

Пашкова Елена Борисовна – аспирантка, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва, тел. (495) 939-46-87

Федорова Ирина Александровна – студентка. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва, тел. (495) 939-46-87.

Шпигун Олег Алексеевич – д.х.н., проф., Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва, тел. (495) 939-13-82

Pashkova Elena B. –post-graduate student., the chair of analytical chemistry of Chemistry department of M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: E_pashkova@list.ru

Fedorova Irina A. –student., the chair of analytical chemistry of Chemistry department of M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

Shpigun Oleg A. – corresponding member of Russ. Acad. Sci., Dr. Sc. Chem, Prof., the head of the laboratory of chromatography, the chair of analytical chemistry of Chemistry department of M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: shpigun@analyt.chem.msu.ru

УДК 543.544.6

Влияние строения функциональной группы на свойства новых полистирол-дивинилбензольных анионообменников

Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 11.11.2010 г.

Аннотация

В результате синтеза, включающего последовательное ацилирование сополимера стирола и дивинилбензола с 25%-ной сшивкой, восстановительное аминирование карбонильных групп и последующее алкилирование, получены новые сорбенты для ионной хроматографии. Используя различные алкилирующие агенты из класса галогеналканов и оксиранов, варьировали структуру функциональной группы анионообменников. В варианте ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и кондуктометрическим детектированием изучено поведение на полученных сорбентах семи неорганических анионов: фторида, хлорида, нитрита, нитрата, бромиды, фосфата и сульфата. Анионообменники, полученные при алкилировании оксиранами, характеризуются лучшей селективностью, более высокой эффективностью и меньшим влиянием матрицы на удерживание поляризуемых нитрат- и бромид-ионов.

Ключевые слова: анионообменники, полистирол-дивинилбензол, ионная хроматография

New anion exchangers for ion chromatography were obtained as a result of the synthesis including acetylation of styrene-divinylbenzene copolymer, containing 25% of divinylbenzene, reductive amination of carbonyl groups and following alkylation. The structure of functional groups was varied using different alkylating agents. By means of suppressed ion chromatography with conductometric detection the behavior of seven inorganic anions, namely, fluoride, chloride, nitrite, nitrate, bromide, phosphate and sulphate were studied on obtained anion exchangers. Anion exchangers alkylated with epoxides are characterized with higher efficiency and have less influence of polystyrene-divinylbenzene matrix on the retention of polarizable ions of nitrate and bromide.

Keywords: anion exchangers, polystyrene-divinylbenzene, ion chromatography

Введение

В настоящее время одним из важнейших направлений развития ионной хроматографии является разработка новых сорбентов, обеспечивающих высокоэффективное и селективное определение неорганических анионов. Наибольшее распространение в этой области получили ионообменные смолы на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ), однако при использовании таких сорбентов возникает ряд проблем, обусловленных наличием неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов, таких как нитрат и бромид, с матрицей [1]. Негативное влияние взаимодействий с ароматической основой сорбента проявляется в больших временах удерживания поляризуемых анионов и значительном снижении эффективности [2-4].

Известно, что хроматографические свойства анионообменника в значительной степени зависят от строения его функциональной группы. В работах [5-7] продемонстрировано, что эффективность сорбентов повышается по мере увеличения гидрофильности функциональных групп, а авторы работы [8] показали, что длина алкильных радикалов при четвертичном атоме азота влияет на селективность разделения. Поэтому наиболее перспективными для синтеза анионообменников являются подходы, позволяющие легко варьировать строение функциональной группы.

Одним из таких способов является ацилирование ПС-ДВБ с последующим превращением карбонильных групп в третичные аминогруппы путем восстановительного аминирования по реакции Лейкарта и конечной стадией алкилирования аминогрупп [9,10]. Преимущество данного подхода заключается в возможности использования различных алкилирующих агентов для аминогруппы, что позволяет получать четвертичные аммониевые группы различного строения.

Традиционными алкилирующими агентами для аминогруппы являются галогеналканы и дигалогеналканы, однако при этом часто приходится сталкиваться с невысокой реакционной способностью и длительностью синтеза, а полученные таким образом анионообменники не всегда имеют емкость, удовлетворяющую требованиям ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности.

Перспективными алкилирующими агентами являются соединения класса оксиранов, которые обладают высокой реакционной способностью в реакциях раскрытия трехчленного цикла под действием различных нуклеофильных агентов, таких как вода, спирты и амины. В результате раскрытия оксиранового цикла аминами можно получить анионообменник с удлиненным алкильным радикалом на атоме азота, содержащим гидрофильную гидроксильную группу.

Целью данной работы являлось применение подхода, основанного на восстановительном аминировании ацилированного полистирола с последующим алкилированием, для синтеза анионообменников с новыми функциональными группами и изучение их ионохроматографических свойств.

Эксперимент

Приборы и материалы

Эксперименты проводили на жидкостном изократическом хроматографе «Стайер» («Аквилон», Россия), укомплектованном кондуктометрическим детектором (модель CD-510) и электромембранным подавителем фонового сигнала элюента «Стайер» («Аквилон», Россия), модель Emces 21. В работе использовали

стальные разделяющие колонки размером 4×50 мм, которые заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар.

Для синтеза использовали следующее оборудование: термостат «Mettmert» (Германия), вакуумный насос «Laborport» (Германия), ультразвуковую ванну «Сапфир» (Россия), механическую мешалку «Eurostar» (Германия).

В качестве матрицы для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25%, диаметром зерен $3,3 \pm 0,2$ мкм, площадью поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$, общим объемом пор $0,64 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор 6 нм (лаборатория хроматографии химического факультета МГУ).

Для модифицирования матрицы применяли следующие реактивы: хлорид алюминия (99%) («Aldrich», США), уксусный ангидрид («Aldrich», США), дисульфид углерода (99,9%) («Acros Organics», Бельгия), цианоборогидрид натрия («Aldrich», США), диметиламина гидрохлорид («Aldrich», США), иодистый метан ($\geq 99,0\%$) («Aldrich», США), 1,3-дибромпропан (99,0%) («Aldrich», США), эпихлоргидрин ($\geq 98\%$) («Fluka», Швейцария), глицидол (96,0%) («Aldrich», США), карбонат натрия (ч.д.а.), этанол (ч.д.а.), метанол («Лабтех», Россия), ацетонитрил (о.с.ч. для ЖХ) («Иреа 2000», Россия), соляную кислоту («Химмед», Россия), гидроксид натрия (х.ч.) («Химмед», Россия).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали реактивы следующей квалификации: карбонат натрия (ч.д.а.), гидрокарбонат натрия (ч.д.а.), сульфат калия (ч.д.а.), нитрат калия (ч.д.а.), хлорид натрия (ч.д.а.), дигидрофосфат натрия (ч.д.а.), бромид калия (ч.д.а.), фторид калия (х.ч.), нитрит натрия (ч.д.а) («Химмед» и «Лабтех», Россия).

Исходные растворы солей с концентрацией 10 ммоль/л готовили растворением их точных навесок. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных. Элюенты готовили из 200 ммоль/л растворов карбоната натрия и гидрокарбоната натрия. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную воду.

Синтез анионообменников

На рисунке 1 представлена схема синтеза анионообменников, включающая последовательные стадии ацилирования полистирол-дивинилбензола, восстановительного аминирования карбонильных групп и алкилирования третичных аминогрупп.

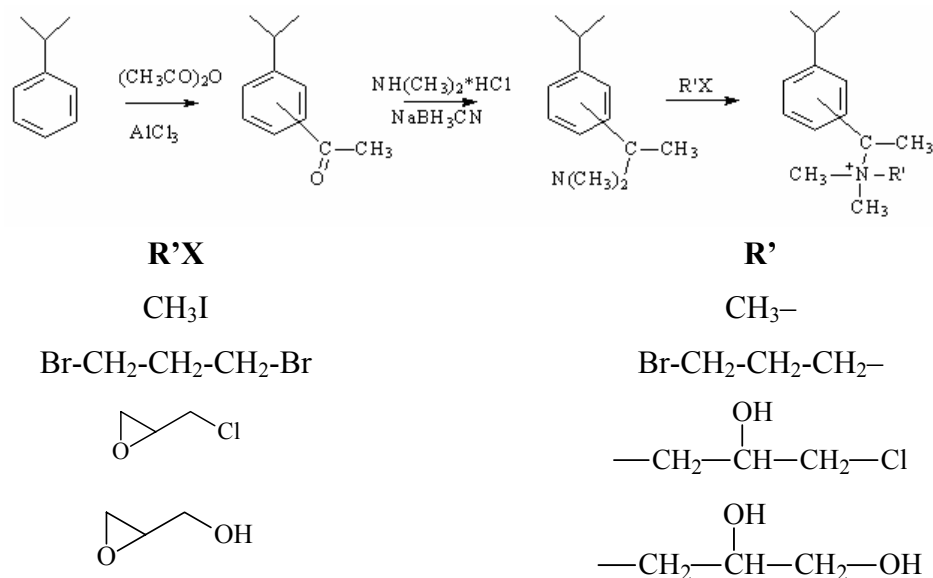


Рис. 1. Схема синтеза анионообменников

1) Ацилирование

В колбе емкостью 100 мл готовили суспензию 5 г матрицы в 40 мл дисульфида углерода и оставляли на 2 часа для набухания. Затем добавляли 14 г порошка безводного хлорида алюминия и по каплям приливали 20 мл уксусного ангидрида при быстром перемешивании. Реакционную смесь перемешивали со скоростью 250 об/мин в течение 4 часов при температуре 50°C. Образовавшийся продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали последовательно 10%-ой соляной кислотой, 10%-ым гидроксидом натрия, водой и этанолом. Ацилированный сополимер оставляли на фильтре до полного высушивания в эксикаторе над CaCl_2 .

2) Восстановительное аминирование

В колбу емкостью 100 мл помещали 1 г ацилированного сополимера, 5 г гидрохлорида диметиламина, 0,35 г цианоборогидрида натрия и 20 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали 22 часа при температуре 67°C со скоростью 250 об/мин. Полученный анионообменник с функциональной группой диметиламина отфильтровывали, промывали 10%-ой соляной кислотой, 10%-ым раствором гидроксида натрия, водой до нейтральной реакции и этанолом. Сорбент высушивали на фильтре в эксикаторе над CaCl_2 .

3) Алкилирование аминсополимера

а) Алкилирование иодометаном

К 1 г аминсополимера добавляли 10 мл N,N-диметилформамида. Полученную суспензию в течение 10 мин гомогенизировали в ультразвуковой ванне. Затем добавляли 3 мл иодометана и 1,3 г карбоната натрия. После чего реакционную смесь перемешивали при температуре 40°C в течение 14 часов. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над CaCl_2 .

б) Алкилирование дибромалканом

На 1 г аминсополимера добавляли 20 мл ацетонитрила. Полученную суспензию в течение 10 мин гомогенизировали в ультразвуковой ванне. Затем добавляли 1,3 г карбоната натрия и снова на 10 мин помещали в ультразвуковую ванну. После чего к реакционной смеси добавляли 5 мл 1,3-дибромпропана и перемешивали при температуре 60°C в течение 10 часов. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над CaCl_2 .

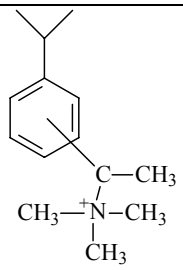
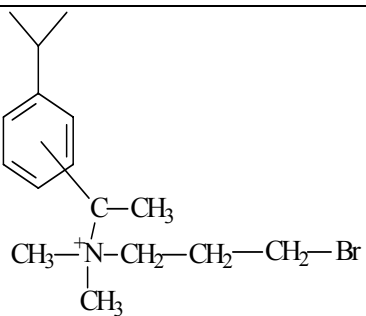
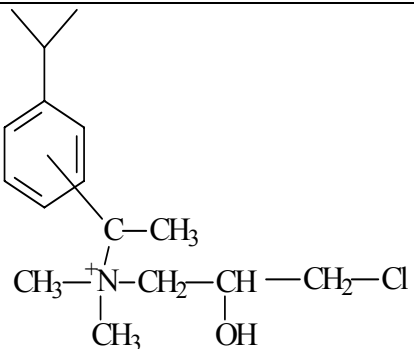
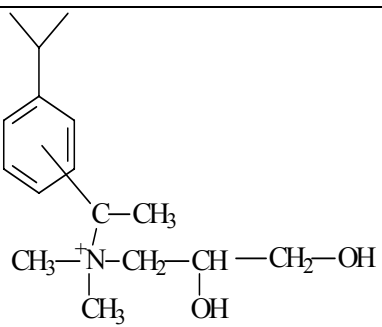
в) Алкилирование оксираном

К 1 г аминсополимера добавляли 20 мл этанола. Полученную суспензию в течение 10 мин гомогенизировали в ультразвуковой ванне, затем добавляли 20 мл оксирана. Реакционную смесь перемешивали при температуре 50°C в течение 3 часов. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над CaCl_2 .

Определение емкости анионообменников

Определение ионообменной емкости сорбентов проводили после перевода их в сульфатную форму в динамическом режиме путем элюирования сульфат-ионов карбонатным буферным раствором и установления их количества в элюате ионохроматографически согласно методике, описанной в работе [6].

Таблица 1. Емкости синтезированных анионообменников и длительность стадии алкилирования

Название сорбента	Алкилирующий агент	Строение сорбента	Время алкилирования, ч	Емкость сорбента, ммоль/г
ТМА	Иодометан		14	0,052
ДБП	Дибромпропан		10	0,044
ЭХГ	Эпихлоргидрин		3	0,057
ГЛ	Глицидол		3	0,067

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены аббревиатуры, строение функциональных групп и емкости синтезированных анионообменников, а также время проведения стадии алкилирования. Как видно из таблицы, высокая реакционная способность оксиранов в реакциях превращения третичных аминогрупп в четвертичные аммониевые группы позволяет значительно сократить время алкилирования. Емкости полученных

сорбентов сравнимы и позволяют использовать их для ионохроматографического определения анионов с кондуктометрическим детектированием.

Изучение хроматографических свойств сорбентов проводили в варианте ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и кондуктометрическим детектированием при элюировании 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃ карбонатным буферным раствором средней силы, а также при использовании более слабого элюирующего иона- гидрокарбонат-иона, - с концентрацией, обеспечивающей приемлемые времена удерживания.

Первоначально был синтезирован анионообменник ТМА с наиболее часто встречающейся для коммерческих сорбентов триметиламмониевой функциональной группой. При использовании в качестве элюента буферного раствора состава 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃ или 15 мМ NaHCO₃ данный сорбент позволяет проводить разделение смеси не более шести неорганических ионов: фторида, хлорида, фосфата, сульфата, бромида и нитрата при времени анализа не менее 35 минут. Хроматограммы, полученные на анионообменнике ТМА, представлены на рис. 2, а в табл. 2 даны коэффициенты емкости определяемых анионов и рассчитанные значения эффективности анионообменника.

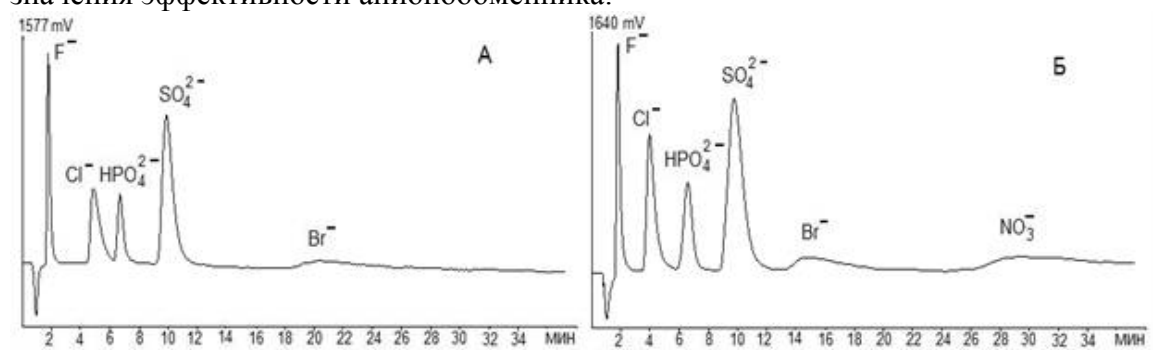


Рис. 2. Хроматограммы смеси неорганических анионов на сорбенте ТМА, скорость потока: 1,0 мл/мин. А - элюент: 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, Б - элюент: 15 мМ NaHCO₃

Таблица 2. Коэффициенты емкости анионов и эффективность анионообменника ТМА для элюентов разного состава

Анион	1,8 мМ Na ₂ CO ₃ + 1,7 мМ NaHCO ₃		15 мМ NaHCO ₃	
	k'	N, тт/м	k'	N, тт/м
F ⁻	1.8	7300	1.8	4500
Cl ⁻	4.9	5800	4.1	4600
NO ₂ ⁻	9.7	4500	9.0	3400
HPO ₄ ²⁻	6.8	28000	6.8	11700
SO ₄ ²⁻	10.1	16800	10.1	6700
Br ⁻	20.8	4300	14.7	3600
NO ₃ ⁻	44.1	2400	27.9	1800

Ряд удерживания анионов при использовании обоих элюентов не соответствует традиционному для ионной хроматографии, где однозарядные анионы элюируются перед двухзарядными. Данный анионообменник демонстрирует аномальное сродство к поляризуемым анионам – нитрату и бромиду, что связано с их неионообменными взаимодействиями с ароматической основой сорбента и выражается в сильном увеличении относительного удерживания этих анионов по сравнению с двухзарядными сульфат- и фосфат- ионами. Кроме того, наблюдается

сильное размывание пиков поляризуемых анионов. Как видно из табл. 2, максимальные эффективности достигаются для неполяризуемых фосфат- и сульфат-ионов и составляют 28000 и 16800 тт/м соответственно. В то же время наилучшие значения эффективности по поляризуемому нитрату и бромиду составили лишь 2400 и 4300 тт/м соответственно.

Известно, что повышения эффективности сорбентов для ионной хроматографии можно достичь путем увеличения гидрофильности функциональной группы и экранирования ее от матрицы сорбента. Далее были синтезированы сорбенты с новыми функциональными группами, перечисленными в порядке увеличения гидрофильности: 3-бром-N,N-диметиламмониевая (сорбент ДБП) < 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевая (ЭХГ) < 2,3-дигидроксипропил-N,N-диметиламмониевая (ГЛ). Все три сорбента по сравнению с сорбентом ТМА содержат удлиненный алкильный радикал при атоме азота. Понятно, первый сорбент, синтезированный с помощью 1,3-дибромпропана, не содержит гидрофильных групп, и выбран в качестве реперного для оценки изменения свойств при удлинении алкильного радикала.

Оказалось, что при увеличении длины алкильного радикала, наблюдается уменьшение сродства ионов к ионообменнику, по-видимому, из-за стерических затруднений их взаимодействия с четвертичным атомом азота. Это приводит к существенно более низким значениям коэффициентов емкости сорбента ДБП (табл.3) по сравнению с ионообменником ТМА (табл.2), уменьшению селективности разделения и, как следствие, снижению разделяющей способности сорбента. В результате на сорбенте ДБП нерационально использовать для разделения анионов карбонатный буферный раствор, и разделение смесей из 4-х или 5-ти анионов возможно только при использовании более слабого гидрокарбонатного элюента (рис. 5 А,Б). В то же время гидрофилизация функциональной группы положительно влияет на свойства ионообменника. Во-первых, с повышением гидрофильности от ДБП к ГЛ увеличиваются коэффициенты емкости анионов в 1,7-3,3 раза (табл.3) и для сорбента ГЛ коэффициенты емкости достаточны для применения карбонатного буферного раствора 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃ в качестве элюента для разделения шестикомпонентной смеси анионов (рис. 5Д). Во-вторых, наблюдается повышение эффективности ионообменников, что обычно позволяет разделять смеси за меньшее время даже в случае использования менее селективных сорбентов. Как видно из табл. 3, максимальная эффективность 40000 тт/м для фосфат-иона была получена на сорбенте ГЛ.

Таблица 3. Хроматографические параметры сорбентов с удлиненным радикалом на элюенте 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃.

Определяемый анион	ДБП		ЭХГ		ГЛ	
	k'	N, тт/м	k'	N, тт/м	k'	N, тт/м
F ⁻	1.34	6700	1.67	6900	2.39	6700
Cl ⁻	2.48	7700	3.12	7500	5.18	9000
NO ₂ ⁻	3.41	2700	4.96	2400	8.72	4100
HPO ₄ ²⁻	3.41	17700	5.01	30000	7.53	40000
SO ₄ ²⁻	3.94	8700	6.39	24000	9.20	33000
Br ⁻	5.34	2900	7.57	3200	13.7	3300
NO ₃ ⁻	6.83	1100	13.4	1400	22.8	3300

Аналогичные зависимости получены и при элюировании 6 мМ раствором гидрокарбоната натрия (табл.4). Удлинение радикала привело к падению удерживания по сравнению с анионообменником ТМА, что было компенсировано переходом к более разбавленному гидрокарбонатному раствору. При повышении гидрофильности удерживание и эффективность увеличивались. Для поляризуемых бромид- и нитрат-ионов при использовании гидрокарбонатного элюента достигнуты наибольшие значения эффективностей и составили 7400 (сорбент ГЛ) и 4300 (сорбент ЭХГ) тт/м соответственно.

Изменение строения функциональной группы повлияло не только на удерживание и эффективность, но и на селективность анионообменников. На рис. 3 и 4 представлены шкалы селективности сорбентов.

Таблица 4. Коэффициенты емкости и эффективность сорбентов при использовании элюента 6 мМ NaHCO_3

Определяемый анион	ДБП		ЭХГ		ГЛ	
	k'	N, тт/м	k'	N, тт/м	k'	N, тт/м
F^-	2.05	6700	2.38	6800	2.94	8500
Cl^-	3.43	7600	4.10	7200	6.57	8000
NO_2^-	5.18	3700	6.64	5800	12.3	4200
HPO_4^{2-}	9.58	16200	16.6	20000	24.8	31000
SO_4^{2-}	12.4	15600	24.2	12000	33.2	15000
Br^-	8.36	4300	9.34	5300	19.4	7400
NO_3^-	12.8	2100	15.2	4300	29.9	3600

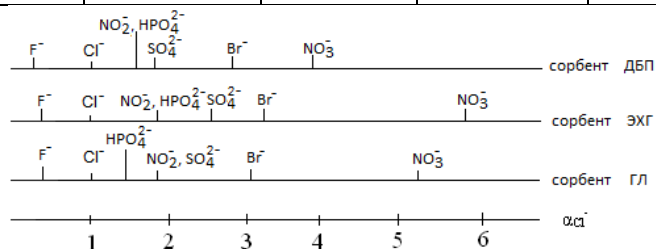


Рис. 3. Шкалы селективности синтезированных анионообменников. α_{Cl^-} – фактор селективности. Элюент: 1,8 мМ Na_2CO_3 + 1,7 мМ NaHCO_3 . Исправленные времена удерживания хлорид-иона: сорбент ЭХГ – 2,12 мин, сорбент ДБП – 1,48 мин, сорбент ГЛ – 4,18 мин

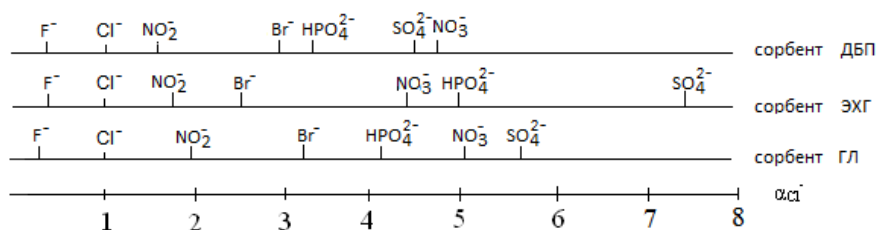


Рис. 4. Шкалы селективности полученных анионообменников. α_{Cl^-} – фактор селективности. Элюент: 6 мМ NaHCO_3 . Исправленные времена удерживания хлорид-иона: сорбент ЭХГ – 3,10 мин, сорбент ДБП – 2,43 мин, сорбент ГЛ – 5,57 мин

Как видно из шкал селективности, для всех анионообменников с удлиненным алкильным радикалом на атоме азота при использовании карбонатного буферного раствора в качестве элюента наблюдается сильное относительное удерживание поляризуемых бромида и нитрата. Однако при переходе на гидрокарбонатный элюент (6 мМ NaHCO_3) ряд удерживания анионов существенно меняется. В отличие

от сорбента с триметиламмониевой группой, на сорбентах ДБП, ЭХГ и ГЛ менее поляризуемый бромид-ион элюируется перед двухзарядными анионами. Как видно из шкал селективности, представленных на рис. 4, наиболее сильное относительное удерживание нитрат-иона в этих условиях наблюдается для сорбента ДБП, не содержащего гидрофильных групп. Это свидетельствует о наибольшем вкладе неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей на этом сорбенте.

Хроматограммы смесей анионов, полученные на анионообменниках ЭХГ, ДБП и ГЛ в оптимальных условиях разделения, характеризующие возможность их практического применения, представлены на рис. 5.

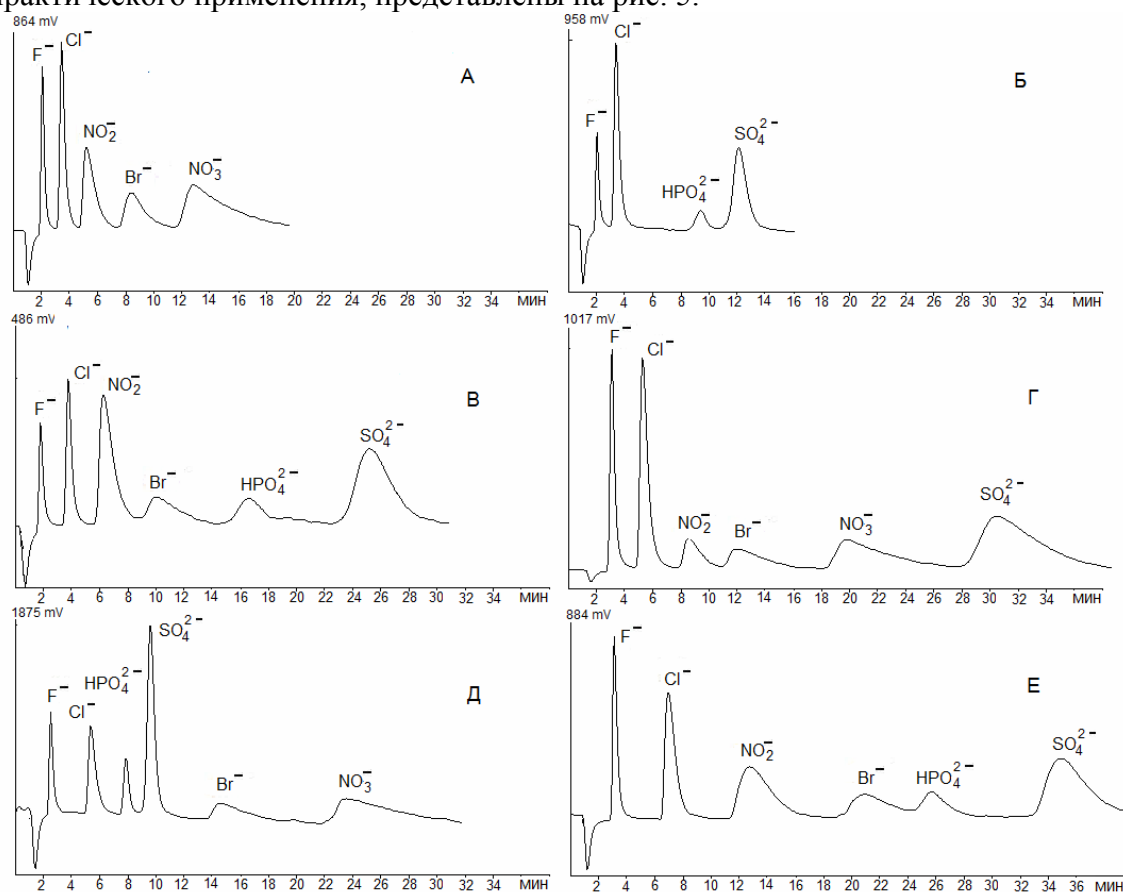


Рис.5. Хроматограммы смесей неорганических анионов: А,Б - сорбент ДБП, элюент 6 мМ NaHCO₃, В,Г – сорбент ЭХГ, элюент 6 мМ NaHCO₃, Д - сорбент ГЛ, элюент 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, Е – сорбент ГЛ, элюент 6 мМ NaHCO₃, скорость потока 0,9 мл/мин

Следует отметить, что на всех полученных сорбентах пик F⁻ отделяется от пика мертвого времени, что свидетельствует о возможности количественного определения фторид-иона. При этом для сорбентов с гидрофильными функциональными группами ЭХГ и ГЛ наблюдается меньшее размывание пиков поляризуемых анионов, их меньшее относительное удерживание, а также улучшение формы пика по сравнению с сорбентами ТМА и ДБП, что говорит о снижении влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов.

Таким образом, на основе сополимера стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25% получены анионообменники с триметиламмониевой, 3-бром-N,N-диметиламмониевой, 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевой и 2,3-дигидроксипропил-N,N-диметиламмониевой функциональными группами.

Показано, что увеличение полярности функциональной группы приводит к существенному снижению неионообменных взаимодействий поляризуемых нитрат- и бромид-ионов с матрицей сорбента. В связи с этим, алкилирующие агенты из класса оксиранов являются наиболее предпочтительными и перспективными, так как они позволяют получать гидрофильные четвертичные аммониевые группы с удлиненным алкильным радикалом за минимальное время синтеза. При увеличении количества гидроксильных групп в алкильном радикале при атоме азота помимо возрастания селективности улучшается форма пика и повышается эффективность.

Список литературы

1. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Подвижные фазы для определения поляризуемых анионов на полистирол-дивинилбензольных анионообменниках. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т.48. №5. С.352.
2. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Влияние ацилирующего агента на селективность анионообменников и эффективность разделения. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т.48. №5. С.347.
3. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бухбергер В. Синтез и изучение ионохроматографических свойств новых анионообменников с конформационно-подвижными функциональными группами. // Сорбцион. хроматогр. процессы. 2006. Вып.6. №5. С.827.
4. Penner N.A., Nesterenko P.N., Anion exchange ability of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene. // Anal. Commun. 1999. V.36. P.199.
5. Nowak M., Seubert A. Spacer-modified stationary phases for anion chromatography: Alkyl- and carbonylalkylspacers - A comparison. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V.366. P.341.
6. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Синтез и сравнение хроматографических свойств полимерных анионообменников с диметилгидразиниевыми и алкиламмониевыми функциональными группами. // Журн. аналит. химии. 2008. Т.63. С. 47.
7. Vlácil F., Vins I. Modified hydroxyethyl methacrylate copolymers as sorbents for ion chromatography. II. Influence of the functional group on sorbent selectivity. // J. Chromatogr. 1987. V.391. P.133.
8. Barron R.E., Fritz J.S. Effect of functional group structure on the selectivity of low-capacity anion exchangers for monovalent anions. // J. Chromatogr. 1984. V.284. P.13.
9. Xu H., Hu X. A novel way to prepare anion exchangers based on crosslinked polystyrene. // Polym. Bulletin. 1998. V.40. P.47.
10. Xu H., Hu X. Preparation of anion exchangers by reductive amination of acetylated crosslinked polystyrene. // Reactive and Functional Polymers. 1999. V.42. P.235.

Затираха Александра Валерьевна - аспирантка, МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва

Смоленков Александр Дмитриевич - к.х.н., доцент, МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

Шпигун Олег Алексеевич - член-корр. РАН, д.х.н., профессор, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Zatirakha Alexandra V. - PhD student, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, e-mail: sashaz2006@yandex.ru

Smolenkov Alexander D. - professor, PhD, associate, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow

Shpigun Oleg A. - PhD, professor, corresponding member of Russian Academy of Science, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow