно высокой гидрофильностью и степенью экранирования, о чём говорят одни из самых низких параметров, полученных в данной работе (табл. 9). За счёт полимеризации глицидола их удалось дополнительно понизить, что привело к изменению порядка элюирования для пары $\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-$ (рис. 11а), а также к росту ёмкости. Снижение удерживания галогенуксусных кислот является подтверждением сравнительно высокой гидрофильности и степени экранирования полученных фаз (рис. 11а), например, по сравнению с фазой VPEI-GI 4 (рис. 7а). Однако, данные фазы характеризовались низкой эффективностью, что может быть связано с низкой скоростью массопереноса в объёмном полимерном слое.

Для обеих фаз в режиме ГИХ провели тест Танака (табл. 9). Фаза E-VPEI-n(B-MEA) характеризуется наибольшими $k(U)$, $\alpha(\text{OH})$ и $\alpha(\text{CH}_2)$ из всех фаз, полученных в данной работе, а также из фаз на основе ПС-ДВБ, описанных в литературе. В то же время полимеризация глицидола приводит к снижению этих параметров, а также к резкому

Подход к одновременной прививке ПЭИ и полиэлектролитных цепей было интересно перенести на более гидрофильную матрицу. Кроме того, для создания полиэлектролитов было предложено использовать более гидрофильный МЭА, а для увеличения

снижению $\alpha(\text{AX})$, несмотря на большую ёмкость в режиме ИХ, что подтверждает повышение степени экранирования матрицы за счёт закрепления фрагментов полиглицидола. В режиме ГИХ подробно исследовали удерживание аналитов разных классов на наиболее гидрофильной фазе EBPEI-n(B-MEA) и провели сравнение её характеристик с таковыми для сорбента BPEI-n(B-DMA). По эффективности и симметрии пиков азотистых оснований, нуклеозидов и витаминов сравниваемые колонки различались незначительно, для пиков многих аналитов можно отметить размывание переднего фронта. Форма пиков сахаров лучше на фазе EBPEI-n(B-MEA), которая характеризовалась в 2 раза большей эффективностью для сахарозы, но также и в 2 раза меньшей эффективностью для мальтозы, в то время как по остальным сахарам различия менее значительны. Для фазы на основе эпоксицирированной матрицы наблюдалось небольшое снижение разделяющей способности по отношению к азотистым основаниям и нуклеозидам, которое связано с уменьшением селективности (рис. 12а). Изменение селективности вплоть до порядка элюирования также наблюдалось для пары витаминов никотиновая/аскорбиновая кислота (рис.12б). Повышение удерживания более гидрофильной аскорбиновой кислоты относительно никотиновой является ещё одним свидетельством высокой гидрофильности фазы. Сорбент EBPEI-n(B-MEA) характеризовался высокой $\alpha(\text{OH})$ и, в отличие от большинства описанных ранее в работе фаз, обеспечил неполное разделение пары фруктоза/арабиноза, а также неполное разделение пары манноза/глюкоза, что невозможно на других сорбентах. В результате он позволяет разделить смесь 8 сахаров за 11 мин при повышении температуры колонки до 50°C с использованием элюента с 20% водной фазы (рис. 12в).

Таблица 9. Коэффициенты селективности по выбранным парам, факторы удерживания хлорида и сульфата, а также абсолютная эффективность по хлориду и относительные эффективности поляризуемых анионов ($N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$) для фаз на основе эпоксицирированной матрицы. Элюент: EBPEI-n(B-MEA) — 8 мМ КОН, EBPEI-n(B-MEA)-GI – 4 мМ КОН, EBPEI-GI 1– 10 мМ КОН, EBPEI-GI 2 – 2 мМ КОН; для сильнополяризуемых анионов: 30 мМ КОН

Анионообменник	EBPEI-n(B-MEA)		EBPEI-n(B-MEA)-GI		EBPEI-GI 1		EBPEI-GI 2	
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	2,73		1,98		2,40		2,34	
$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	1,31		1,17		1,07		1,07	
$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	1,12		0,98		0,85		0,78	
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	3,57		2,07		2,02		1,84	
$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$	1,27		1,05		0,84		0,79	
$k'(\text{Cl}^-)^*$	1,3		1,7		1,3		0,6	
$k'(\text{SO}_4^{2-})^*$	4,1		8,2		—		—	
$N(\text{Cl}^-)$, тг/м	26500		20000		18500		20000	
Анион	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As	$N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$	As
NO_3^-	0,3	1,6	0,8	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
ClO_3^-	0,2	2,3	0,5	1,2	0,7	1,0	0,7	1,0
I	0,14	2,3	0,26	1,4	0,46	1,40	0,45	1,3
$k(\text{U})$	3,18		2,24		1,71		1,47	
$\alpha(\text{OH})$	2,34		2,01		1,86		1,82	
$\alpha(\text{CH}_2)$	1,41		1,35		1,37		1,36	
$\alpha(\text{CX})$	0		0		0		0	
$\alpha(\text{AX})$	86,9		41,4		24,5		14,1	

* элюент: 8 мМ КОН

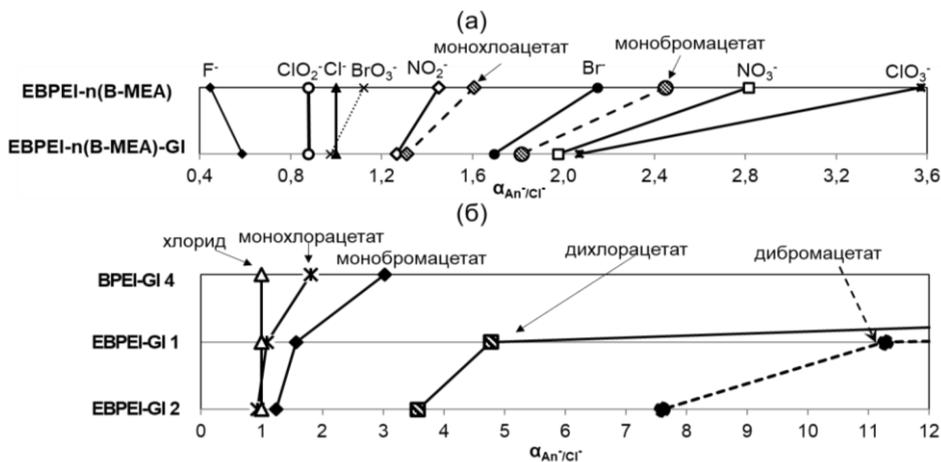


Рис. 11. Селективность по отношению к стандартным анионам, оксогалогенидам и галогенуксусным кислотам сорбентов на основе эпоксицирированной матрицы. Элюент: см. табл. 9.

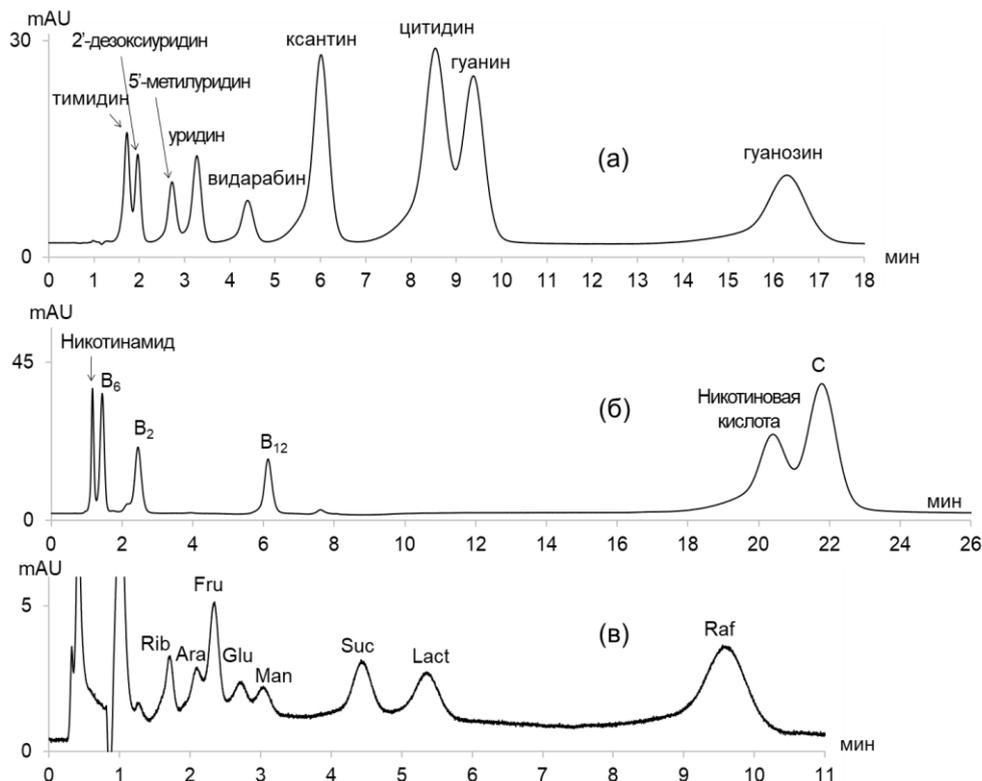


Рис. 12. Хроматограммы модельных смесей азотистых оснований и нуклеозидов (а), витаминов (б) и сахаров (в) на сорбенте EBPEI-n(B-MEA). Условия: (а) см. табл. 1, (б): Элюент: CH₃CN – 100 мМ АФБ, рН 3,0; градиентное элюирование: 0-3 мин — 15% буферного раствора, 3-4,5 мин — 15-20% буферного раствора, 5,5-7 мин — 20-35% буферного раствора. Другие условия см. табл. 1. (в): CH₃CN – H₂O: (80:20, об. %). Температура колонки: 50°C. Другие условия см. табл. 1.

Подход к получению сорбентов за счёт прививки ПЭИ с последующей кватернизацией его аминогрупп глицидолом, в том числе при повышении рН реакционной среды, показал себя наиболее перспективным для получения гидрофильных анионообменников. Фазы данного типа на основе эпоксицирированного ПС-ДВБ для повышения ёмкости получали с увеличенным количеством глицидола и при 80°C, а для увеличения степени экранирования дополнительно полимеризовали глицидол в структуре сорбента в щелочной среде. В результате получены сорбенты EBPEI-GI 1 и EBPEI-GI 2, условия синтеза которых указаны в табл. 6. Для второго сорбента, синтезированного с добавлением КОН, ёмкость оказалась примерно в 2 раза меньше, несмотря на большее количество добавленного глицидола — 69 мкмоль/г, в то время как для EBPEI-GI 1 — 120 мкмоль/г. Такая разница в ёмкости обусловила различный выбор элюентов для тестирования сорбентов.

Как и ожидалось на основании результатов, представленных выше, степень гидрофилизации и экранирования матрицы сорбента, полученного с добавлением КОН, в режиме ИХ несколько выше, чем у фазы EBPEI-GI 1 (табл. 9). При сравнении фаз,

полученных на эпоксицированной матрице, с наиболее гидрофильным сорбентом с аналогичным функциональным слоем ВРЕИ-Г1 4 отмечено существенное снижение всех предложенных параметров, а также удерживания галогенуксусных кислот (рис. 11б). Особенно стоит отметить изменение порядка элюирования оксогалогенидов относительно стандартных анионов при замене способа модифицирования матрицы. При осуществлении ацилирования и восстановительного аминирования вне зависимости от структуры функционального слоя сорбентов бромат всегда удерживался дольше хлорида, а хлорат дольше нитрата. В результате, такие сорбенты невозможно использовать при определении следовых количеств оксогалогенидов. В то же время за счет закрепления гидрофилизированного с помощью глицидола ПЭИ на поверхности эпоксицированного ПС-ДВБ впервые удалось элюировать бромат до хлорида, а хлорат до бромидов на ковалентно привитых фазах на основе ПС-ДВБ (рис. 13). Более того, сорбенты ЕВРЕИ-Г1 1 и ЕВРЕИ-Г1 2 не позволяют разделять пару нитрат/бромид, что говорит о значительном снижении влияния ионообменных взаимодействий за счёт изменения способа модифицирования матрицы.

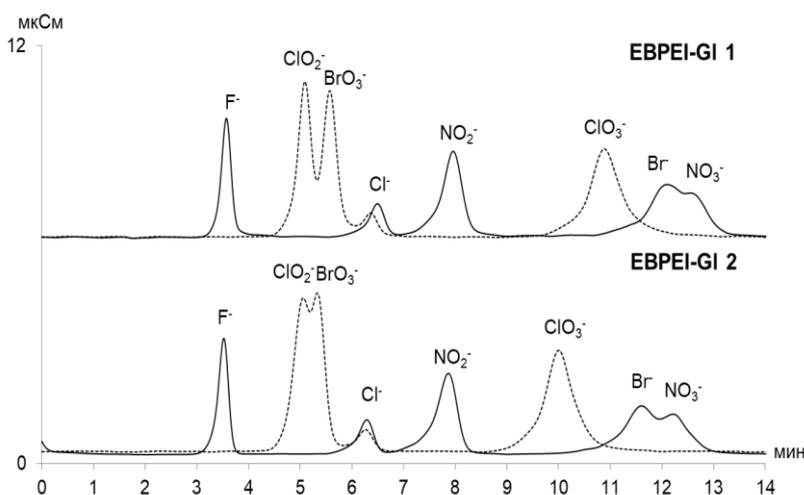


Рис. 13. Хроматограммы стандартных однозарядных анионов и оксогалогенидов на сорбентах на основе эпоксицированной матрицы. Элюент: ЕВРЕИ-Г1 1 – 4 мМ КОН, ЕВРЕИ-Г1 2 – 2 мМ КОН. Скорость потока: 1 мл/мин.

Сорбенты на основе эпоксицированного ПС-ДВБ по эффективности и асимметрии пиков сопоставимы с сорбентом ВРЕИ-Г1 4 (табл. 5, 9), однако важно отметить высокую симметрию пика хлорат-иона, которую не обеспечивают другие сорбенты в работе. Переход к эпоксицированной матрице также не приводит к возрастанию эффективности по сильнополяризуемым анионам, но позволяет добиться повышения симметрии их пиков,

а также приводит к преимущественно ионообменному механизму их удерживания.

Данные теста Танака свидетельствуют о возможности использовать полимеризацию глицидола для повышения степени экранирования матрицы, но о слабых перспективах её использования для повышения гидрофильности сорбента в режиме ГИХ (табл. 9). Наиболее гидрофильный согласно тесту Танака сорбент ЕВРЕИ-Г1 1 исследовали в ГИХ и провели его сравнение с фазой ВРЕИ-Г1 х3. С точки зрения селективности при сравнении с ВРЕИ-Г1 х3 можно отметить значительное снижение относительного удерживания (вплоть до изменения порядка элюирования) гидрофобных аминокислот — фенилаланина, метионина и тирозина (рис. 14а). В результате фенилаланин и метионин на новом сорбенте элюируются раньше пролина, что является характерным для гидрофильных фаз на основе силикагеля и говорит о снижении влияния гидрофобных взаимодействий этих аналитов с матрицей. Сорбент ЕВРЕИ-Г1 1 позволяет разделить смесь 7 аминокислот за 20 мин с эффективностью до 14500 тт/м и высокой симметрией пиков (рис. 14б), 6 витаминов за 18 мин с эффективностью до 9500 тт/м (рис. 14в) и 5

сахаров за 9 мин с эффективностью до 6500 тт/м, а также позволяет элюировать раффинозу за 20 мин (рис. 14г).

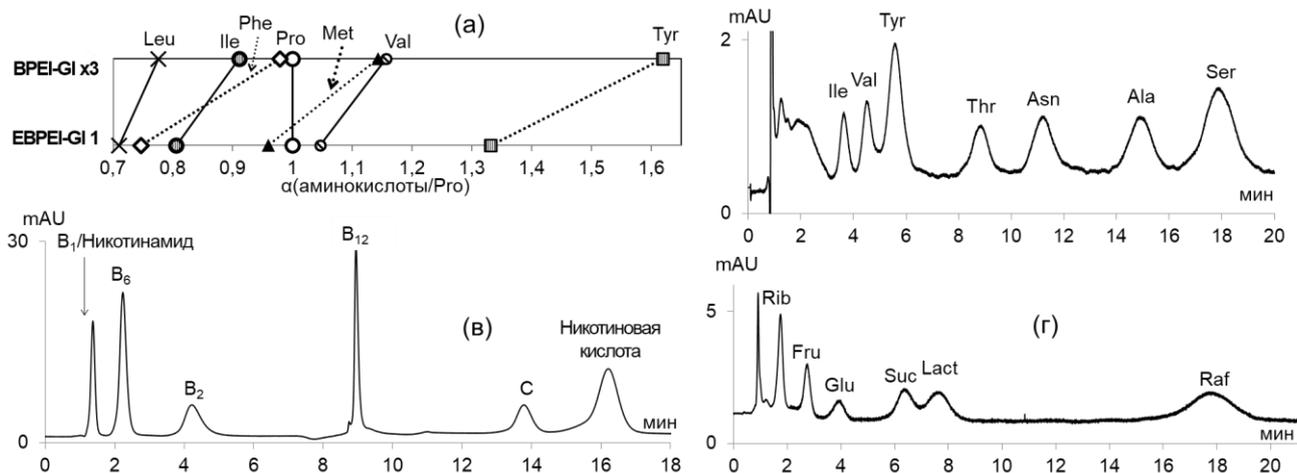


Рис. 14. Коэффициенты селективности α (аминокислоты/Pro) (а), хроматограммы разделения смесей аминокислот (б), витаминов (в) и сахаров (г) на сорбенте EBPEI-GI 1. Условия: (а), (б), (г) см. табл. 1; (в): Элюент: CH₃CN – 100 мМ АФБ, рН 3,0; градиентное элюирование: 0-5,5 мин — 7% буферного раствора, 5,5-8,0 мин — 7-30% буферного раствора. Другие условия см. табл. 1.

В главе 4 оценена стабильность многофункциональной фазы с привитыми полиэлектролитами n (B-DMA) x3 при переключении между разными хроматографическими режимами. Показано, что для сорбентов с подобной структурой необходимо несколько раз переключиться между режимами, чтобы полиэлектролиты пришли в равновесие для дальнейшей стабильной работы.

В главе 5 показана применимость разработанных фаз к анализу реальных объектов на примере определения анионов в воде (питьевая вода, воды различных морей), иодида в фармацевтическом препарате в режиме ИХ с подавлением, а также фосфоновых кислот и аминокислот в почвенных экстрактах в режиме ИОХ и ГИХ с МС-детектированием. Примеры анализа объектов представлены на рис. 15, оценка воспроизводимости и правильности метода и результаты анализа вод и фармацевтического препарата представлены в табл. 10.

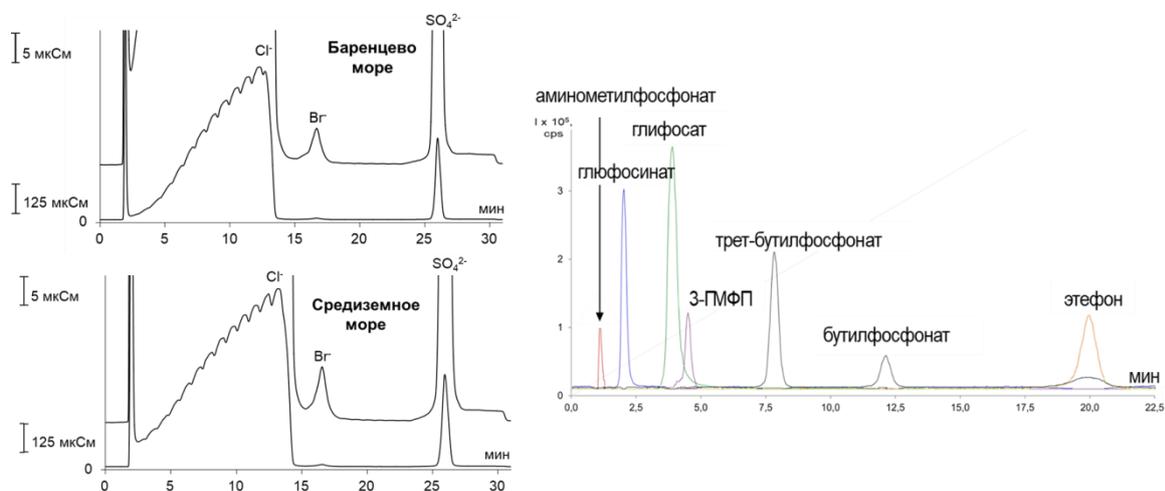


Рис. 15. Хроматограммы проб морской воды на сорбенте ВРЕI-GI 24 ч (а) и фосфоновых кислот на фазе n (B-МЕА). Условия: (а) Элюент: 0-21 мин – 4 мМ КОН, 21-26 мин – 4-30 мМ КОН. Скорость потока: 1 мл/мин. Кондуктометрическое детектирование. (б) Элюент: CH₃CN и 0,5% HCOOH – 12,5 мМ АФБ и 0,5% HCOOH (70:30, об. %). Скорость потока: 0,7 мл/мин. МС-детектирование.

Таблица 10. Содержание веществ в объектах и оценка правильности метода (n = 3, P = 0,95)

Объект	Баренцево море			Средиземное море		
	В пробе без добавки, г/л	Введено, г/л	Найдено, г/л	В пробе без добавки, г/л	Введено, г/л	Найдено, г/л
Хлорид	15,6 ± 0,6	8,0	23,2 ± 0,2	20,8 ± 0,2	10,4	32 ± 1
Сульфат	2,27 ± 0,02	1,2	3,7 ± 0,2	2,8 ± 0,1	1,6	4,7 ± 0,1
Бромид	0,049 ± 0,005	0,040	0,085 ± 0,005	0,053 ± 0,003	0,040	0,100 ± 0,006
Объект	Каспийское море			Вода «Акваника»		
Фторид	—	—	—	0,0008 ± 0,0001	0,0005	0,0011 ± 0,0001
Хлорид	4,8 ± 0,3	2,4	6,9 ± 0,1	0,0011 ± 0,0001	0,0005	0,0017 ± 0,0001
Сульфат	2,8 ± 0,3	1,4	4,0 ± 0,1	0,0060 ± 0,0002	0,0030	0,0083 ± 0,0003
Бромид	0,0052 ± 0,0002	0,005	0,0095 ± 0,0005	—	—	—
Нитрат	—	—	—	0,0010 ± 0,0001	0,0005	1,3 ± 0,0001
Объект	Препарат «Калия иодид Реневал»					
Анион	В пробе без добавки, мг/л		Введено, мг/л		Найдено, мг/л	
Иодид	3,51 ± 0,06		3,0		6,5 ± 0,1	

В главе 5 проведено сравнение полученных сорбентов с известными коммерчески доступными многофункциональными колонками. Показано, что разработанные подходы к синтезу позволили получить набор колонок, не уступающих немногочисленным коммерчески доступным фазам. В отличие от последних синтезированные сорбенты устойчивы во всём диапазоне рН и подходят для работы в трёх режимах: ГИХ, ОФ ВЭЖХ и ИОХ, в том числе для ИХ с подавлением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований поставленная цель работы достигнута. Основные результаты, полученные в работе, представлены ниже.

В работе предложены новые подходы к синтезу многофункциональных неподвижных фаз на основе полистирол-дивинилбензола с ковалентно закрепленными полимерными слоями: полиэтиленимином, кватернизованным глицидолом, и привитыми полиэлектролитами, сформированными в одну стадию из диэпоксида и вторичных аминов различной структуры. Разработанные многофункциональные сорбенты позволяют работать в трех хроматографических режимах: гидрофильной, обращенно-фазовой и ионообменной хроматографии, в том числе ионной хроматографии с подавлением.

Выбраны пути управления ёмкостью, гидрофильностью, селективностью и разделяющей способностью разработанных сорбентов за счёт варьирования условий синтеза. Например, увеличения гидрофильности и степени экранирования в режиме ионной хроматографии можно достичь за счёт повышения температуры синтеза, а увеличения ёмкости — за счёт повышения количества реагентов в случае фаз с привитыми полиэлектролитами, или глицидола — в случае фаз с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глицидолом. Разработанные подходы, приводящие к получению высокоселективных многофункциональных сорбентов, не требуют проведения большого количества стадий, что является их несомненным преимуществом.

Предложенный способ модифицирования полистирол-дивинилбензола для получения многофункциональных сорбентов за счёт окисления двойных связей на ее поверхности привел к увеличению гидрофильности функционального слоя и степени экранирования матрицы. Данный подход позволил существенно снизить удерживание оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и поляризуемых анионов в режиме ионной хроматографии, в гидрофильном режиме — к росту удерживания полярных веществ, а в обращенно-фазовом режиме — к снижению удерживания гидрофобных алкилбензолов.

Показана возможность разделения многокомпонентных смесей анионов в режиме ионной хроматографии с подавлением, включая неорганические, в том числе сильнополяризуемые анионы, и анионы органических кислот, в том числе алкилфосфоновых или галогенуксусных кислот, смесей аминокислот, азотистых оснований и нуклеозидов, водорастворимых витаминов и сахаров в режиме гидрофильной хроматографии, а также алкилбензолов в обращенно-фазовом режиме.

В работе продемонстрированы преимущества полученных многофункциональных сорбентов как для анализа относительно простых объектов, например, питьевых вод, так и при анализе более сложных: экстрактов почв, морских вод и фармацевтических препаратов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны подходы к получению многофункциональных сорбентов разной гидрофильности на основе полистирол-дивинилбензола с ковалентно закрепленным полиэтиленимином, кватернизованным глицидолом, а также с привитыми полиэлектролитами, сформированными *in situ* из диэпоксида и вторичных аминов различной структуры.
2. Установлено, что увеличение количества реагентов при синтезе сорбентов с привитыми полиэлектролитами позволяет повысить их ёмкость и разделяющую способность, в то время как повышение температуры и длительности синтеза приводит к их снижению. Продемонстрировано, что сочетание покрытия поверхности гидрофобной матрицы слоем полиамина и прививки полиэлектролитов обеспечивает её наилучшее экранирование и максимальную гидрофилизацию, кроме того, перспективным с точки зрения гидрофилизации является использование гидрофильного амина, а также повышение температуры синтеза до 80°C.
3. Выявлены пути повышения гидрофильности, эффективности и ёмкости сорбентов с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глицидолом, за счёт увеличения количества глицидола, продолжительности синтеза до 10 часов, температуры реакционной среды до 80°C. Предложен способ получения многофункциональных гидрофильных сорбентов за счёт полимеризации глицидола в функциональном слое в щелочной среде. В режиме ионной хроматографии максимальной степени экранирования и гидрофилизации сорбента можно достичь путем кватернизации глицидолом с последующей его полимеризацией в ионообменных центрах, при этом в гидрофильном режиме данный подход позволяет повысить только степень экранирования матрицы.
4. Предложены условия модифицирования полистирол-дивинилбензола для получения многофункциональных неподвижных фаз за счёт окисления двойных связей на его поверхности с целью повышения степени гидрофилизации и экранирования матрицы. Продемонстрировано снижение удерживания оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и

поляризуемых анионов в режиме ионной хроматографии, увеличение удерживания полярных аналитов в режиме гидрофильной хроматографии, вплоть до изменения порядка элюирования в обоих режимах, а также снижение удерживания алкилбензолов в обращенно-фазовом режиме.

5. Впервые продемонстрирована возможность одновременного определения стандартных анионов, оксогалогенидов и анионов алкилфосфоновых или галогенуксусных кислот на ковалентно привитых анионообменниках на основе полистирол-дивинилбензола.

6. Получены сорбенты, обладающие высокой селективностью и обеспечивающие разделение до 21 аниона в режиме ионной хроматографии, 7 алкилбензолов в обращенно-фазовом режиме, а также 8 аминокислот, 6 витаминов, 8 сахаров и 10 азотистых оснований и нуклеозидов в гидрофильном режиме.

7. Показана высокая гидрофильность полученных сорбентов как в режиме ионообменной, так и гидрофильной хроматографии, а также их преимущества при анализе объектов со сложными матрицами: морских вод и почвенных экстрактов методами ионообменной и гидрофильной хроматографии.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях: Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2. Аналитическая химия:

1. **Горбовская А.В.**, Попкова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А., Затираха А.В. Сорбенты на основе полистирол-дивинилбензола с привитым гидрофилизированным полиэтиленимином для ионной и гидрофильной хроматографии // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. №6. С. 507-519. ИФ (Web of Science) – 1.1. 50%. 1.12 п.л.

2. Чикурова Н.Ю., **Горбовская А.В.**, Ставрианиди А.Н., Фёдорова Е.С., Шемякина А.О., Буряк А.К., Ужель А.С., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А. Новые сорбенты для определения аминокислот в почвенных экстрактах методом гидрофильной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. №7. С. 637-647. ИФ (Web of Science) – 1.1. 30%. 0.625 п.л.

3. **Gorbovskaia A.V.**, Talipova I.I., Timichev A.A., Uzhel A.S., Shpigun O.A. Novel stationary phases based on epoxidized polystyrene-divinylbenzene for three modes of liquid chromatography // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. №10. С. 19-24. ИФ (РИНЦ) – 0.491. 50%. 0,6625 п.л.

4. **Горбовская А.В.**, Тимичев А.А., Ужель А.С., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А. Новые высокогидрофильные сорбенты с привитыми полимерными слоями для жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. №4. С. 558-569. ИФ (РИНЦ) – 0.513. 50%. 0,8035 п.л.

Иные публикации:

5. Горбовская А.В. Новые анионообменники для ионной хроматографии с линейными и гиперразветвленными функциональными слоями // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2020”, секция “Химия”. Москва. 2020. С. 33.

6. Горбовская А.В., Кваченок И.К., Ужель А.С., Затираха А.В. Новые неподвижные фазы для ионной и гидрофильной хроматографии с ковалентно привитыми полиэлектролитами //

- Материалы VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар. 2021. С. 114.
7. Горбовская А.В. Новые неподвижные фазы для ионной хроматографии с ковалентно привитыми полиэлектролитными слоями // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021». Москва. 2021. С. 23.
 8. Горбовская А.В. Новые многофункциональные неподвижные фазы на основе полистирол-дивинилбензола с ковалентно привитыми полиэлектролитами // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022». Москва. 2022. С. 31.
 9. Горбовская А.В., Попкова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А. Новые многофункциональные неподвижные фазы на основе полистирол-дивинилбензола с полимерными функциональными слоями // Тезисы докладов IV Съезда аналитиков России. Москва. 2022. С. 143.
 10. Горбовская А.В., Петрова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А. Новые сорбенты с привитыми полимерами для ионной и гидрофильной хроматографии и их аналитическое применение // Сборник трудов симпозиума «Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета». Москва. 2022. С. 99-100.
 11. Gorbovskaia A., Popkova E., Uzhel A., Chernobrovkina A., Shpigun O. Novel polystyrene-divinylbenzene based mixed-mode stationary phases with grafted polyethyleneimine and polyglycidol // HPLC 2023. Duesseldorf. 2023.
 12. Горбовская А.В., Тимичев А.А., Галипова И.И., Ужель А.С., Шпигун О.А. Новые многофункциональные неподвижные фазы для жидкостной хроматографии и их аналитическое применение // Сборник материалов научно-практической конференции с международным участием «Интеграция современных физико-химических методов исследования в области науки и производства». Ташкент. 2023. С. 88-88

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю к.х.н. Ужель А.С. и наставнику д.х.н. Затираха А.В. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов исследования; д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Шпигуну О.А., д.х.н., проф. Пирогову А.В. и к.х.н., доц. Чернобровкиной А.В. за помощь и консультацию по тематике работы; д.х.н., доц. Ставрианиди А.Н. за помощь в получении и обработке данных; к.х.н. Попову А.С. за помощь и консультацию при освоении метода гидрофильной хроматографии, а также благодарность всем членам лаборатории хроматографии за помощь и поддержку. Автор выражает благодарность за финансовую поддержку выполненных исследований в рамках грантов: РФФ «Новые сепарационные материалы для ионной и гидрофильной хроматомасс-спектрометрии» (20-13-00140, Номер ЦИТИС: АААА-А20-120121190066-3) и РФФИ «Разработка новых многофункциональных сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии и их применение для решения проблем экологической, продовольственной и токсикологической безопасности» (20-03-00909, Номер ЦИТИС: АААА-А20-120013190032-6). Исследование проводили с использованием оборудования ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта «Наука» и в рамках Программы развития МГУ.