

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Ужель Анна Станиславовна

**НОВЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ С КОВАЛЕНТНО ПРИВИТЫМИ
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ
ДЛЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискании ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2017

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова)

Научный руководитель:

кандидат химических наук, научный сотрудник
Затираха Александра Валерьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Долгонос Анатолій Михайлович
ГЕОХИ имени В.И. Вернадского РАН

доктор химических наук
Староверов Сергей Михайлович
ЗАО "БиоХимМак СТ"

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Канатьева Анастасия Юрьевна
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

Защита состоится « 20 » декабря 2017 г. в 16 ч 30 мин в ауд. 446 на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА» <http://istina.msu.ru/dissertations/...>

Автореферат разослан « 15 » ноября 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук

Ананьева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи с возрастанием сложности аналитических задач, решаемых методом ионной хроматографии (ИХ), особенно актуальной становится разработка высокоэффективных и все более селективных анионообменников, которые могут быть использованы в варианте безреагентной ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и кондуктометрическим детектированием, обеспечивающей максимальную чувствительность определения. Наилучшей матрицей с точки зрения как химической, так и механической стабильности являются сополимеры стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) с высокой степенью сшивки. Однако в настоящее время анионообменники на основе химически модифицированного сополимера стирола и дивинилбензола не находят широкого применения в ионной хроматографии, что связано с их ограниченной селективностью и невысокой эффективностью. Низкая эффективность химически модифицированных анионообменников связана с ярко выраженными адсорбционными взаимодействиями анионов с ароматической основой сорбента, в то время как низкая селективность обусловлена несовершенством подхода к созданию ковалентно привитых функциональных слоев.

Одними из наиболее селективных и эффективных неподвижных фаз в ионной хроматографии в настоящее время являются анионообменники с электростатически закрепленным гиперразветвленным функциональным слоем, которые используются в сочетании с гидроксидным элюентом, имеющим повышенное сродство к гидрофильной поверхности сорбента. В литературе не описано ковалентное закрепление гиперразветвленного слоя на поверхности полистирол-дивинилбензола, в то время как реализация такого подхода позволила бы повысить селективность и эффективность химически модифицированных анионообменников за счет эффективного экранирования матрицы от неионообменных взаимодействий с анионами. Кроме того, ковалентное закрепление функционального слоя повысило бы стабильность гиперразветвленных сорбентов, при этом гидрофильность ионообменного слоя обеспечила бы совместимость таких анионообменников с гидроксидным элюентом. В связи с этим актуальным представляется поиск способов ковалентного закрепления гиперразветвленного функционального слоя на поверхности полистирол-дивинилбензола, приводящих к получению сорбентов для безреагентной ионной хроматографии с высокой селективностью, эффективностью и стабильностью.

Цель работы заключалась в создании высокоэффективных ковалентно привитых гиперразветвленных анионообменников на основе сополимеров стирола и дивинилбензола с повышенной селективностью по органическим кислотам для одновременного определения слабо- и сильноудерживаемых анионов в варианте безреагентной ионной хроматографии.

Достижение данной цели предполагало решение следующих задач:

- Разработка методов закрепления и формирования гиперразветвленных анионообменных функциональных слоев на поверхности полимерной матрицы.
- Оптимизация условий синтеза сорбентов для получения анионообменников с емкостью, приемлемой для использования в режиме безреагентной ионной хроматографии.
- Поиск вариантов управления селективностью за счет варьирования фрагментов в структуре гиперразветвленного слоя.
- Изучение хроматографического поведения органических кислот и неорганических анионов на синтезированных неподвижных фазах в варианте безреагентной ионной хроматографии.
- Выбор условий градиентного элюирования для разделения сложных смесей слабо- и сильноудерживаемых анионов.

- Оценка перспектив использования разработанных анионообменников для анализа реальных объектов в режиме безреагентной ионной хроматографии.
- Оценка эксплуатационных характеристик полученных анионообменников.
- Сравнение синтезированных неподвижных фаз с коммерческими сорбентами для ионной хроматографии.

Научная новизна. Разработаны методы синтеза химически модифицированных гиперразветвленных анионообменников для безреагентной ионной хроматографии на основе сополимера стирола и дивинилбензола, предполагающие использование аминов и диглицидиловых эфиров различной структуры в определенных циклах модифицирования. Предложенные подходы предполагают формирование гиперразветвленных анионообменных функциональных слоев на поверхности полистирол-дивинилбензола с предварительного введенной аминогруппой путем повторения стадий алкилирования диглицидиловыми эфирами и аминирования первичными аминами.

Предложено использование amino- и аминосульфокислот для синтеза гиперразветвленных анионообменников для безреагентной ионной хроматографии на основе сополимера стирола и дивинилбензола с целью повышения селективности и ограничения диффузии анионов в поры сорбента за счет отталкивания от отрицательно заряженных групп.

Установлено, что введение отрицательно заряженных карбоксильных или сульфо- групп в структуру гиперразветвленного анионообменника позволяет существенно повысить селективность по анионам слабоудерживаемых органических кислот по сравнению с гиперразветвленными сорбентами, не содержащими таких заместителей в структуре функциональных слоев.

Продemonстрировано, что наилучшую селективность обеспечивает введение amino- или аминосульфокислот в первом цикле модифицирования при общем числе циклов равном пяти.

Практическая значимость. Получены новые сорбенты для ионной хроматографии, обладающие высокой селективностью и позволяющие проводить разделение до 25-ти органических и неорганических анионов за 65 минут. Выбраны условия синтеза для получения анионообменников с емкостью, приемлемой для работы в режиме безреагентной ионной хроматографии.

Показана возможность повышения стабильности химически модифицированных анионообменников за счет введения отрицательно заряженных групп в структуру гиперразветвленного функционального слоя сорбента.

Анионообменник с гиперразветвленным функциональным слоем и отрицательно заряженными группами в его структуре был применен для анализа воды скважины и поровой воды, напитка «Спрайт», соли для копчения и фармацевтического препарата «Топирамат» методом ионной хроматографии.

На защиту выносятся следующие положения:

- Новые методы получения химически модифицированных анионообменников для ионной хроматографии на основе сополимера стирола и дивинилбензола, обеспечивающие ковалентное закрепление гиперразветвленных ионообменных функциональных слоев различной структуры на поверхности матрицы.
- Способ введения отрицательно заряженных групп в структуру гиперразветвленного функционального слоя за счет использования amino- и аминосульфокислот, позволяющий получать высокоселективные анионообменники для ионной хроматографии, способные одновременно определять слабо- и сильноудерживаемые анионы и разделять до 25-ти анионов.
- Результаты изучения влияния структуры диглицидилового эфира и числа циклов модифицирования на селективность и эффективность анионообменников, синтезированных с использованием метиламина.

- Результаты исследования влияния положения и структуры отрицательно заряженных групп, количества таких фрагментов, а также общего количества циклов модифицирования на селективность и эффективность сорбентов, полученных с использованием аминокислоты.
- Данные по практическому использованию синтезированных анионообменников в варианте безреагентной ионной хроматографии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014» (Москва, 2014), 30-м Международном симпозиуме по хроматографии (Зальцбург, Австрия, 2014), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), 21-м Международном симпозиуме по наукам о разделении (Любляна, Словения, 2015), 43-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Пекин, Китай, 2015), Конгрессе по ВЭЖХ (Лондон, Великобритания, 2016), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016), 44-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Сан-Франциско, США, 2016), 31-м Международном симпозиуме по хроматографии (Корк, Ирландия, 2016), 5-м Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2016), 3-й Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017), 45-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Прага, Чехия, 2017), 15-й Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» (Воронеж, 2017), 3-м Съезде аналитиков России (Москва, 2017), 46-м Международном симпозиуме по ВЭЖХ (Чеджу, Корея, 2017), внутренних докладах и научных семинарах лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и 20 тезисов докладов, получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 5 глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 132 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков и 21 таблицу, в списке цитируемой литературы 114 наименований.

Основное содержание работы

Обзор литературы

Обобщены данные о наиболее широко распространенных типах структур анионообменников. Описаны подходы к синтезу сорбентов для ИХ с ковалентно и электростатически закрепленными функциональными слоями, а также рассмотрены достоинства и недостатки этих подходов. Отражено влияние структуры функционального слоя и способа его закрепления на селективность, эффективность и стабильность анионообменников.

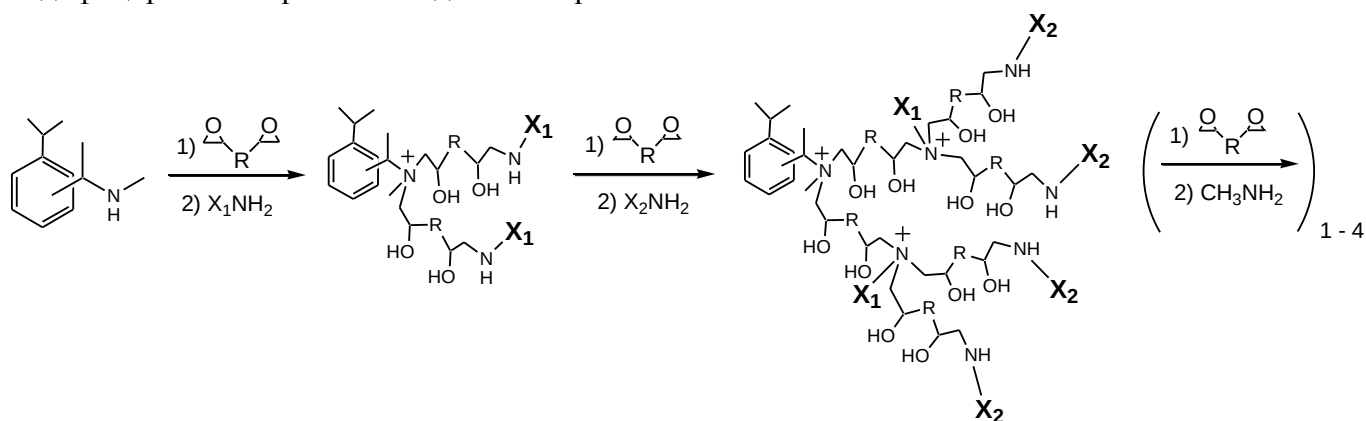
Экспериментальная часть

Эксперименты осуществляли на ионном хроматографе Dionex ICS-3000 (Thermo Fisher Scientific, США), укомплектованном генератором элюента, градиентным насосом, кондуктометрическим детектором и электромембранным подавителем фонового сигнала элюента; на ионном хроматографе Dionex ICS-1600 (Thermo Fisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором и электромембранным подавителем фонового сигнала элюента. Объем дозирующей петли составлял 25 мкл. Для сбора и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение «Chromeleon 6.8» и «Chromeleon 7.0» (Thermo Fisher Scientific, США).

Для проведения синтезов было использовано следующее оборудование: термостат («Mettmert», Германия), механическая мешалка «Eurostar» («IKA-Werke», Германия), ультразвуковая ванна «Сапфир 6580» («Сапфир», Россия), вакуумный насос «Laboport» («KNF Neuberger», Германия). Для предварительной апробации и оценки перспективности новых разработанных подходов к синтезу в качестве матрицы сорбентов использовали предварительно аминированный ПС-ДВБ со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен 11,0 мкм, площадью поверхности 600 м²/г и средним диаметром пор 15 нм. Для получения сорбентов с отрицательно заряженными группами в структуре и улучшенными хроматографическими характеристиками в качестве матрицы использовали аминированный ПС-ДВБ со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен $5,8 \pm 0,2$ мкм, площадью поверхности 400 м²/г и средним диаметром пор 4 нм (лаборатория хроматографии Химического факультета МГУ). Синтез анионообменников был осуществлен при использовании реагентов класса чистоты ч.д.а. Полученные в ходе работы сорбенты упаковывали в стальные колонки размером 100×4 мм, 150×4 мм и 250×4 мм с помощью насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия). Для сравнительной оценки хроматографических свойств сорбентов и оптимизации схем синтеза использовали колонки размером 100×4 мм. Для улучшения разрешения анионов сорбенты с наилучшими хроматографическими характеристиками упаковывали в колонки размером 150×4 мм и 250×4 мм.

Синтез анионообменников

В работе исследовали два типа аминированных матриц – с вторичными и третичными аминогруппами, однако предпочтение было отдано матрице с вторичными аминогруппами, поскольку она позволяет получать разветвленный функциональный слой уже после первого цикла модифицирования, что приводит к большей эффективности анионообменника. Гиперразветвленные слои на поверхности ПС-ДВБ с предварительно введенными аминогруппами формировали путем повторения циклов модифицирования, включающих стадии алкилирования диглицидиловым эфиром и аминирования первичным амином. За счет варьирования числа циклов, а также структуры диглицидилового эфира и амина были получены слои различной структуры и гидрофильности (рис. 1). В качестве диглицидиловых эфиров использовали 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (1,1-БДГЭ) и резорциндиглицидиловый эфир (РДГЭ), в качестве аминов – метиламин (МА), глицин, аланин и таурин. В табл. 1 представлены аббревиатуры полученных в работе анионообменников, а также указаны диглицидиловые эфиры и амины, которые использовали в каждом цикле модифицирования при синтезе данных сорбентов.



R: -CH₂-O-(CH₂)₄-O-CH₂- или -CH₂-O-C₆H₄-O-CH₂-; X₁ и X₂: -CH₃, -CH₂-COOH, -CH₂(CH₃)-COOH или -(CH₂)₂-SO₃H.

Рис. 1. Схема получения и предполагаемая структура гиперразветвленных анионообменников.

Таблица 1. Гиперразветвленные анионообменники, полученные в работе, а также алкилирующие и аминирующие агенты, используемые в каждом цикле модифицирования

Сорбент	Номер цикла модифицирования											
	1		2		3		4		5		6	
	Эфир	Амин	Эфир	Амин	Эфир	Амин	Эфир	Амин	Эфир	Амин	Эфир	Амин
Сорбенты, полученные с использованием 1,4-БДДГЭ и МА												
M3 (BBB)	B ¹	MA	B	MA	B	MA	-	-	-	-	-	-
M4	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA	-	-	-	-
M5	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA	-	-
Сорбенты с гидрофобными фрагментами в структуре												
BRB	B	MA	R ²	MA	B	MA	-	-	-	-	-	-
BBBR	B	MA	B	MA	B	MA	R	MA	-	-	-	-
BRBR	B	MA	R	MA	B	MA	R	MA	-	-	-	-
Сорбенты с отрицательно заряженными группами в структуре												
GM3	B	G ³	B	MA	B	MA	B	MA	-	-	-	-
G2M2	B	G	B	G	B	MA	B	MA	-	-	-	-
GM4	B	G	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA	-	-
GM5	B	G	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA
G2M3	B	G	B	G	B	MA	B	MA	B	MA	-	-
MGM3	B	MA	B	G	B	MA	B	MA	B	MA	-	-
AM4	B	A ⁴	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA	-	-
TM4	B	T ⁵	B	MA	B	MA	B	MA	B	MA	-	-

¹ 1,4-БДДГЭ;

² РДГЭ,

³ глицин;

⁴ аланин;

⁵таурин.

Воспроизводимость предложенного подхода к синтезу проверяли на примере анионообменника GM4, обладающего наилучшими хроматографическими характеристиками. Синтез сорбента из аминированного субстрата проводили в одинаковых условиях 5 раз, после чего все партии сорбентов упаковывали в хроматографические колонки и оценивали исправленные времена удерживания некоторых анионов. Оказалось, что относительные стандартные отклонения времен удерживания для фторида, формиата, ацетата, хлорида и нитрита при использовании 8 мМ КОН в качестве элюента не превышают 7%, что позволяет говорить о хорошей воспроизводимости многостадийного синтеза гиперразветвленных анионообменников.

Сорбенты с гиперразветвленным слоем, полученным с использованием 1,4-БДДГЭ и метиламина

Для проверки применимости подхода, заключающегося в ковалентном закреплении гиперразветвленных анионообменных слоев на поверхности химически модифицированных полимерных матриц, для повышения селективности сорбентов на основе ПС-ДВБ были синтезированы анионообменники М3, М4 и М5 с использованием 3-х, 4-х и 5-ти циклов модифицирования 1,4-БДДГЭ – метиламин, соответственно (табл. 1). Увеличение числа циклов модифицирования с 3-х до 4-х приводит к значительному росту селективности, особенно по поляризуемым анионам, таким как бромат, нитрит и нитрат, в то время как добавление еще одного цикла модифицирования в случае анионообменника М5 не сильно сказывается на относительном удерживании поляризуемых анионов. Нормированные хроматограммы модельных смесей анионов при использовании гидроксидного элюента (рис. 2.1) показывают, что анионообменники М3 и М4 обеспечивают разделение пропионата от хлорид-иона, в то время как бромат элюируется в одно время с нитрит-ионом. После пятого цикла из-за значительного снижения удерживания пропионата и бромата относительно хлорид-иона, которое может объясняться лучшим покрытием матрицы ионообменным слоем, приводящим к снижению неионообменных взаимодействий анионов с гидрофобной поверхностью матрицы, становится возможным разделение бромата и нитрита до базовой линии, в то время как пропионат элюируется в одно время с хлорид-ионом.

Сравнение анионообменников с использованием 2 мМ Na_2CO_3 в качестве элюента (рис. 2.2) показывает тенденции в изменении селективности по однозарядным анионам, схожие с зависимостями, полученными с использованием гидроксидного элюента. Однако разрешение бромат- и нитрит-ионов на анионообменнике М5 в этом случае хуже, чем при использовании 5 мМ КОН в качестве элюента, и не может быть значительно улучшено даже при изменении соотношения карбонат/гидрокарбонат и разбавлении элюента. Таким образом, использование только 1,4-БДДГЭ и метиламина для создания гиперразветвленного слоя не позволяет существенно расширить круг определяемых анионов, поэтому для дальнейшего повышения селективности необходимо варьировать реагенты на стадиях алкилирования и аминирования, оставаясь при этом в рамках разработанного подхода.

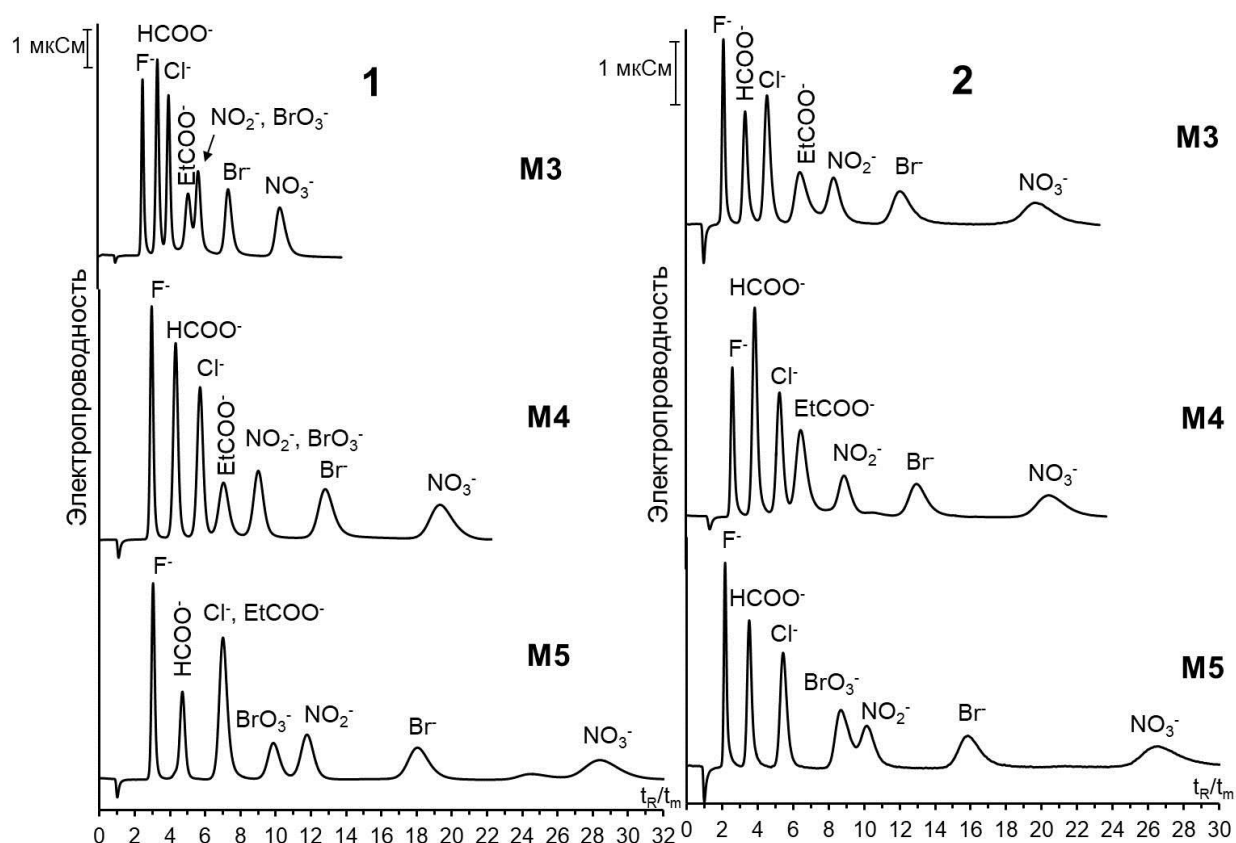


Рис. 2. Нормированные хроматограммы модельных смесей анионов для анионообменников М3, М4 и М5. Элюент: (1) - 5 мМ KOH, (2) - 2 мМ Na₂CO₃.

Управление селективностью гиперразветвленных анионообменников

Введение в структуру гиперразветвленного слоя более гидрофобного РДГЭ позволило повысить селективность (рис. 3.1), однако привело к существенному снижению эффективности, в связи с чем более перспективным представлялось управление селективностью за счет варьирования структуры амина.

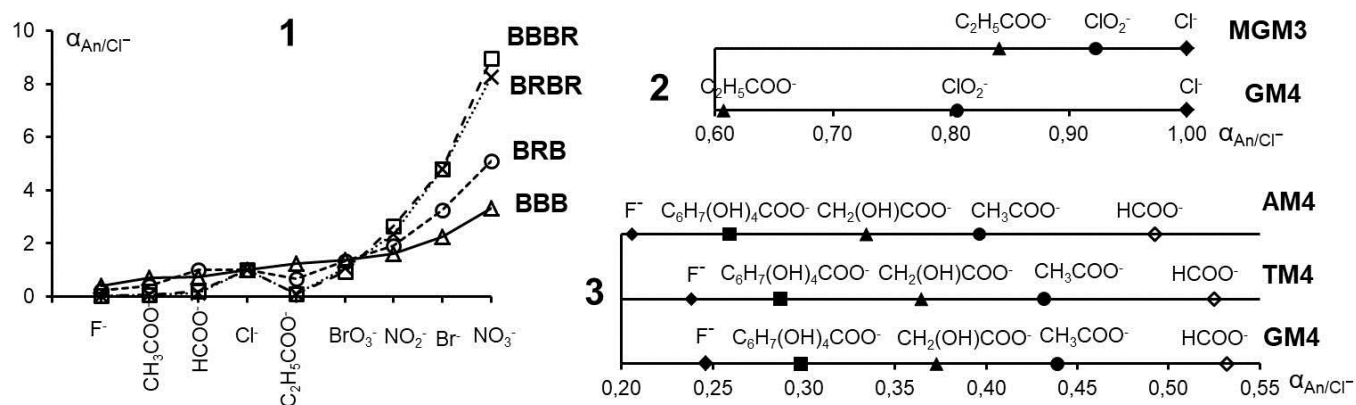


Рис. 3. Коэффициенты селективности α_{An/Cl^-} для колонок: (1) - BBV (Δ), BRB ($\circ$), BBVR ($\square$) и BRBR ($\times$). Элюент: 22 мМ KOH. (2) - GM4 и MGM3. Элюент: 8 мМ KOH. (3) – GM4, TM4 и AM4. Элюент: 4 мМ KOH.

Одними из наиболее селективных анионообменников в настоящее время являются сорбенты с агломерированными латексами. Такие анионообменники состоят из латексных частиц с четвертичными аммониевыми группами, которые электростатически закрепляются на поверхности полимерной матрицы, содержащей отрицательно заряженные сульфогруппы. Гиперразветвленные сорбенты с электростатически закрепленными слоями также характеризуются высокой

селективностью и эффективностью. В случае химически модифицированных анионообменников введение отрицательно заряженных групп непосредственно в структуру матрицы не представляется возможным, однако такие группы могут быть введены в функциональный слой сорбента благодаря использованию аминов, содержащих кислотные функциональные группы, например, карбоксильную группу или сульфогруппу. Аминокислоты и аminosульфокислоты, обычно используемые для получения цвиттер-ионных неподвижных фаз, содержат кислотные функциональные группы, которые диссоциируют и приобретают отрицательный заряд в щелочной среде при использовании гидроксидного элюента. Введение отрицательно заряженных групп в структуру ковалентно модифицированных гиперразветвленных анионообменников предположительно может повысить селективность сорбентов по сравнению с анионообменниками, полученными с использованием только метиламина в качестве аминирующего агента, из-за изменения степени гидратации функционального слоя, а также улучшить эффективность за счет предотвращения диффузии анионов в поры сорбента. Для оценки перспективности введения отрицательно заряженных групп в структуру гиперразветвленного слоя в качестве первичного амина был выбран глицин вследствие его коммерческой доступности, хорошей растворимости в воде и простоте структуры, что должно обеспечивать незначительные стерические препятствия при дальнейшем модифицировании.

Выбор числа циклов модифицирования с использованием аминокислот

Для получения сорбента с доминирующими анионообменными свойствами число отрицательно заряженных групп в структуре должно быть значительно меньше числа положительно заряженных групп, что предполагает использование аминокислоты вместо метиламина лишь в некоторых циклах модифицирования. Для того чтобы избежать отталкивания анионов, особенно двухзарядных, от отрицательно заряженных карбоксильных групп глицина, было предложено вводить аминокислоту во внутреннюю часть ионообменного слоя близко к поверхности матрицы, что подразумевает использование глицина только в начальных циклах модифицирования. Для изучения влияния числа циклов с аминокислотой на хроматографические свойства анионообменников были синтезированы 3 анионообменника, полученные после 4-х циклов модифицирования: М4 с использованием только МА в качестве первичного амина, GМ3 с использованием глицина в первом цикле модифицирования и G2М2 с использованием глицина в первом и втором циклах модифицирования (табл. 1). Оказалось, что введение в первом цикле модифицирования глицина вместо МА приводит к существенному увеличению селективности и улучшению разрешения пиков некоторых слабоудерживаемых анионов (рис. 4.1). Изменение селективности, наблюдаемое при введении глицина в первом цикле модифицирования, может быть вызвано изменением гидрофобности функционального слоя и вкладом эффекта электростатического отталкивания в удержание некоторых анионов.

Было отмечено, что разбавление подвижной фазы не дает возможности улучшить разрешение для анионообменника G2М2. Таким образом, можно предположить, что значительное снижение селективности при введении аминокислоты не только в первом, но и во втором цикле модифицирования в случае анионообменника G2М2 связано в большей степени с эффектом отталкивания, нежели с возможным уменьшением ионообменной емкости. Разделение стандартных неорганических анионов, анионов некоторых слабоудерживаемых органических кислот (формиат, ацетат, пропионат) и некоторых оксигалогенидов (бромат, хлорат) может быть осуществлено на анионообменнике GМ3 за 14 мин с использованием градиентного режима элюирования. Таким образом, из данной группы сорбентов анионообменник GМ3 обладает лучшим потенциалом для разделения слабоудерживаемых органических кислот, поэтому для дальнейших исследований в качестве прототипа использовали сорбент с глицином в первом цикле модифицирования.

Выбор общего числа циклов модифицирования

Для установления оптимального числа циклов модифицирования были синтезированы анионообменники GM3, GM4 и GM5 с глицином в первом цикле модифицирования и 3-мя, 4-мя и 5-ю циклами с метиламином, соответственно (табл. 1). Анионообменник GM4 демонстрирует лучшее разрешение слабоудерживаемых органических кислот и неорганических анионов, таких как формиат/ацетат и хлорид/пропионат, а также обеспечивает разделение до базовой линии пары хлорид/хлорит, в то время как на сорбенте GM3 эти анионы элюируются в одно время (рис. 4.2). Добавление еще одного слоя с МА не приводит к каким-либо значительным изменениям в селективности для анионообменников GM4 и GM5, однако увеличение ионообменной емкости в этом случае приводит к большему удерживанию всех анионов и к заметному размыванию их пиков (рис. 4.2). Это может быть результатом значительного количества сшивок функционального слоя после такого длительного процесса модифицирования, поскольку в литературе отмечено, что сшивки могут появиться уже во втором цикле модифицирования. В результате для сорбентов с отрицательно заряженными фрагментами в функциональном слое структура GM4, полученная после одного цикла модифицирования с глицином и четырьмя с метиламином, была признана оптимальной с точки зрения как селективности, так и эффективности, и поэтому была использована для дальнейших исследований.

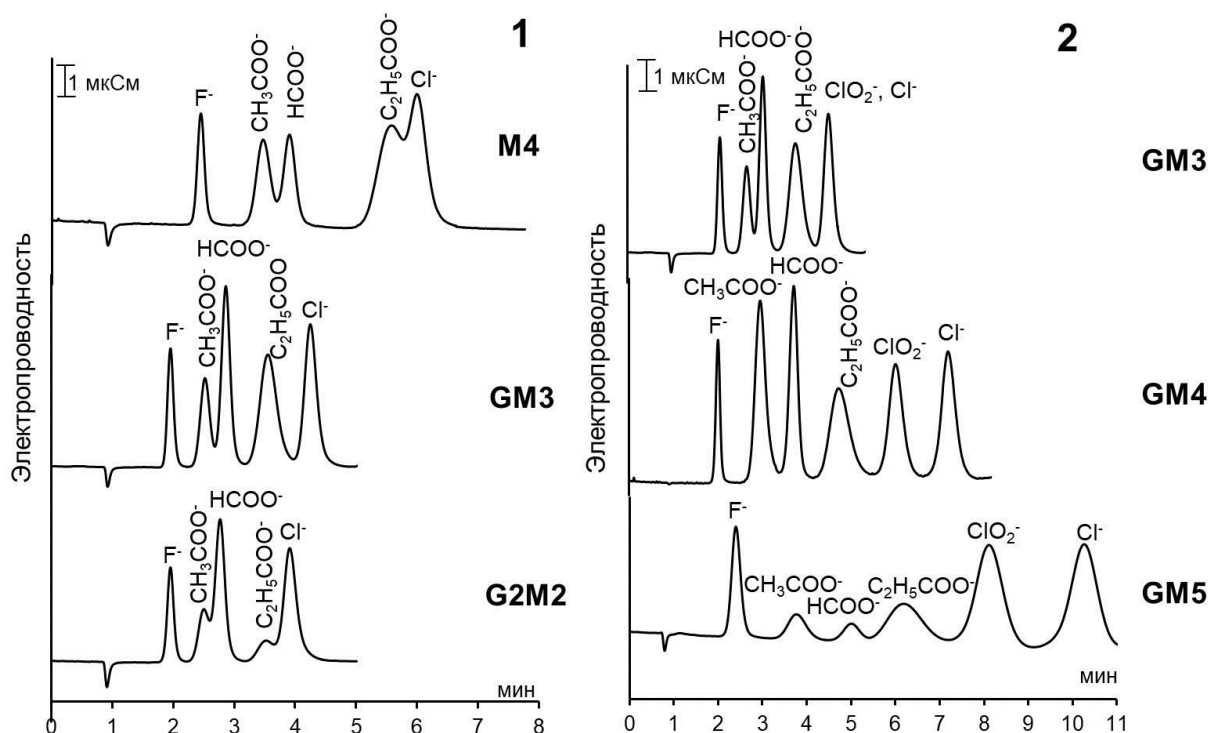


Рис. 4. Хроматограммы модельных смесей слабоудерживаемых анионов. Элюент: 8 мМ КОН. Скорость потока: 1,0 мл/мин. (1) - M4, GM3 и G2M2, (2) - GM3, GM4 и GM5.

Выбор положения отрицательно заряженных групп в функциональном слое

Помимо числа отрицательно заряженных групп в функциональном слое значительное влияние на селективность может оказывать положение аминокислоты в функциональном слое относительно поверхности матрицы. В связи с этим для определения оптимального положения глицина в ионообменном слое был синтезирован анионообменник MGM3 с глицином во втором цикле модифицирования (и МА в первом, третьем и последующих циклах), и проведено его сравнение с сорбентом GM4 с глицином в первом цикле модифицирования (табл. 1). Хотя селективность по поляризуемым анионам для этих анионообменников оказалась близка, сравнение показало преимущество сорбента GM4 над MGM3 в разделении некоторых слабоудерживаемых анионов, в частности, пар хлорит/пропионат и хлорид/хлорит (рис. 3.2). Расположение глицина

ближе к матрице приводит к менее выраженным эффектам отталкивания по сравнению с анионообменниками, содержащими аминокислоту дальше от поверхности субстрата. Таким образом, было установлено, что введение отрицательно заряженных групп в первом цикле модифицирования (то есть ближе к поверхности матрицы) предпочтительнее для получения высокоселективных гиперразветвленных анионообменников.

Выбор структуры отрицательно заряженной группы

С целью выявления влияния структуры отрицательно заряженного заместителя у первичного амина, а также его гидрофильности на селективность анионообменников были синтезированы сорбенты ТМ4 и АМ4 (табл. 1) с использованием таурина (log P: -3,36) и аланина (log P: -2,99) в первом цикле модифицирования, соответственно. Данные соединения были выбраны исходя из того, что таурин и глицин имеют разную кислотную группу (сульфо- или карбокси-группу, соответственно), в то время как аланин с глицином (log P: -3,41) отличаются по гидрофильности, при этом аланин гидрофобнее глицина за счет наличия $-\text{CH}_3$ группы.

Сравнение селективностей анионообменника GM4 с глицином в первом цикле и сорбента ТМ4 с таурином показывает, что замена глицина на 2-аминоэтансульфокислоту (таурин) не оказывает существенного влияния на удерживание слабоудерживаемых анионов (рис. 3.3), в то время как изменение гидрофильности аминокислоты, используемой в первом цикле, приводит к некоторым изменениям селективности. Так, на анионообменнике АМ4, полученном с использованием более гидрофобной аминокислоты (аланина), наблюдается небольшое повышение селективности по слабоудерживаемым органическим кислотам относительно хлорида по сравнению с сорбентом GM4 (рис. 3.3). Все анионообменники демонстрируют достаточно высокие значения эффективности по слабоудерживаемым анионам (до 47000 ТТ/м по хлорид-иону) и хорошую симметрию пиков (табл. 2).

Таблица 2. Эффективности (N, ТТ/м) и факторы асимметрии (As) с использованием 4 мМ КОН в качестве элюента

Анионообменник	GM4		TM4		AM4	
Характеристика	N, ТТ/м	As	N, ТТ/м	As	N, ТТ/м	As
F^-	36000	1,1	38000	1,4	33000	1,3
$\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\text{COO}^-$	17000	1,3	17000	1,5	14000	1,4
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}^-$	30000	1,2	30000	1,3	26000	1,2
CH_3COO^-	21000	1,1	20000	1,4	21000	1,2
HCOO^-	39000	1,1	39000	1,4	35000	1,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	14000	1,3	12000	1,4	12000	1,3
Cl^-	45000	1,2	47000	1,5	45000	1,2

Анионообменники ТМ4 и GM4, упакованные в колонки размером 100×4 мм, позволяют разделять смесь 20-ти анионов, включая стандартные неорганические анионы, анионы слабоудерживаемых органических кислот, а также многозарядные органические кислоты и бромат, меньше чем за 28 мин в градиентном режиме элюирования (рис. 5). Разделение пируват- и бромат-ионов до базовой линии на данных колонках не достигается, как и на анионообменнике АМ4, тем не менее разрешение таких анионов как сульфат, малат, оксалат и бромид заметно лучше на колонке АМ4 (рис. 6) по сравнению с сорбентами ТМ4 и GM4. Таким образом, показано, что изменение гидрофильности отрицательно заряженной группы в структуре гиперразветвленного ионообменного слоя оказывает небольшое влияние на селективность сорбента по органическим кислотам, в то время как изменение природы группы при сохранении гидрофильности не влияет на селективность. Очевидно, что способ управления селективностью сорбентов за счет изменения

гидрофильности аминокислоты является более перспективным по сравнению с вариантом введения гидрофобных фрагментов за счет алкилирующего агента, поскольку позволяет не только повышать селективность анионообменников, но и обеспечивает высокую эффективность сорбентов за счет экранирования гидрофобных фрагментов внешней частью ионообменного слоя.

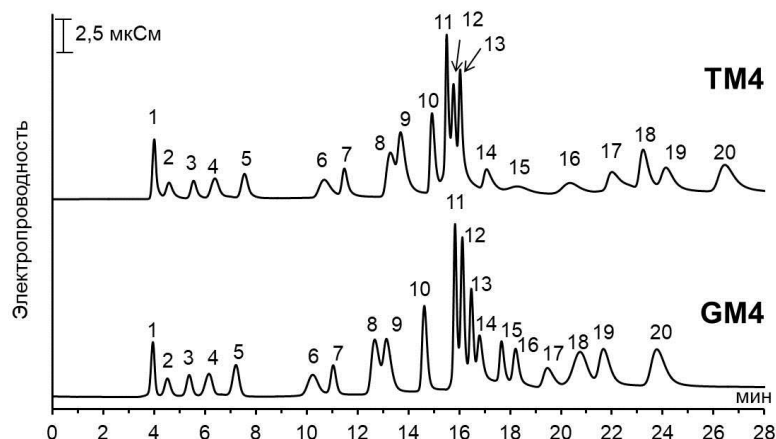


Рис. 5. Хроматограммы модельных смесей анионов на колонках TM4 и GM4 размером 100×4 мм. Элюент: KOH, градиентное элюирование. Скорость потока: 1,0 мл/мин. 1 – фторид, 2 – хинат, 3 – гликолят, 4 – ацетат, 5 – формиат, 6 – пропионат, 7 – хлорид, 8 – пируват, 9 – бромат, 10 – нитрит, 11 – сульфат, 12 – малат, 13 – оксалат, 14 – бромид, 15 – фосфат, 16 – фумарат, 17 – нитрат, 18 – цитрат, 19 – изоцитрат, 20 – транс-аконитат.

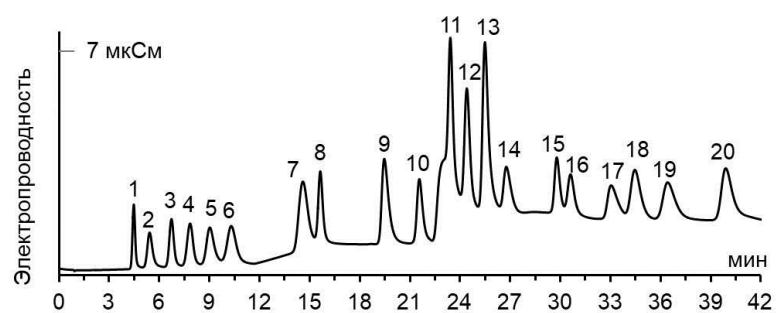


Рис. 6. Хроматограмма модельной смеси анионов на колонке AM4 размером 100×4 мм. Элюент: KOH, градиентное элюирование. Скорость потока: 1,0 мл/мин. 1 – фторид, 2 – хинат, 3 – гликолят, 4 – ацетат, 5 – формиат, 6 – галактуронат, 7 – пропионат, 8 – хлорид, 9 – бромат, 10 – нитрит, 11 – сульфат, 12 – малат, 13 – оксалат, 14 – бромид, 15 – фосфат, 16 – фумарат, 17 – нитрат, 18 – цитрат, 19 – изоцитрат, 20 – транс-аконитат.

Увеличение длины хроматографической колонки

Сравнительно низкое давление (~100 бар) на колонке GM4 длиной 10 см позволило использовать данный сорбент в колонке длиной 25 см такого же внутреннего диаметра. Это позволило разделить такие пары анионов, как сульфат/формиат и формиат/галактуронат, что не представлялось возможным на колонке длиной 10 см, а также малонат и глутарат (рис. 7). Кроме того, значительно улучшилось разрешение пары пируват/бромат и появилась возможность определения таких сильноудерживаемых неорганических анионов как хлорат и иодид одновременно с многозарядными органическими кислотами. Таким образом, полученный анионообменник GM4, упакованный в колонку длиной 25 см, демонстрирует превосходную разделяющую способность и обеспечивает разделение 25-ти анионов за 67 мин в градиентном режиме элюирования. Такая селективность делает данную колонку перспективной для решения многих аналитических задач, при этом условия элюирования могут быть оптимизированы исходя из найденных в образце анионов с целью повышения экспрессности анализа.

Изучение стабильности хроматографических колонок

Исследование стабильности гиперразветвленных анионообменников проводили на колонке G2M3 размером 150×4 мм, полученной с использованием глицина в первых двух циклах модифицирования (табл. 1). В качестве исследуемых анионов были выбраны неполяризуемые формиат-, хлорид- и сульфат-ионы, удерживание которых определяется в основном электростатическими взаимодействиями, вследствие чего зависит главным образом от ионообменной емкости сорбента, и поляризуемый нитрат-ион, в удерживание которого значительный вклад могут вносить неионообменные взаимодействия с матрицей.

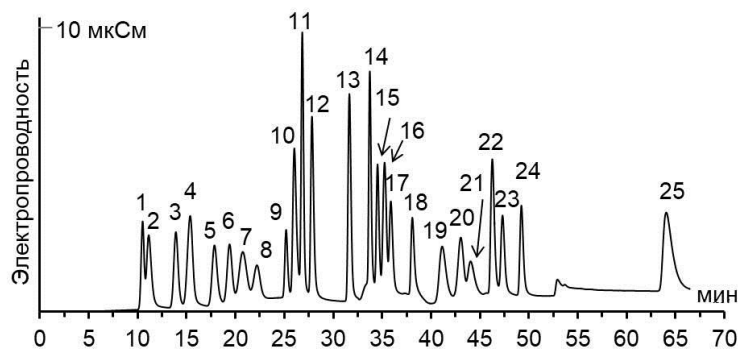


Рис. 7. Хроматограмма модельной смеси анионов на колонке GM4 размером 250×4 мм. Элюент: KOH, градиентное элюирование. Скорость потока: 1,0 мл/мин. 1 – фторид, 2 – хинат, 3 – гликолят, 4 – ацетат, 5 – сульфамат, 6 – формиат, 7 – галактуронат, 8 – пропионат, 9 – хлорит, 10 – хлорид, 11 – пируват, 12 – бромат, 13 – нитрит, 14 – сульфат, 15 – малонат, 16 – глутарат, 17 – бромид, 18 – фосфат, 19 – нитрат, 20 – фумарат, 21 – хлорат, 22 – цитрат, 23 – изоцитрат, 24 – транс-аконитат, 25 – иодид.

Так, для формиат-иона после пропускания 30-ти л элюента через колонку (~500 ч работы) время удерживания снижается на 4 %, для хлорида – на 6 %, а для сульфат- и нитрат-ионов – на 11 %. Снижение времен удерживания, вероятно, может быть объяснено некоторым уменьшением ионообменной емкости анионообменника в процессе эксплуатации, что наблюдается и в случае коммерческих анионообменников. Тем не менее, ковалентно привитой гиперразветвленный сорбент G2M3 с отрицательно заряженными группами в структуре ионообменного слоя характеризуется гораздо меньшим изменением времен удерживания по сравнению с химически модифицированными анионообменниками, полученными в лаборатории ранее. Меньшее снижение времен удерживания для гиперразветвленных сорбентов может быть обусловлено тем, что доступ гидроксид-ионов во внутреннюю часть функционального слоя ограничен благодаря большой разветвленности слоя, а также наличию отрицательно заряженных групп у поверхности матрицы, что снижает вероятность протекания реакции элиминирования по Гофману. Также следует отметить, что эффективность колонки G2M3 по исследованным анионам не изменяется, при этом сохраняется высокая селективность разделения. Таким образом, изученный гиперразветвленный анионообменник демонстрирует высокую стабильность в течение как минимум 500 ч, что соответствует трем месяцам работы.

Анализ реальных объектов

Одновременное определение слабо- и сильноудерживаемых анионов в различных объектах остается одной из наиболее сложных задач современной ИХ, для решения которой необходим анионообменник, обладающий высокой селективностью и при этом позволяющий разделять целевые компоненты за приемлемое время. Селективность анионообменника GM4, упакованного в колонку размером 250×4 мм, позволяет решать такую задачу, вследствие чего этот сорбент был успешно использован для анализа напитка «Спрайт» (рис. 8.1). Кроме того, селективность данной колонки способна обеспечить отделение сульфамата от слабоудерживаемых органических кислот, что позволяет ее использовать для определения сульфамата и сульфата в противоэпилептическом препарате «Топирамат» (рис. 8.2), возможными продуктами деградации которого являются органические кислоты. Результаты анализа напитка «Спрайт» и препарата «Топирамат», оценка воспроизводимости и правильности методов представлены в табл. 3, 4, 5.

Таким образом, продемонстрировано, что гиперразветвленные анионообменники с отрицательно заряженными группами в структуре функционального слоя могут быть успешно использованы для анализа напитков и фармацевтических препаратов. Результаты определения анионов характеризуются правильностью и воспроизводимостью, характерной для ионной хроматографии при использовании коммерческих анионообменников.

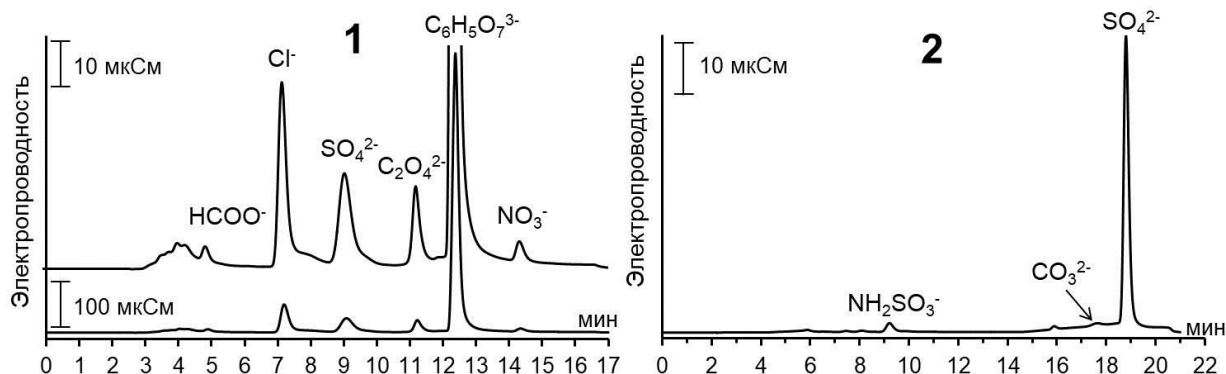


Рис. 8. (1) - Хроматограмма напитка «Спрайт». Колонка GM4 размером 250×4 мм. Элюент: 0 – 8 мин: 20 мМ КОН, 8 – 10 мин: 20 мМ – 80 мМ КОН. Скорость потока: 1,0 мл/мин. (2) - Хроматограмма раствора противосудорожного препарата «Топирамат». Сорбент GM4 размером $250 \text{ мм} \times 4,0 \text{ мм}$. Элюент: 0 – 12 мин: 7 мМ КОН, 12 – 15 мин: 7 мМ – 30 мМ КОН. Скорость потока: 1,0 мл/мин.

Таблица 3. Диапазон линейности, уравнения градуировочных графиков, коэффициенты корреляции и пределы обнаружения метода определения анионов в напитке «Спрайт»

Объект	Анион	Диапазон линейности градуировочной зависимости, мг/л	Уравнение градуировочной зависимости	R^2	Предел обнаружения, мг/л
Напиток «Спрайт»	HCOO^-	0,3 – 30	$y = 0,1502x + 0,0024$	0,9993	0,05
	Cl^-	0,5 – 50	$y = 0,2606x + 0,1146$	0,9990	0,08
	SO_4^{2-}	0,5 – 50	$y = 0,1946x + 0,0015$	0,9981	0,08
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,5 – 50	$y = 0,1363x + 0,0351$	0,9992	0,03
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	25 – 2500	$y = 0,0385x + 0,8435$	0,9998	0,10
	NO_3^-	0,5 – 50	$y = 0,1502x - 0,0615$	0,9998	0,03
Препарат «Топирамат»	NH_2SO_3^-	1 – 100	$y = 0,0902x - 0,0502$	0,9993	0,14
	SO_4^{2-}	1 – 100	$y = 0,1927x - 0,0315$	0,9985	0,07

Таблица 4. Воспроизводимость в течение суток и межсуточная воспроизводимость (относительное стандартное отклонение, ($n = 5$))

Объект	Анион	Концентрация, мг/л	Воспроизводимость в течение суток, S_R ($n=5$), %	Межсуточная воспроизводимость, S_R ($n=5$), %
Напиток «Спрайт»	HCOO^-	1,6	0,8	6,4
	Cl^-	21	0,5	1,9
	SO_4^{2-}	20	0,6	0,9
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	16	0,7	5,9
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	1500	0,3	3,2
	NO_3^-	4,4	1,0	2,0
Препарат «Топирамат»	NH_2SO_3^-	5,6	0,9	1,0
	SO_4^{2-}	61	1,3	1,6

Таблица 5. Содержание анионов и оценка правильности метода определения анионов в напитке «Спрайт» ($n = 3$, $P = 0,95$)

Объект	Анион	Обнаружено, мг/л	Введено	Найдено, мг/л	Степень извлечения, %
Напиток «Спрайт»	HCOO^-	$1,6 \pm 0,1$	1,0	$2,6 \pm 0,1$	98
	Cl^-	21 ± 1	18	39 ± 2	101
	SO_4^{2-}	20 ± 1	20	41 ± 2	101
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	16 ± 1	14	30 ± 2	94
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	1500 ± 100	1000	2500 ± 100	102
	NO_3^-	$4,4 \pm 0,1$	2,6	$7,1 \pm 0,2$	103
Препарат «Топирамат»	NH_2SO_3^-	$5,6 \pm 0,1$	3,0	$8,6 \pm 0,1$	97
	SO_4^{2-}	61 ± 1	30	91 ± 2	99

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Разработаны подходы к получению ковалентно привитых сорбентов для ионной хроматографии на основе сополимера стирола и дивинилбензола с гиперразветвленными ионообменными функциональными слоями различной структуры. Показано, что повышение степени разветвленности функционального слоя для всех групп полученных сорбентов приводит к повышению селективности.
2. Изучено влияние гидрофильности гиперразветвленного слоя на селективность анионообменников. Продemonстрировано, что введение гидрофобных фрагментов в структуру функционального слоя за счет использования гидрофобного алкилирующего агента позволяет повысить селективность анионообменников, однако приводит к существенному снижению эффективности.
3. Впервые предложен метод синтеза гиперразветвленных анионообменников с отрицательно заряженными группами в структуре ионообменного слоя при использовании соединений класса amino- и аминосульфокислот в качестве аминирующих агентов. Полученные сорбенты обладают повышенной селективностью по органическим кислотам и позволяют разделять до 25-ти анионов за один анализ в градиентном режиме безреагентной ионной хроматографии.
4. Установлено влияние положения отрицательно заряженного фрагмента в функциональном слое на селективность гиперразветвленных анионообменников. Показано, что его удаление от поверхности матрицы приводит к значительному снижению селективности сорбентов за счет более выраженных эффектов отталкивания анионов, поэтому оптимальным является введение отрицательно заряженных групп ближе к поверхности матрицы.
5. Изучено влияние количества циклов модифицирования с отрицательно заряженными группами на селективность гиперразветвленных сорбентов. Продemonстрировано, что наилучшую селективность обеспечивает введение отрицательно заряженных фрагментов только в первом цикле модифицирования.
6. Исследовано влияние структуры и гидрофильности отрицательно заряженных фрагментов на селективность гиперразветвленных сорбентов. Показано, что изменение структуры отрицательно заряженного фрагмента не оказывает существенного влияния на селективность, в то время как снижение гидрофильности такой группы приводит к повышению селективности.
7. Продemonстрирована высокая селективность гиперразветвленных анионообменников с отрицательно заряженными группами при разделении органических кислот, одновременном определении слабо- и сильноудерживаемых анионов, а также возможность анализа реальных объектов, таких как напиток «Спрайт» и фармацевтический препарат «Топирамат» методом ионной хроматографии.

Таким образом, показано, что способ ковалентного закрепления гиперразветвленных анионообменных функциональных слоев на поверхности сополимера стирола и дивинилбензола является весьма перспективным для получения сорбентов для безреагентной ионной хроматографии, а использование amino- и аминосульфокислот в качестве первичных аминов при создании таких слоев позволяет существенно расширить круг определяемых анионов и возможных объектов анализа. Кроме того, продemonстрирована возможность управления селективностью анионообменников при изменении гидрофильности внутренней и внешней части ионообменного слоя, в связи с чем в дальнейшем интересным представляется использование других аминокислот, а также иных первичных аминов различной гидрофильности (например, аминоспиртов) при формировании гиперразветвленных слоев.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

1. Ужель А.С., Щукина О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Новые полимерные сорбенты с повышенной гидрофильностью для ионной хроматографии. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2015. Т.56. №1. С.23-33.
2. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography. // J. Chromatogr. A. 2016. V.1470. P.97-103.
3. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography. // J. Chromatogr. A. 2017. V.1482. P.57-64.
4. Затираха А.В., Ужель А.С., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Анионообменный сорбент для определения органических и неорганических анионов методом ионной хроматографии. Патент РФ № 2627384 от 20.10.2016.
5. Ужель А.С. Новые полимерные сорбенты с повышенной гидрофильностью для ионной хроматографии. / Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», Москва, 7 - 11 апреля 2014.
6. Zatirakha A., Shchukina O., Uzhel A., Smolenkov A., Shpigun O. Application of epoxy compounds for obtaining high performance stationary phases for ion chromatography. / Materials of 30-th International Symposium on Chromatography, Salzburg, Austria, September, 14 – 18, 2014.
7. Ужель А.С. Новые гиперразветвленные ковалентно-привитые анионообменники для ионной хроматографии. / Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015», Москва, 13 - 17 апреля 2015.
8. Uzhel A., Shchukina O., Zatirakha A., Smolenkov A., Shpigun O. Novel hyperbranched covalently modified anion exchangers for ion chromatography. / Materials of 21st International symposium on separation sciences, Liubliana, Slovenia, June – July, 30 – 3, 2015.
9. Shchukina O., Uzhel A., Zatirakha A., Smolenkov A., Shpigun O. Novel anion exchangers with covalently attached hydrophilic branched functional layer for ion chromatography. / Materials of 21st International symposium on separation sciences, Liubliana, Slovenia, June – July, 30 – 3, 2015.
10. Zatirakha A., Shchukina O., Uzhel A., Smirnov K., Smolenkov A., Shpigun O. Novel anion exchangers with covalently bonded hydrophilic functional layers for ion chromatography. / Materials of 43rd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Beijing, China, September, 21 – 25, 2015.
11. Zatirakha A., Shchukina O., Uzhel A., Smolenkov A., Shpigun O. Novel high performance polymer-based anion exchangers for ion chromatography. / Materials of HPLC Congress 2016, London, UK, March, 14 – 15, 2016.
12. Ужель А.С. Новые пелликулярные анионообменники на основе полистирол-дивинилбензола для ионной хроматографии. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», Москва, 11 – 15 апреля 2016.
13. Zatirakha A., Shchukina O., Uzhel A., Smirnov K., Smolenkov A., Shpigun O. Novel high performance pellicular anion exchangers for ion chromatography. / Materials of 44th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, San Francisco, USA, June, 19 – 24, 2016.
14. Uzhel A., Shchukina O., Zatirakha A., Smolenkov A., Shpigun O. Pellicular anion exchangers with negatively charged functionalities in ion exchange layers for ion chromatography. / Materials of 31st International Symposium on Chromatography, Cork, Ireland, August – September, 28 – 1, 2016.

15. Zatirakha A., Chernobrovkina A., Uzhel A., Shchukina O., Smolenkov A., Shpigun O. Preparation and chromatographic study of novel pellicular stationary phases for HILIC and Ion Chromatography. / Materials of 31st International Symposium on Chromatography, Cork, Ireland, August – September, 28 – 1, 2016.
16. Shchukina O., Uzhel A., Zatirakha A., Smolenkov A., Shpigun O. Novel anion exchangers with covalently bonded hydrophilic polymeric functional layers for ion chromatography. / Materials of 31st International Symposium on Chromatography, Cork, Ireland, August – September, 28 – 1, 2016.
17. Ужель А.С., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Гиперразветвленные анионообменники с отрицательно заряженными группами в ионообменном слое для ионной хроматографии. / Материалы Пятого Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», Сочи, 30 октября - 6 ноября 2016.
18. Щукина О.И., Ужель А.С., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Новые высокоэффективные пелликулярные анионообменники с повышенной селективностью для ионной хроматографии. / Материалы Пятого Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», Сочи, 30 октября - 6 ноября 2016.
19. Ужель А.С., Горбовская А.В., Бородин А.Н., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Ковалентно-привитые гиперразветвленные анионообменники для ионной хроматографии. / Материалы 3-й Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 21 - 27 мая 2017.
20. Uzhel A., Gorbovskaia A., Borodina A., Zatirakha A., Smolenkov A., Shpigun O. Covalently-bonded hyperbranched anion-exchangers for ion chromatography. / Materials of 45th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Prague, Czech Republic, June, 18 – 22, 2017.
21. Zatirakha A., Shchukina O., Uzhel A., Ogorodnikov R., Gorbovskaia A., Smolenkov A., Shpigun O. Preparation and analytical application of novel anion-exchangers for ion chromatography with improved selectivity toward organic acids. / Materials of 45th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Prague, Czech Republic, June, 18 – 22, 2017.
22. Ужель А.С., Затираха А.В., Горбовская А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Ковалентно-привитые пелликулярные анионообменники с новыми функциональными слоями. / Материалы 15-й Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017», Воронеж, 13 - 16 сентября 2017.
23. Затираха А.В., Ужель А.С., Щукина О.И., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Получение и практическое применение новых анионообменников с повышенной селективностью для ионной хроматографии. / Материалы 3-го Съезда аналитиков России, Москва, 8 - 13 октября 2017.
24. Zatirakha A., Uzhel A., Ogorodnikov R., Gorbovskaia A., Smolenkov A., Shpigun O. Novel polymer-based anion exchangers for suppressed ion chromatography with unique selectivity toward low molecular weight organic acids. / Materials of 46th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Jeju, Korea, November, 5 – 9, 2017.