

УДК 543.544

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТИ С ПРИВИТЫМ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ И ПОЛИГЛИЦИДОМ

© 2024 г. А. В. Горбовская^а, Е. К. Попкова^а, А. С. Ужель^{а, *}, О. А. Шпигун^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

* E-mail: anna_uzhel@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 01.09.2023 г.

Предложено два способа повышения степени гидрофилизации и экранирования матрицы сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глицидом. Первый заключается в полимеризации глицидола в функциональном слое за счет варьирования рН реакционной среды, а второй — в модифицировании матрицы за счет окисления двойных связей на её поверхности для получения якорных эпоксигрупп. продемонстрировано, что в первом случае оптимальным подходом является двукратное добавление глицидола до и после добавления щелочи, так как в этом случае первая добавка глицидола расходуется на кватернизацию полиамина, а вторая — на полимеризацию в ионообменных центрах. Новый метод модифицирования матрицы в совокупности с разработанным способом создания гидрофильных слоев позволил значительно снизить удерживание оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и поляризуемых анионов в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и аминокислот в режиме гидрофильной хроматографии вплоть до изменения порядка элюирования. Полученные неподвижные фазы пригодны для одновременного определения стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов и анионов галогенуксусных или алкилфосфоновых кислот в режиме ионной хроматографии, а также для разделения аминокислот, сахаров и витаминов в режиме гидрофильной хроматографии.

Ключевые слова: ионная хроматография, сорбент с привитым полимером, полиглицидол, гидрофилизация, полистирол-дивинилбензол, гидрофильная хроматография, эпоксидирование.

DOI: 10.31857/S0044450224040063, EDN: vjqogv

Ионная хроматография (ИХ) — чувствительный, надежный и простой метод определения как неорганических, так и низкомолекулярных органических анионов. Одним из приоритетных направлений развития этого метода является разработка новых неподвижных фаз для расширения границ применимости метода и соответствия постоянно повышающемуся уровню хроматографического оборудования. Например, в связи с широким распространением систем онлайн генерации гидроксидного элюента, обеспечивающих удобство в работе, лучшую воспроизводимость и чувствительность по сравнению с приготовленными вручную карбонатными элюентами, актуальной задачей является разработка сорбентов, устойчивых в широком диапазоне рН [1, 2]. Гидроксид является слабым элюентом, поэтому требует разработки более гидрофильных анионообменников,

обеспечивающих повышение силы подвижной фазы [2].

В настоящий момент в области дизайна неподвижных фаз для ИХ активно создаются сорбенты на основе ароматических полимеров, устойчивых во всем диапазоне рН, с ковалентно закрепленными функциональными слоями [1–8]. Однако неионообменные взаимодействия между поляризуемыми и слабо гидратированными анионами и гидрофобной поверхностью матрицы приводят к их длительному удерживанию, низкой эффективности и симметрии пиков. Решение данной задачи может быть достигнуто за счет экранирования матрицы высокогидрофильными полимерными слоями, к которым можно отнести гиперразветвленные, обеспечивающие высокую степень экранирования матрицы [3, 4, 8]. Тем не менее при их создании, уже начиная со второго цикла, образуются сшивки

соседних цепей, приводящие к снижению гидратации ионообменного слоя. В итоге гидрофильность фаз с ковалентно привитым гиперразветвленным слоем ограничена. Другим типом фаз с повышенной гидрофильностью и высоким экранированием матрицы являются сорбенты с привитыми полиэлектролитными цепями [5]. Они характеризуются высокими эффективностями по поляризуемым анионам и обеспечивают достаточно экспрессное разделение стандартных и сильнополяризуемых анионов. Перспективным также является подход, состоящий в экранировании матрицы с помощью полиаминов [6, 9]. Так, фаза, полученная на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) с привитым полиэтиленимином (ПЭИ), аминокруппы которого кватернизовали глицидолом, обладает достаточно высокими степенями гидрофиллизации и экранирования матрицы [6]. Влияние условий реакции алкилирования ПЭИ глицидолом на свойства сорбентов изучено в работе [10], показана возможность применения таких фаз в режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ).

Известно, что глицидол способен к полимеризации в щелочной среде с образованием гиперразветвленных дендримеров [11, 12]. Полимеризация глицидола в функциональном слое сорбента может привести к повышению гидрофильности и обеспечить дополнительное экранирование поверхности матрицы. Ранее эффект полимеризации глицидола в функциональном слое коммерчески доступных сорбентов изучен автором работы [13]. Установлено, что обработка анионообменников глицидолом приводит к значительному изменению селективности. Так, для сорбента с привитым полимером такая процедура привела к снижению удерживания оксоалогенидов вплоть до изменения порядка элюирования, что автор связывает со снижением влияния ароматической матрицы за счет закрепления глицидола в ионообменном слое. Полимеризацию глицидола применяли также при синтезе фаз для ГИХ на основе силикагеля [14, 15] и поли(глицидилметакрилат-дивинилбензола) [16].

Другой способ повышения степени гидрофиллизации неподвижных фаз – использование более гидрофильных матриц, например метакрилатных [9, 17]. Однако сорбенты на их основе зачастую устойчивы лишь в диапазоне pH от 1 до 12, что ограничивает их применение в режиме ИХ с подавлением карбонат-гидрокарбонатным элюентом [1]. Авторы работы [18] получили фазы на основе высокогидрофильных монодисперсных углеродсодержащих наносфер, одна из которых позволила разделить сильнополяризуемые анионы

за приемлемое время с хорошей формой пиков с использованием в качестве элюента КОН низкой концентрации. Однако анионообменники на основе углеродсодержащих наносфер не получили широкого распространения в ИХ, что может быть связано с отсутствием данных об их гидролитической и механической устойчивости и о влиянии на них органических растворителей. В то же время ПС-ДВБ с высокой степенью сшивки широко используется как матрица для сорбентов в ИХ в связи с его устойчивостью во всем диапазоне pH, механической прочностью и возможностью использовать со 100%-ными органическими растворителями. Перспективным способом повышения его гидрофильности представляется окисление остаточных двойных связей на поверхности полимера, например, мета-хлорпербензойной кислотой (мХПБК), с образованием эпоксидных колец [19]. Образующиеся в результате якорные эпоксигруппы легко подвергаются аминированию с целью дальнейшего закрепления ионообменного слоя необходимой структуры. Кроме того, данный способ модифицирования позволяет дополнительно экранировать поверхность матрицы и повысить степень ее гидрофиллизации за счет гидролиза непрореагировавших с амином эпоксигрупп [17].

Таким образом, в данной работе предложено повышение гидрофильности функционального слоя сорбентов с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, за счет полимеризации глицидола в нем, а также увеличение гидрофильности матрицы путем окисления остаточных двойных связей на поверхности ПС-ДВБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы. В качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали ПС-ДВБ со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен 5.5 ± 0.5 мкм, площадью поверхности $650 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 4 нм, идентичный использованному в работах [10, 20–22].

Для синтезов использовали следующие реактивы и растворители: дихлорметан (99.9%) (Acros Organics, Бельгия), соляную кислоту х.ч., гидроксид натрия х.ч. (“Химмед”, Россия), метиламин (40%-ный раствор в метаноле) (TCI, Япония), этанол ч.д.а., метанол ч.д.а. (“Лабтех”, Россия), нитрат натрия (>99.0%) (Merck, Германия), хлорид алюминия (99%), уксусный ангидрид ($\geq 99.0\%$), цианоборогидрид натрия (99.9%), гидрохлорид метиламина (99.9%), глицидол (>96.0%), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (>96.0%), триметиламин

(45%-ный водный раствор), полиэтиленмин ($M_w \sim 800$), мета-хлорпербензойную кислоту (77%), гидроксид калия (водный раствор, 45 мас. %) (Sigma-Aldrich, США).

Для приготовления подвижных фаз и растворов аналитов использовали деионизованную воду и реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. компаний “Компонент-Реактив”, “Реахим”, “Химмед” и “Лаб-тех” (Россия), Panreac (Испания), Merck (Германия), Sigma-Aldrich (США), TCI (Япония).

Для проведения экспериментов использовали жидкостной хроматограф Dionex ICS-3000 (ThermoFisher Scientific, США), укомплектованный градиентным насосом, кондуктометрическим детектором, генератором элюента и электромембранным подавителем фонового сигнала; жидкостной хроматограф 850 Professional IC (Metrohm, Швейцария), укомплектованный изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и системой химического подавления фонового сигнала; жидкостной хроматограф Dionex Ultimate 3000 (Thermo Scientific, США), состоящий из двухканального насоса высокого давления, автоматической системы ввода пробы, термостата для колонок и детектора на диодной матрице; жидкостной хроматограф Vanquish Flex с флуоресцентным детектором (FLD) и диодно-матричным детектором (DAD). Объем дозирующей петли составлял 25 мкл.

Для сбора и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение Chromeleon 6.8, Chromeleon 7.3 (ThermoFisher Scientific, США), MagIC Net 3.0 (Metrohm, Швейцария).

В процессе синтезов применяли следующее оборудование: термостат (Mettert, Германия), химический реактор (Akiko, Китай), вакуумный насос серии Laboport (KNF Neuberger, Германия), ультразвуковую ванну Сапфир 6580 (“Сапфир”, Россия), механическую мешалку Eurostar (IKA-Werke, Германия), универсальный шейкер LOIP LS-120 (ЛОИП, Россия).

В работе использовали стальные колонки размером 100×4 мм. Для получения суспензии сорбента применяли деионизованную воду (20 мл на 1 г сорбента), а для упаковки колонок – 15 мМ раствор Na_2CO_3 . Введение суспензии в хроматографическую колонку, упаковку и уплотнение частиц сорбента осуществляли при давлении 400 бар при помощи насоса Knauer K-1900 (Knauer, Германия). Колонки в режиме ИХ тестировали при 25 °С, если не указана другая температура, а в режиме ГИХ – при 30 °С.

Синтез сорбентов. Для синтеза сорбентов ВРЕI-GI использовали аминированный ПС-ДВБ с вторичными аминогруппами, полученный по методике, аналогичной описанной в работе [23]. Затем проводили обработку 1,4-бутандиолдиглицидоловым эфиром (1,4-БДДГЭ) и ПЭИ в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. С целью получения более гидрофильных сорбентов дальнейшую обработку глицидолом осуществляли при 80 °С [10], при этом варьировали рН реакционной среды за счет добавления 100 мкл 45%-ного раствора КОН, а также количество глицидола и продолжительность синтеза (табл. 1).

Для получения эпоксицированной матрицы остаточные двойные связи на поверхности ПС-ДВБ окисляли мХПБК. Для этого суспендировали ПС-ДВБ в дихлорметане (на 1 г ПС-ДВБ 9 мл дихлорметана), добавляли мХПБК (на 1 г ПС-ДВБ 0.0012 моль мХПБК). Реакционную смесь перемешивали на шейкере при комнатной температуре в течение 18 ч. После завершения реакции продукт промывали этанолом и водой. Сорбенты ВРЕI синтезировали в дистиллированной воде (20 мл на 1 г матрицы), для чего сначала последовательно осуществляли обработку полученного продукта метиламином (МА), а затем 1,4-БДДГЭ (при 60 °С, каждая стадия занимала 24 ч). Дальнейшую обработку ПЭИ и глицидолом проводили аналогично описанному выше синтезу. Условия обработки глицидолом и предполагаемые доминирующие процессы, в которых он расходуется, приведены в табл. 1. Схему синтеза и предполагаемую структуру полученных путем эпоксицирования сорбентов иллюстрирует рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Впервые сорбенты на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, были описаны в работе [6]. Позже авторы работы [10] изучили влияние на степень гидрофилизации и экранирования матрицы таких фаз условий реакции алкилирования ПЭИ глицидолом (его количества, температуры и продолжительности синтеза). Показано, что в основном условия синтеза влияют на ёмкость и селективность сорбентов, в то время как гидрофильность и степень экранирования значительно изменить не удастся. В связи с этим представляет интерес оценка возможности повышения степени гидрофилизации за счет активации процесса полимеризации глицидола и изменения способа модифицирования ПС-ДВБ. Сорбенты, полученные в данной работе, характеризовали

Таблица 1. Обозначения сорбентов, условия обработки глициолом и предполагаемые доминирующие процессы

Сорбент	Количество глицидола, моль	Время синтеза, ч	Добавление КОН	Доминирующий процесс
ВРЕИ-G1 1	0.02	3	—	Кватернизация
ВРЕИ-G1 2	0.02	4	Через 3 ч после добавления глицидола	Кватернизация в первые 3 ч, затем полимеризация оставшегося глицидола
ВРЕИ-G1 3	0.02	3	Одновременно с глициолом	Полимеризация
ВРЕИ-G1 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
ЕВРЕИ-G1 1	0.06	10	—	Кватернизация
ЕВРЕИ-G1 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

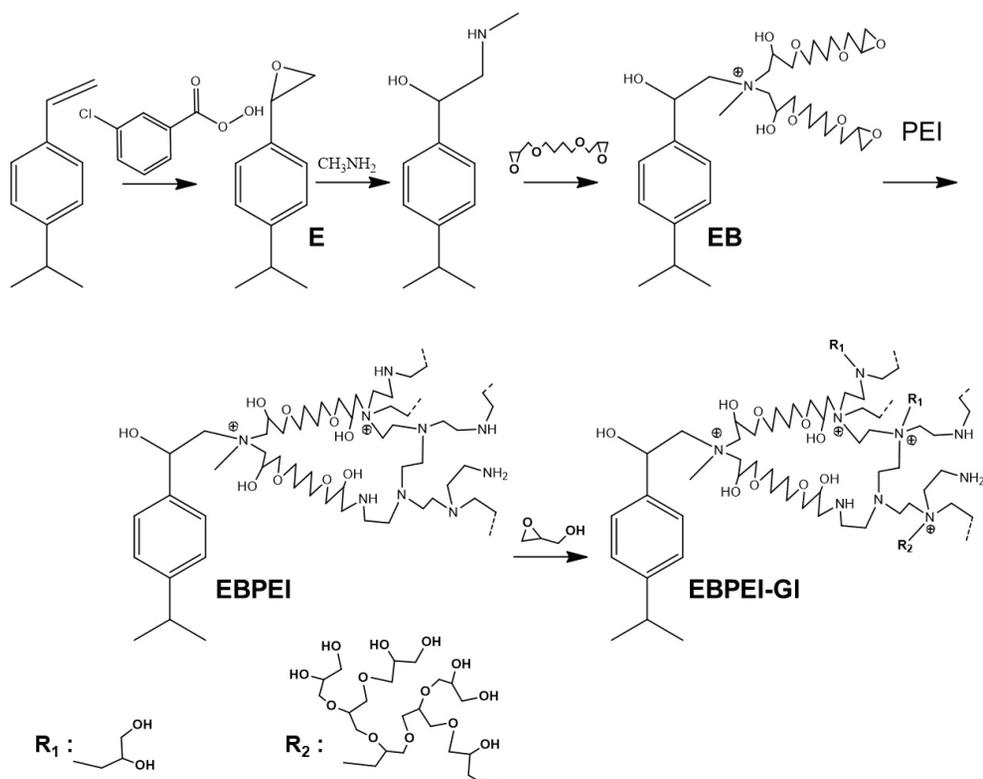


Рис. 1. Схема получения и предполагаемая структура сорбентов на основе эпоксицированного ПС-ДВБ: R_1 — заместитель у атома азота ПЭИ для фаз ЕВРЕИ-G1 1 и ЕВРЕИ-G1 2, R_2 — для фазы ЕВРЕИ-G1 2.

с помощью параметров, использованных в статье [10]: уменьшение $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$ свидетельствует о снижении степени сшивки функционального слоя и повышении степени гидрофилизации сорбента, снижение $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ – об уменьшении влияния неионообменных взаимодействий, а уменьшение $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ – о повышении степени экранирования матрицы.

Влияние полимеризации глицидола при повышении pH реакционной среды на хроматографические свойства сорбентов. Влияние добавления щелочи в реакционную среду на хроматографические параметры неподвижных фаз оценивали с помощью четырех сорбентов, при синтезе которых варьировали количество глицидола, pH реакционной среды в разные моменты, а также продолжительность синтеза (табл. 1). При разделении стандартных неорганических анионов и оксогалогенидов концентрации элюента подбирали для экспрессного элюирования смеси (рис. 2а).

В ряду от ВРЕI-GI 1 к ВРЕI-GI 4 почти все предложенные для оценки гидрофильности параметры уменьшались, что говорит о ее росте (табл. 2). При сравнении с сорбентом ВРЕI-GI 1, полученным без добавления щелочи, наибольшее снижение отмечено по $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ для фазы ВРЕI-GI 4 – на 16 и 22% соответственно. Данный сорбент также характеризовался максимальной эффективностью по поляризуемым анионам (27 000 тт/м по нитрату) и лучшей симметрией пика иодида ($A_s = 1.5$ при использовании 30 мМ раствора КОН в качестве элюента). Таким образом, анионообменник ВРЕI-GI 4 показал наименьшие значения по всем параметрам, характеризующим гидрофильность и степень экранирования, среди сорбентов данной серии, а также оказался сопоставимым по этим параметрам с наиболее гидрофильными ковалентно привитыми анионообменниками, описанными в литературе [5, 17]. Так, для фазы, полученной в работе [17], оцененные исходя из хроматограмм величины $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$ (≈ 3.3 и 1.3) не превышают, а $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ не отличаются от таковых для ВРЕI-GI 4.

Фаза ВРЕI-GI 4 характеризовалась не только наименьшими параметрами гидрофильности, но и самым маленьким значением $k'(\text{Cl}^-)$ из полученных при использовании 8 мМ раствора КОН в качестве элюента и позволяющих приблизительно оценить емкость фаз (табл. 2). Безусловно, на удерживание хлорида влияет не только емкость сорбентов, но и их гидрофильность. Для сорбентов с повышенной гидрофильностью функционального слоя элюирующая сила гидроксид-иона

возрастает [24]. Но, как показано выше, наибольшее изменение параметров гидрофильности наблюдалось для сорбента ВРЕI-GI 4 и не превышало 22%, при этом $k'(\text{Cl}^-)$ уменьшился в пять раз (табл. 2). Такое существенное снижение удерживания хлорид-иона на фоне менее выраженного роста гидрофильности свидетельствует о несомненном уменьшении ионообменной ёмкости.

Во всех случаях при повышении pH реакционной среды $k'(\text{Cl}^-)$, а следовательно, и ёмкость фаз снижались. Это можно объяснить активацией процесса полимеризации глицидола в щелочной среде, в результате чего снижается процент кватернизованных групп (табл. 1). Образующиеся полимерные фрагменты могут неравномерно закрепляться на поверхности полиамина, а также изолировать часть ионообменных центров, что приводит к снижению динамической ёмкости. Несмотря на использование двукратного количества глицидола, сорбент ВРЕI-GI 4 обладает наименьшей величиной $k'(\text{Cl}^-)$ среди изученных сорбентов. Предположительно, это связано как со стерическими затруднениями, возникшими из-за дополнительной полимеризации глицидола вокруг ионообменных центров, так и с повышением гидрофильности фазы.

Гидрофильность полученных сорбентов также оценивали в режиме ГИХ согласно тесту Танака с использованием воды в качестве маркера мертвого времени [20]. Повышение pH реакционной среды не оказало влияния на фактор удерживания уридина $k(U)$ в случае фазы ВРЕI-GI 3, полученной при одновременном добавлении щелочи и глицидола, а для двух других сорбентов привело к его снижению (табл. 2). Таким образом, показано, что добавление КОН после глицидола обеспечивает повышение гидрофильности сорбентов в режиме ИХ, в то время как в режиме ГИХ наблюдается противоположная тенденция. На остальные параметры теста Танака повышение pH реакционной среды почти не влияет. Наиболее заметное изменение – уменьшение на 25% – наблюдали для анионообменной селективности $\alpha(\text{AX})$ для фазы ВРЕI-GI 4 (табл. 2), что, вероятно, связано с лучшим экранированием матрицы и снижением гидрофобных взаимодействий между ней и п-толуолсульфонатом. Фазы, полученные в данной работе, характеризуются наименьшими значениями $k(U)$ и $\alpha(\text{AX})$ по сравнению с сорбентами, описанными в работе [10]. Предположительно, снижение гидрофильности сорбентов связано с использованием в большинстве случаев меньшего количества глицидола при синтезе, а также с его

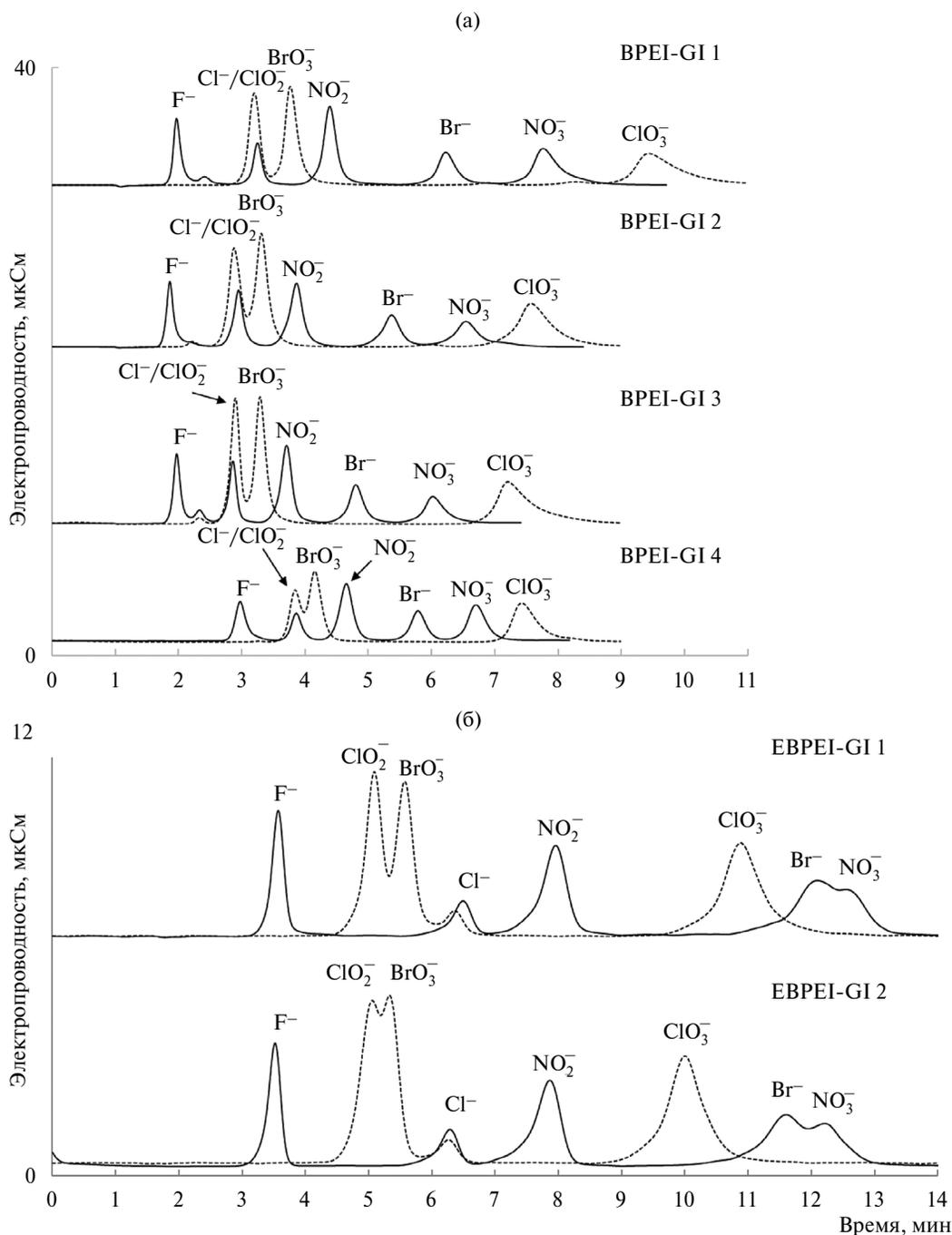


Рис. 2. Хроматограммы стандартных однозарядных анионов и оксогалогенидов на сорбентах, полученных для оценки влияния (а) полимеризации глицидола при повышении pH реакционной среды и (б) способа модифицирования матрицы. Условия: (а) — элюент: BPEI-GI 1, BPEI-GI 2 — 8 мМ раствор КОН, BPEI-GI 3 — 3 мМ раствор КОН, BPEI-GI 4 — 4 мМ раствор КОН. Скорость потока: 0.95 мл/мин; (б) — элюент: EBPEI-GI 1 — 4 мМ раствор КОН, EBPEI-GI 2 — 2 мМ раствор КОН. Скорость потока: 1 мл/мин.

расходом на полимеризацию, в особенности в случае активации этого процесса за счет добавления щелочи. В результате сорбенты обладают более низкой ионообменной ёмкостью, а также образуется меньшее число неполностью замещенных аминогрупп ПЭИ, способных к протонированию в условиях теста Танака. Все это, вероятно, ведет

к образованию более тонкого водного слоя на поверхности неподвижной фазы, в котором уридин удерживается меньше в режиме ГИХ. Таким образом, повышение числа заряженных групп за счет повышения ионообменной ёмкости, либо за счет повышения числа замещенных аминогрупп ПЭИ ведет к увеличению толщины водного слоя [10],

Таблица 2. Коэффициенты селективности по парам, отражающим степень гидрофилизации функционального слоя для полученных фаз, факторы удерживания хлорида в режиме ионной хроматографии, фактор удерживания уридина и анионообменная селективность в условиях теста Танака

Сорбент	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$	$k'(\text{Cl}^-)^*$	$k(\text{U})^{**}$	$\alpha(\text{AX})^{**}$
ВРЕI-GI 1	3.09	1.24	1.30	3.87	1.25	2.0	1.01	57.0
ВРЕI-GI 2	2.91	1.19	1.27	3.46	1.19	1.8	0.88	56.2
ВРЕI-GI 3	2.76	1.24	1.33	3.42	1.24	0.5	1.02	55.6
ВРЕI-GI 4	2.60	1.16	1.25	3.00	1.16	0.4	0.77	41.8
ЕВРЕI-GI 1	2.40	0.85	1.07	2.02	0.84	1.3	1.71	24.5
ЕВРЕI-GI 2	2.34	0.78	1.07	1.84	0.79	0.6	1.47	14.1

Условия: элюент: ВРЕI-GI 1, ВРЕI-GI 2 — 8 мМ раствор КОН, ВРЕI-GI 3 — 3 мМ раствор КОН, ВРЕI-GI 4 — 4 мМ раствор КОН, ЕВРЕI-GI 1 — 10 мМ раствор КОН, ЕВРЕI-GI 2 — 2 мМ раствор КОН.

* Элюент: 8 мМ раствор КОН.

** Элюент: CH_3CN — 20 мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.7 (90:10, по объему), скорость потока 0.5 мл/мин, УФ-детектирование при 254 нм.

в то время как внедрение полиглицидола в структуру сорбента уменьшает или не влияет на нее.

Наиболее гидрофильный в режиме ИХ сорбент из полученных на данном этапе — ВРЕI-GI 4 позволяет разделить такие гидрофобные аналиты, как галогенуксусные или алкилфосфоновые кислоты в присутствии семи стандартных анионов и оксогалогенидов за 23 мин в градиентном режиме элюирования при использовании КОН в качестве элюента (рис. 3). Определение галогенуксусных кислот — важная задача при анализе вод, подвергшихся хлорированию [25], а алкилфосфоновые кислоты, представляющие собой неселективные гербициды и их метаболиты, а также регуляторы роста растений, необходимо определять в объектах окружающей среды [26]. 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 высокочувствительного масс-спектрометрического детектирования.

Таким образом, показано, что в режиме ИХ наиболее гидрофильным среди полученных анионообменников является сорбент ВРЕI-GI 4, а его функциональный слой обеспечивает лучшее экранирование ароматической матрицы. Подход, в котором последовательно проводятся этапы

кватернизации ПЭИ глицидолом в нейтральной среде, а затем полимеризация в щелочной, показал себя лучшим среди рассмотренных с точки зрения повышения степени гидрофилизации сорбентов. Однако такой анионообменник можно охарактеризовать как фазу средней гидрофильности, и необходимы дальнейшие исследования для ее повышения. Вероятно, ограничение в повышении степени гидрофильности этих фаз связано со способом модифицирования ПС-ДВБ, приводящим к созданию якорных аминогрупп не только на поверхности, но и внутри частиц, в результате чего часть ионообменных центров оказывается в слабо гидратированном окружении [1]. Предположительно, изменение способа модифицирования ПС-ДВБ может благоприятно сказаться на гидрофильности фаз.

Влияние способа модифицирования матрицы на хроматографические свойства сорбентов. На следующем этапе работы изменили способ модифицирования матрицы. Так, впервые предложено использовать окисление остаточных двойных связей на поверхности ПС-ДВБ с помощью мХПБК для получения эпоксигрупп. Поскольку остаточные двойные связи расположены в основном на поверхности, а не в глубине частиц [27], образующиеся впоследствии ионообменные центры не локализируются внутри частиц сорбента и не попадают

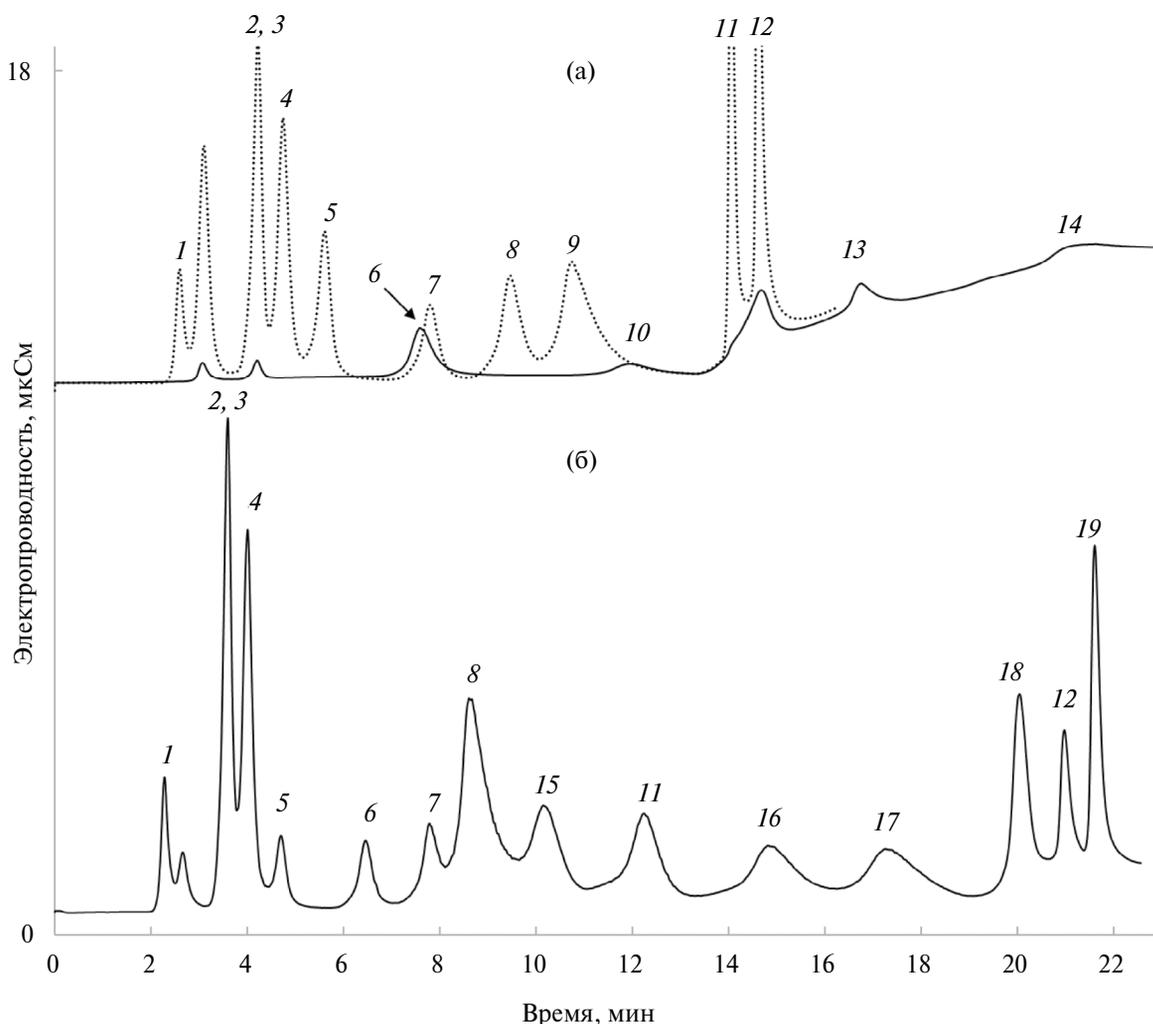


Рис. 3. Хроматограммы смеси стандартных неорганических анионов, оксогоалогенидов и анионов (а) галогенуксусных или (б) алкилфосфоновых кислот на колонке ВРЕИ-GI 4: 1 – фторид, 2 – хлорид, 3 – хлорит, 4 – бромат, 5 – нитрит, 6 – монохлорацетат, 7 – бромид, 8 – нитрат, 9 – хлорат, 10 – монобромацетат, 11 – сульфат, 12 – фосфат, 13 – дихлорацетат, 14 – дибромацетат, 15 – 3-[гидрокси(метил)фосфинил]пропионат, 16 – *трет*-бутилфосфонат, 17 – этефон, 18 – бутилфосфонат, 19 – глифосат. Элюент: (а): 0–12 мин: 2 мМ раствор КОН, 12–15 мин: 2–40 мМ раствор КОН, 16–20 мин: 40–60 мМ раствор КОН; (б): 0–17.5 мин: 2.5 мМ раствор КОН, 17.5–27.5 мин: 2.5–40 мМ раствор КОН. Скорость потока: 0.95 мл/мин. Температура колонки: 20°

в гидрофобное окружение, что помогает избежать недостатков классических способов химического модифицирования [1]. На основе эпоксицированной матрицы получены сорбенты ВРЕИ-GI 1 и ВРЕИ-GI 2 (табл. 1).

Для сорбента ВРЕИ-GI 2, полученного с добавлением КОН, значение $k'(Cl^-)$ оказалось в два раза меньше (табл. 2), несмотря на большее количество добавленного глицидола, что подтверждается данными по динамической емкости (120 и 69 мкмоль/г для сорбентов ВРЕИ-GI 1 и ВРЕИ-GI 2 соответственно) и согласуется с результатами, представленными выше. Такая разница в ёмкости обусловила различный выбор элюентов для тестирования сорбентов. Как и ожидалось на основании

результатов предыдущего раздела, степень гидрофилизации и экранирования матрицы сорбента, полученного с добавлением КОН, в режиме ИХ несколько выше, чем у фазы ВРЕИ-GI 1, о чем свидетельствует снижение $\alpha(BrO_3^-/Cl^-)$, $\alpha(ClO_3^-/Cl^-)$ и $\alpha(ClO_3^-/NO_3^-)$ (табл. 2). При сравнении фаз, полученных на эпоксицированной матрице, с наиболее гидрофильным сорбентом ВРЕИ-GI 4, полученным ранее в работе, отмечено существенное снижение всех предложенных параметров, что говорит о значительном повышении степени гидрофилизации фаз. Приведенные параметры являются самыми низкими среди всех фаз с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, и сравнимы с наиболее гидрофильным ковалентно привитым

анионообменником [5], для которого оцененные величины $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ приблизительно равны 2.1, 0.9 и 1.1.

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 [3, 6, 8, 10, 20], поэтому такие сорбенты невозможно было использовать для определения следовых количеств оксогалогенидов. В то же время за счет закрепления гидрофилизованного 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. 2б). Это дополнительно свидетельствует о лучшем экранировании матрицы и гидрофилизации ее поверхности за счет диольных функциональных групп и более гидрофильных якорных аминогрупп, расположенных на поверхности частиц. Сорбенты на основе эпоксицированного ПС-ДВБ по эффективности в режиме ИХ сопоставимы с сорбентом ВРЕИ-Г1 4, однако характеризуются более высокой симметрией пиков хлората, иодида, роданида и перхлората ($A_s = 1.0, 1.3, 1.4$ и 1.6). Таким образом,

использование нового способа модифицирования матрицы позволило получить сорбенты с минимальными значениями A_s для сильнополярных анионов среди сорбентов на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ.

За счет повышения степени гидрофилизации сорбента и экранирования матрицы удалось также значительно снизить удерживание галогенуксусных кислот (рис. 4а). Переход к эпоксицированной матрице привел к значительному снижению селективности по отношению к моно- и дигалогенацетатам: изменился порядок их элюирования относительно неорганических анионов. Например, если на сорбенте ВРЕИ-Г1 4 время удерживания монохлорацетата сопоставимо с временем удерживания бромидов, то на сорбенте ЕВРЕИ-Г1 2 он элюируется до хлорида и совместно с хлоритом. Такое снижение относительного удерживания галогенуксусных кислот является подтверждением перспективности эпоксицирования матрицы с точки зрения повышения степени гидрофилизации фаз на основе ПС-ДВБ.

Сорбент ЕВРЕИ-Г1 1 обладает более высоким значением $k(U)$ в условиях теста Танака по сравнению с фазой ЕВРЕИ-Г1 2 (табл. 2), что согласуется с результатами, описанными выше, и говорит о слабых перспективах использования реакции полимеризации глицидола в функциональном

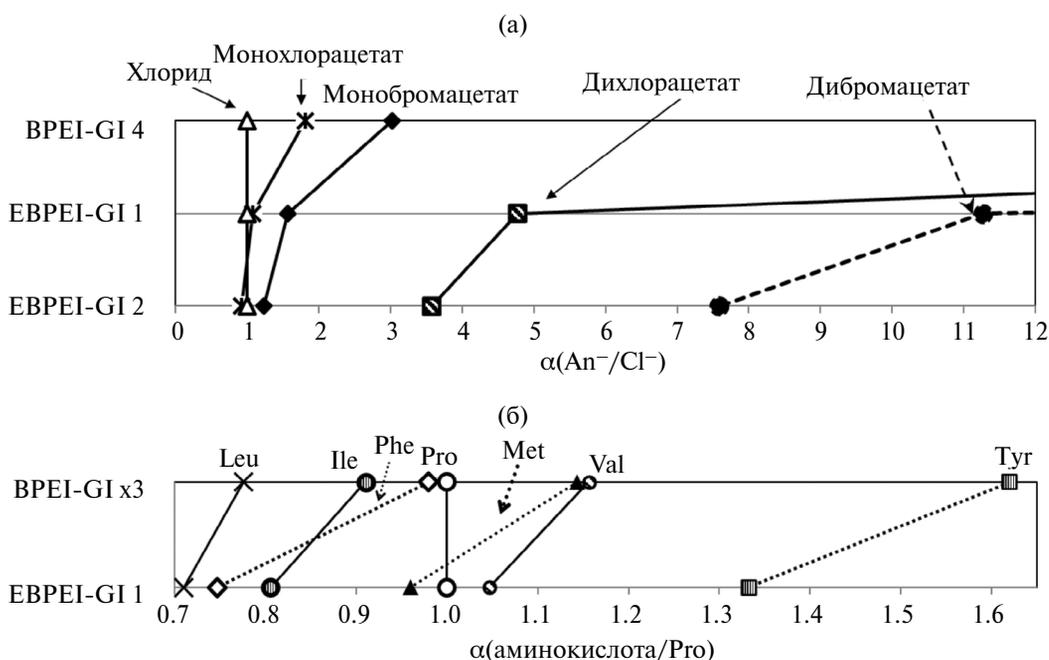


Рис. 4. Селективность фаз по отношению к (а) галогенуксусным кислотам, (б) аминокислотам. Условия: (а) элюент: ЕВРЕИ-Г1 1 – 10 мМ раствор КОН, ЕВРЕИ-Г1 2 – 2 мМ раствор КОН для моногалогенацетатов, 10 мМ раствор КОН для дигалогенацетатов, ВРЕИ-Г1 4 – 4 мМ раствор КОН для моногалогенацетатов, 20 мМ раствор КОН для дигалогенацетатов. Кондуктометрическое детектирование. Температура колонки: 20 °С. (б): Элюент: CH_3CN –5 мМ фосфатный буферный раствор (85:15, по объему). УФ-детектирование при 210 нм.

слое сорбента для повышения его гидрофильности в режиме ГИХ. По остальным параметрам обе фазы оказались близки, за исключением параметра $\alpha(\text{AX})$, который для сорбента ЕВРЕИ-GI 2 с меньшей ионообменной емкостью оказалась примерно на 70% ниже. В целом оба сорбента отличаются минимальными значениями анионообменной селективности в сравнении с фазами, описанными выше и полученными в работах [10, 20]. При сравнении фаз ЕВРЕИ-GI 1 и ВРЕИ-GI х3 [10], обладающих одинаковым значением $k'(\text{СГ})$, можно отметить для первой на 30% большее значение $k(\text{U})$ и меньшее в 2.4 раза значение $\alpha(\text{AX})$. Такое существенное снижение удерживания гидрофобного п-толуолсульфоната для неподвижных фаз на основе эпоксицированной матрицы является свидетельством эффективного экранирования ароматической основы сорбента. Сорбент ЕВРЕИ-GI 1 выигрывает или сопоставим по гидрофильности в режиме ГИХ с многофункциональными фазами на основе аминированного ПС-ДВБ с разветвленным слоем и привитым эремомицином (значения $k(\text{U})$ лежат в диапазоне 0.39–1.15) [22] и катионообменниками на основе ПС-ДВБ со слабыми и сильными катионообменными группами (значения $k(\text{U})$ в диапазоне 0.06–1.88) [28].

Наиболее гидрофильный по тесту Танака сорбент ЕВРЕИ-GI 1 исследовали в режиме ГИХ. Ниже приведены эффективность (N , тт/м) и асимметрия пиков (As) для колонки ЕВРЕИ-GI 1 для сахаров ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (85:15, по объему)):

Сахар	Рибоза	Ксилоза	Фруктоза	Глюкоза	Сахароза	Лактоза	Мальтоза	Рафиноза
N , тт/м	6000	3000	6500	3500	5500	4000	4500	7000
As	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.2	0.9

аминокислот ($\text{CH}_3\text{CN}-5$ мМ фосфатный буферный раствор (85:15, по объему)):

Аминокислота	Phe	Ile	Met	Pro	Val	Leu	Tyr	Thr	Asn	Ala	Ser
N , тт/м	4500	7000	6000	9000	8000	6500	5500	8500	14 500	13 000	11 000
As	1.5	1.0	1.2	0.9	1.0	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9	1.0

витаминов ($\text{CH}_3\text{CN}-100$ мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с рН 3.0 (93:7, по объему, для В1, никотинамида, В6 и В2; 70:30, по объему, для В12, С и никотиновой кислоты)):

Витамин	В1	Никотинамид	В6	В2	В12	С	Никотиновая кислота
N , тт/м	2500	5500	5500	3500	4000	7000	9500
As	1.1	1.0	1.1	1.3	1.3	0.9	0.9

(скорость потока подвижных фаз: 1 мл/мин).

На сорбенте ЕВРЕИ-GI 1 удалось разделить смесь семи аминокислот за 20 мин с эффективностью до 14 500 тт/м и высокой симметрией пиков

(рис. 5а). Исключение составили наиболее гидрофобные аминокислоты (фенилаланин, метионин и тирозин), которые характеризовались худшей формой пиков и наименьшей эффективностью. Однако по сравнению с фазой ВРЕИ-GI х3 [10], демонстрировавшей близкую эффективность, значительно снизилось их относительное удерживание вплоть до изменения порядка элюирования (рис. 4б). В результате фенилаланин и метионин на новом сорбенте элюировались раньше пролина. В то же время для всех аминокислот возросли факторы удерживания, что согласуется с большим значением $k(\text{U})$ для фазы ЕВРЕИ-GI 1. Полученный порядок удерживания аминокислот характерен для гидрофильных фаз на основе силикагеля и говорит о снижении влияния гидрофобных взаимодействий этих аналитов с матрицей. Также при сравнении с сорбентом с привитым гиперразветвленным слоем на основе ПС-ДВБ, полученным авторами работы [20], можно отметить, что фаза ЕВРЕИ-GI 1 обеспечивает элюирование большего числа аминокислот за в три раза меньшее время с лучшей формой пиков.

Неподвижная фаза ЕВРЕИ-GI 1 также обеспечила разделение пяти сахаров за 9 мин с эффективностью до 6 500 тт/м и позволила элюировать рафинозу за 20 мин (рис. 5б). По селективности к сахарам сорбенты ЕВРЕИ-GI 1 и ВРЕИ-GI х3 [10] оказались близки, однако полученная в данной работе фаза характеризуется лучшей симметрией пиков, а также более высокой эффективностью.

В отличие от фазы ВРЕИ-GI х3 [10], положительно заряженный тиамин (В1) удерживается на сорбенте ЕВРЕИ-GI 1, хотя он и элюируется

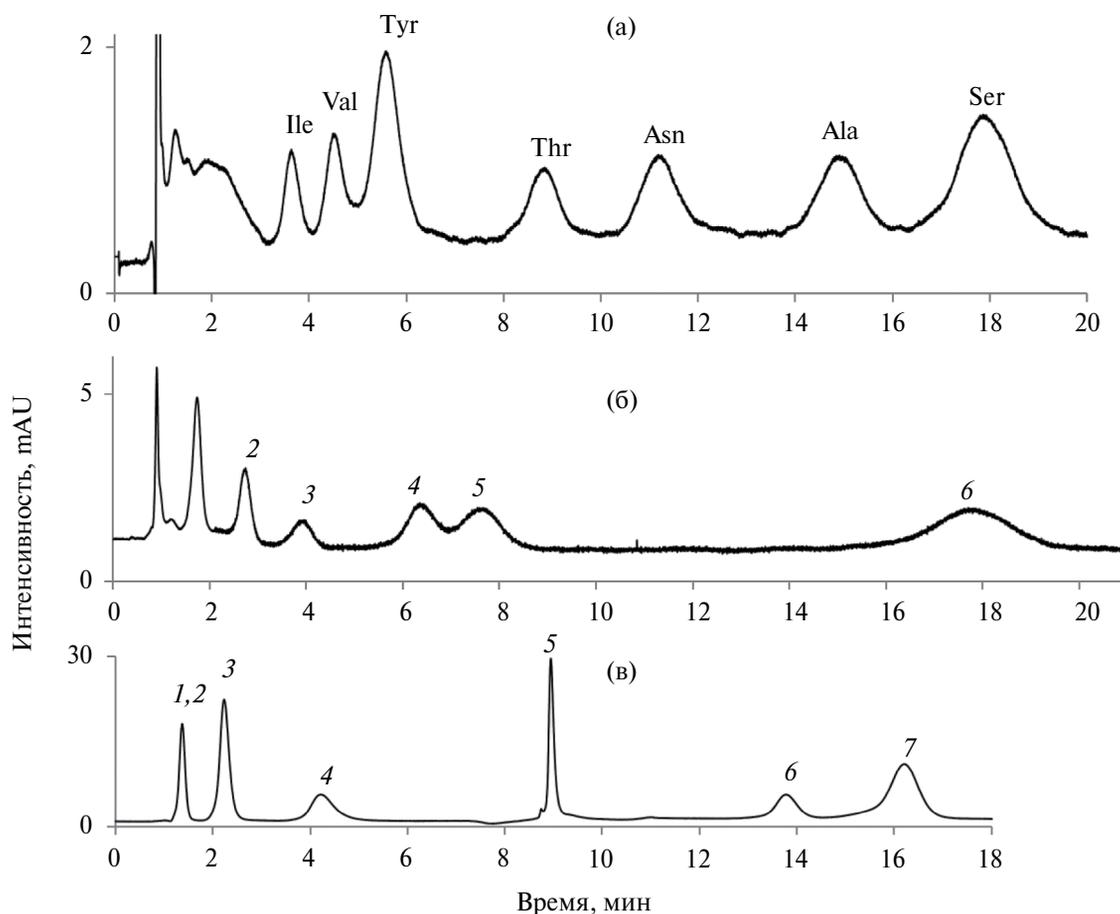


Рис. 5. Хроматограммы модельных смесей на сорбенте EBPEI-G1 1: (а) — аминокислот, (б) — сахаров, (в) — витаминов. Условия: (а): элюент см. рис. 4б; скорость потока: 1 мл/мин; (б): элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (85 : 15, по объему); скорость потока: 1 мл/мин; УФ-детектирование при 190 нм. 1 — рибоза, 2 — фруктоза, 3 — глюкоза, 4 — сахароза, 5 — лактоза, 6 — рафиноза. (в): Элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-100$ мМ аммонийно-форматный буферный раствор с pH 3.0; градиентное элюирование: 0–5.5 мин — 7% буферного раствора, 5.5–8.0 мин — 7–30% буферного раствора; скорость потока: 1 мл/мин, УФ-детектирование при 270 нм; 1 — никотинамид, 2 — В₁, 3 — В₆, 4 — В₂, 5 — В₁₂, 6 — С, 7 — никотиновая кислота

совместно с никотинамидом. В результате полученный в данной работе сорбент позволил разделить смесь шести водорастворимых витаминов за 18 мин в градиентном режиме (рис. 5в). Предположительно, удерживание тиамина возрастает из-за повышения гидрофильности сорбента, а также из-за появления на поверхности матрицы карбоксильных групп, до которых могут частично окисляться оксирановые кольца. Сорбент EBPEI-G1 1 характеризуется меньшей эффективностью по витамину, чем фаза ВРЕI-G1 x3, что может быть связано с качеством упаковки колонки, так как, например, в режиме ИХ с подавлением он также проигрывает в абсолютной эффективности по хлориду (18 500 против 31 000 тг/м). По сравнению с фазой с гиперразветвленным слоем [20] новый сорбент обеспечивает более экспрессное разделение витаминов с лучшей формой пиков.

Таким образом, замена способа модифицирования ПС-ДВБ на эпоксицирование приводит к резкому снижению удерживания слабо гидратированных оксогалогенидов и поляризуемых анионов и к росту симметрии их пиков в режиме ИХ, а в режиме ГИХ к снижению относительного удерживания гидрофобных аминокислот, а также к улучшению симметрии пиков для большинства исследованных аналитов. Повышение степени гидрофилизации сорбентов за счет эпоксицирования ПС-ДВБ оказалось более действенным способом по сравнению с полимеризацией глицидола в щелочной среде. Сорбенты, полученные в данной работе, по гидрофильности сравнимы с наиболее гидрофильными ковалентно привитыми анионообменниками, описанными в литературе [5, 17]. Следовательно, эпоксицирование ПС-ДВБ с последующим ковалентным

закреплением гидрофилизованного ПЭИ является перспективным подходом к получению высокогидрофильных неподвижных фаз, которые подходят как для определения сильно удерживаемых и слабо гидратированных анионов в режиме ИХ, так и для определения различных полярных аналитов в режиме ГИХ.

* * *

Предложены два способа повышения гидрофильности сорбентов на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глициолом: полимеризация глицидола в функциональном слое в щелочной среде и новый способ модифицирования ПС-ДВБ за счет окисления двойных связей на его поверхности. Показано, что оптимальным в первом случае является двукратное добавление глицидола до и после добавления щелочи, так как в этом случае первая добавка глицидола расходуется на кватернизацию ПЭИ, а вторая — на полимеризацию в ионообменных центрах. В то же время выявлено, что на гидрофильность фаз в режиме ГИХ полимеризация глицидола влияет слабо и скорее негативно по сравнению с повышением числа заряженных групп в структуре функционального слоя. Сочетание двух предложенных подходов к гидрофилизации позволило снизить относительное удерживание оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и поляризуемых анионов в режиме ИХ, а также некоторых аминокислот в ГИХ вплоть до изменения порядка элюирования. Впервые продемонстрирована возможность одновременного определения стандартных анионов, оксогалогенидов и анионов алкилфосфоновых или галогенуксусных кислот на ковалентно привитых анионообменниках на основе ПС-ДВБ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Работа выполнена 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 Программы развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X., Wang Y., Cong H., Shen Y., Yu B. A review of the design of packing materials for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1653. Article 462313. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462313>
2. Weiss J. *Handbook of Ion Chromatography*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 1576 p. <https://doi.org/10.1002/9783527651610>
3. Uzhel A.S., Ztirakha 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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.009>
4. Zhang K., Lou C., Zhu Y., Zhi M., Zeng X. Hyperbranched anion exchangers prepared from thiol-ene modified polymeric substrates for suppressed ion chromatography // *Talanta*. 2018. V. 184. P. 491. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.046>
5. Zhang K., Lou C., Zhu Y., Zhi M., Zeng X., Shou D. Covalently grafted anion exchangers with linear epoxy-amine functionalities for high-performance ion chromatography // *Talanta*. 2019. V. 194. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.062>
6. Shchukina O.I., Ztirakha 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. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.062>
7. Kaltz A., Bohra L., Tripp J.S., Seubert A. Influencing the selectivity of grafted anion exchangers utilizing the solubility of the radical initiator during the graft process // *Anal. Chim. Acta*: X. 2019. V. 2. Article 100019. <https://doi.org/10.1016/j.acax.2019.100019>
8. Uzhel A.S., Ztirakha 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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.066>
9. Chen D., Shi F., Zhou Y., Xu W., Shen H., Zhu Y. Hyperbranched anion exchangers prepared from polyethylene polyamine modified polymeric substrates for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1655. Article 462508. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462508>
10. Горбовская А.В., Попкова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А., Затиракха А.В. Сорбенты на основе полистирол-дивинилбензола с привитым гидрофилизированным полиэтиленимином для ионной и гидрофильной хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 2023. Т. 78. С. 507. <https://doi.org/10.31857/>

- S0044450223060063 (*Gorbovskaya A.V., Popkova E.K., Uzhel A.S., Shpigun O.A., Zatirakha A.V.* Resins based on polystyrene–divinylbenzene with attached hydrophilized polyethyleneimine for ion and hydrophilic interaction liquid chromatography // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. P. 748. DOI: 10.1134/S1061934823060060)
11. *Abbina S., Vappala S., Kumar P., Siren E.M.J., La C.C. Abbasi U., Brooks D.E. Kizhakkedathu J.N.* Hyperbranched polyglycerols: recent advances in synthesis, biocompatibility and biomedical applications // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5. P. 9249. <https://doi.org/10.1039/c7tb02515g>
 12. *Khan M., Huck W.T.S.* Hyperbranched polyglycidol on Si/SiO₂ surfaces via surface-initiated polymerization // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 5088. <https://doi.org/10.1021/ma0340762>
 13. *Pohl C.A.* Novel method for manipulation of anion-exchange selectivity by derivatizing hydroxyl groups in the proximity of quaternary nitrogen ion-exchange sites with glycidol // *Talanta.* 2018. V. 177. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.042>
 14. *Li H., Zhang X., Zhang L., Cang H., Kong F., Fan D., Wang W.* Hyperbranched polyglycerol functionalized silica stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography // *Anal. Sci.* 2018. V. 34. P. 433. <https://doi.org/10.2116/analsci.17P486>
 15. *Geng H., Jing J., Zhang F., Zhang F., Yang B.* A polar stationary phase obtained by surface-initiated polymerization of hyperbranched polyglycerol onto silica // *Talanta.* 2020. V. 209. Article 120525. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120525>
 16. *Geng H., Wang Z., Zhang F.F., Li Z., Yang B.* A hyperbranched polyglycerol-functionalized polymer polar stationary phase // *J. Chromatogr. A.* 2022. V. 1670. Article 462946. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462946>
 17. *Li Z., Chen X., Zhang F., Zhang S., Yang B.* A strong anion exchanger of poly(glycidyl methacrylate-divinylbenzene) substrate functionalized with cationic quaternary ammonium monomer // *J Sep Sci.* 2022. V. 45. P. 3995. <https://doi.org/10.1002/jssc.202200166>
 18. *Zhao Q., Wu S., Zhang P., Zhu Y.* Hydrothermal carbonaceous sphere based stationary phase for anion exchange chromatography // *Talanta.* 2017. V. 163. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.069>
 19. *Hubbard K.L., Finch J.A., Darling G.D.* Epoxidation of the pendant vinylbenzene groups of commercial poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene) // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 42. P. 279. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00087-X](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00087-X)
 20. *Popov A.S., Spiridonov K.A., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V., Zatirakha, A.V.* Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1642. Article 462010. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462010>
 21. *Uzhel A.S., Gorbovskaya A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part I: Influence of primary amine substituents in the internal part of the functional layer // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1589. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.12.052>
 22. *Чикурова Н.Ю., Просунцова Д.С., Ставрианиди А.Н., Староверов С.М., Ананьева И.А., Смоленков А.Д., Чернобровкина А.В.* Новые многофункциональные сорбенты для ВЭЖХ на основе различных матриц, модифицированных эремомидином // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. С. 438. <https://doi.org/10.31857/S0044450223050031> (*Chikurova N.Y., Prosuntsova, D.S., Stavrianiidi A.N., Staroverov S.M., Ananieva I.A., Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V.* Novel Mixed-Mode Adsorbents for HPLC Based on Different Substrates Modified with Eremomycin // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S1061934823050039>)
 23. *Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* Preparation and characterization of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substituents in the quaternary ammonium functional groups // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1323. P. 04. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.013>
 24. *Liang C., Lucy C.A.* Characterization of ion chromatography columns based on hydrophobicity and hydroxide eluent strength // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 8154. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.065>
 25. *Slingsby R., Saini C., Pohl C.* The Determination of haloacetic acids in real world samples using IC-ESI-MS-MS // *J. Chromatogr. Sci.* 2009. V. 47. P. 523. <https://doi.org/10.1093/chromsci/47.7.523>
 26. *Geerdink R.B., Hassing M., Ayarza N., Bruggink C., Wielheesen M., Claassen J., Epema O.J.* Analysis of glyphosate, AMPA, Glufosinate and MPPA with ion chromatography tandem mass spectrometry using a membrane suppressor in the ammonium form application to surface water of low to moderate salinity // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1133. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.058>
 27. *Davankov V., Pavlova L., Tsyurupa M., Brady J., Balsamo M., Yousha E.* Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure // *J. Chromatogr. B.* 2000. V. 739. P. 73. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(99\)00554-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(99)00554-X)
 28. *Schmitt M., Egorycheva M., Frerichs D., Fiedler S., Graumann P.L., Seubert A.* Factors affecting mixed-mode retention properties of cation-exchange stationary phases // *J. Chromatogr. A.* 2023. V. 1695. Article 463934. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463934>

MULTIFUNCTIONAL POLYMERIC STATIONARY PHASES WITH ENHANCED HYDROPHILICITY GRAFTED WITH POLYETHYLENEIMINE AND POLYGLYCIDOL

A. V. Gorbovskaya^a, E. K. Popkova^a, A. S. Uzhel^{a,*}, O. A. Shpigun^a

^a M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Russia, Moscow

*e-mail: anna_uzhel@mail.ru

Abstract. Two methods for increasing the degree of hydrophilization and screening of the sorbent matrix based on a copolymer of styrene and divinylbenzene grafted with polyethyleneimine quaternized with glycidol are proposed. The first method involves the polymerization of glycidol in the functional layer by varying the pH of the reaction medium, and the second method involves modifying the matrix by oxidizing the double bonds on its surface to obtain anchor epoxy groups. It was demonstrated that in the first method, the optimal approach is the twofold addition of glycidol before and after the addition of alkali, as in this case, the first addition of glycidol is consumed for the quaternization of polyamine, and the second for polymerization in ion-exchange centers. The new method of matrix modification, combined with the developed method of creating hydrophilic layers, significantly reduced the retention of oxyhalides, haloacetic acids, and polarizable anions in ion chromatography with suppressed background conductivity and amino acids in hydrophilic chromatography up to the point of changing the elution order. The obtained stationary phases are suitable for the simultaneous determination of standard inorganic anions, oxyhalides, and anions of haloacetic or alkylphosphonic acids in ion chromatography, as well as for the separation of amino acids, sugars, and vitamins in hydrophilic chromatography.

Keywords: *ion chromatography, polymer-grafted sorbents, polyglycidol, hydrophilization, polystyrene-divinylbenzene, hydrophilic chromatography, epoxidation.*