

УДК 541.183.1

ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Кудрявцев Г. В., Бернадюк С. З., Лисичкин Г. В.

Рассмотрены методы синтеза ионообменников на основе модифицированных минеральных носителей, такие как химическое модифицирование поверхности кремнийорганическими соединениями, адсорбционное и химическое модифицирование поверхности низкомолекулярными и полимерными органическими соединениями, полимеризация мономеров на поверхности минеральных носителей, гидролитическая поликонденсация кремнийорганических соединений. Приведен перечень наиболее распространенных коммерческих сорбентов. Продемонстрированы возможности применения ионообменников на основе минеральных носителей для сорбции и разделения неорганических ионов, в высокоеффективной жидкостной хроматографии органических соединений и биополимеров, а также в катализе.

Библиография — 261 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	684
II. Методы получения ионообменников на основе модифицированных минеральных носителей	685
III. Промышленные ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей	697
IV. Применение ионообменников на основе модифицированных минеральных носителей	699

I. ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени было известно два основных класса ионообменников: синтетические органические полимеры, имеющие в своем составе ионогенные функциональные группы, и неорганические вещества, в первую очередь, кремнезем, оксид алюминия, цеолиты. Широкое практическое использование органополимерных ионообменников обусловлено универсальностью их действия, высокой концентрацией ионогенных групп, легкостью регенерации, возможностью широкого варьирования природы и концентрации функциональных групп и, как следствие, сорбционных и каталитических характеристик этих материалов. К достоинствам неорганических ионообменников относятся ненабухаемость в растворителях, механическая прочность, термостабильность и радиационная устойчивость. В общем случае можно также говорить и об их более высоких массообменных характеристиках, что наглядно проявляется при сопоставлении сорбционных свойств мезо- и крупнопористых минеральных веществ и органических сорбентов гелевой структуры. Кроме того, некоторые марки неорганических ионообменников обладают уникальными каталитическими свойствами.

Вместе с тем, по мере развития химии и биохимии возникали задачи, для решения которых оба известных класса ионообменников оказались малопригодными. Так, например, применению органических ионообменников в интенсивно развивающейся высокоеффективной жидкостной хроматографии препятствуют их низкие, в среднем, массообменные характеристики и непостоянство объема слоя сорбента в хроматографической колонке. Минеральные сорбенты хотя и лишены этих недостатков, однако также позволяют решать лишь ограниченный круг задач вследствие неоднородности и узкой вариабельности свойств поверхности.

Таким образом, возникла необходимость создания нового типа материалов, сочетающих достоинства известных ранее классов ионообменников. Механические и массообменные характеристики таких материалов должны определяться, в первую очередь, жестким широкопористым минеральным каркасом носителя, а ионообменные — природой закрепленных функциональных групп. Путь к таким материалам лежал через модифицированные поверхности неорганических веществ органическими соединениями, содержащими ионообменные функциональные группы.

Рассматриваемые ионообменники являются частью обширного класса модифицированных минеральных носителей, находящих разнообразные применения в сорбции, хроматографии, катализе и других областях науки и технологии. Методы получения, свойства и применение таких материалов описаны в большом количестве публикаций (см., например, монографии [1—11] и обзоры [12—19]), однако обобщающего рассмотрения ионообменников на основе модифицированных минеральных носителей не проводилось. Целесообразность такого обзора определяется как специфическими особенностями синтеза таких материалов, так и свойственными только им областями применения, такими, как ионная хроматография высокого давления, ионообменная хроматография белков и других природных соединений, кислотно-основной и межфазный катализ.

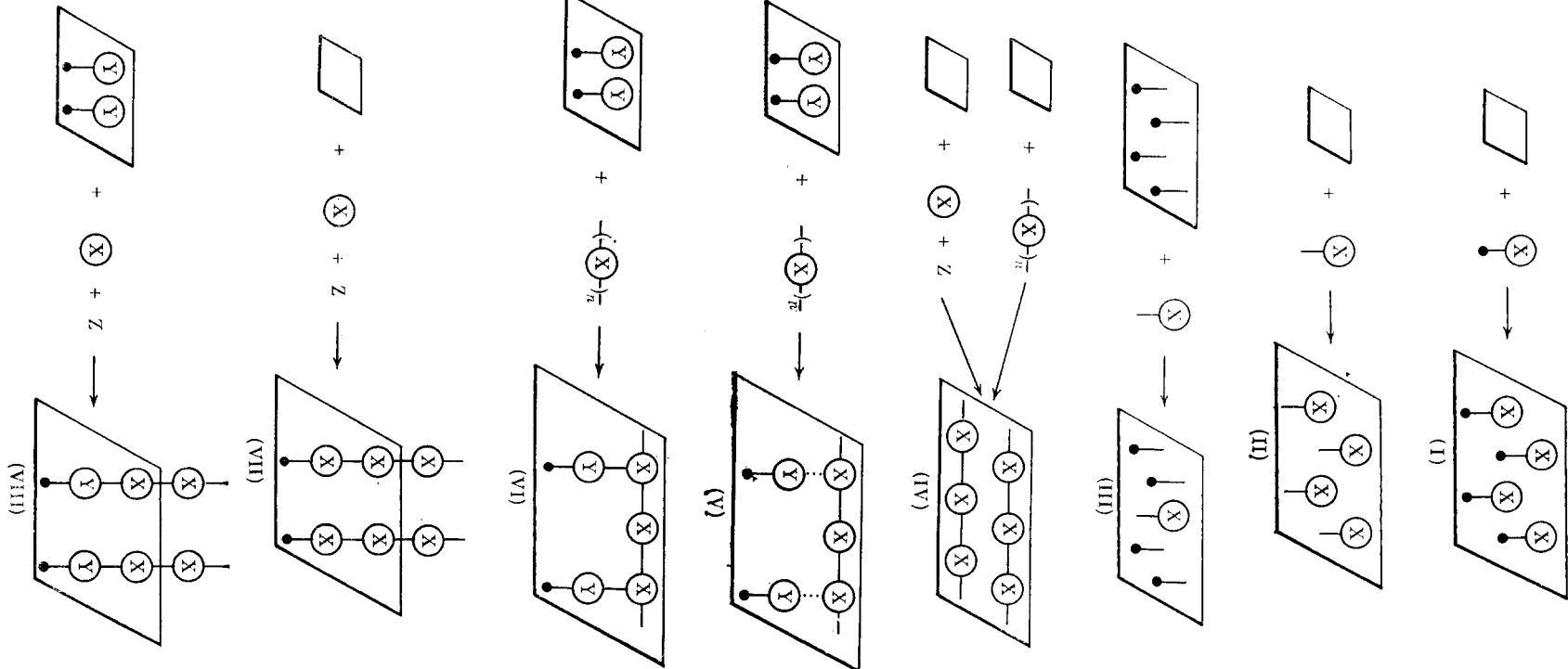
В настоящем обзоре описаны методы получения ионообменников на основе минеральных носителей, некоторые их свойства и применение в сорбции, катализе, хроматографии.

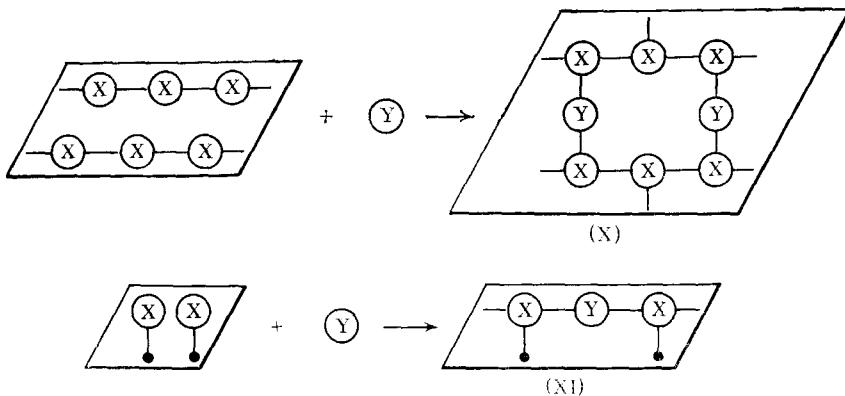
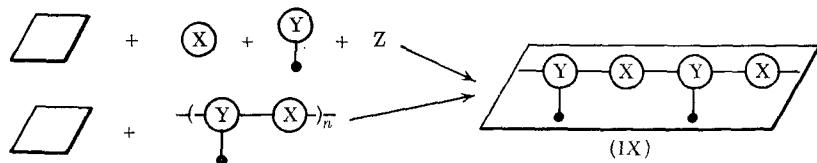
II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННИКОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

К настоящему времени на поверхности минеральных носителей закреплено большое число функциональных групп, способных участвовать в ионном обмене. В обзоре мы решили ограничиться узким кругом классических ионообменников. Так, в ряду катионаобменников рассмотрены сильно-, средне- и слабокислотные материалы с сульфокислотными, фосфоновыми и карбоксильными группами; в ряду анионообменников — сильноосновные с четвертичными аммониевыми и фосфониевыми группами и слабоосновные с моно- и полиаминными группами. Последние сорбенты, а также фосфоновые и карбоксильные катионаобменники могут в ряде случаев проявлять комплексообразующую способность. Свойства и применение таких сорбентов, связанные с комплексообразованием, в настоящем обзоре не рассматриваются. Также исключены из рассмотрения модифицированные минеральные носители с привитыми третичными фосфинами или ионогенными молекулами аминокислот, дитиокарбаматов, дитиокарбоновых и гидроксамовых кислот и других соединений, для которых наиболее характерны комплексообразующие или аффинные свойства.

В качестве носителей для закрепления органических соединений используется широкий круг минеральных веществ, в первую очередь кремнезем, а также оксиды алюминия [20—24], титана [22—26], циркония [22, 27], олова(IV) [25, 26, 28], рутения(IV) [25, 29] и др. Подавляющее большинство работ посвящено закреплению органических соединений на кремнеземе, что связано с его хорошей изученностью, легкостью модификации, доступностью. В дальнейшем, кроме специально оговоренных случаев, речь будет идти именно о модификации поверхности кремнезема. Следует отметить, что подходы к модификации поверхности различных оксидов идентичны и в большинстве основаны на реакции с гидроксильными группами поверхности. Закономерности модификации, выявленные для кремнезема, могут быть распространены в первом приближении и на другие оксидные носители.

Ионогенные группы не могут быть непосредственно закреплены на поверхности минеральных носителей вследствие нестабильности (в первую очередь гидролитической) связей $\text{Si}—\text{O}—\text{C}$, $\text{Si}—\text{N}$, $\text{Si}—\text{S}$, $\text{Si}—\text{O}—\text{S}$,





— поверхность минерального носителя;

● — якорная группировка, обеспечивающая ковалентную связь с носителем;
 — углеводородная цепь;

— ионогенная группа или молекула, включающая ионогенную группу;

— группа или молекула-связка, не обладающая ионообменными свойствами;

Z — инициирующее воздействие (при полимеризации).

Si—P, Si—O—P и т. п. Это определяет необходимость введения тем или иным образом связанного с поверхностью носителя органического «связующего» и уже на нем за счет образования прочных ковалентных связей закрепляются ионообменные группы.

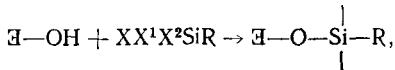
В настоящее время разработано большое число методов модифицирования поверхности минеральных носителей, позволяющих варьировать природу органического модифицирующего слоя (монаомерная, полимерная) и природу связи между носителем и органическим модификатором (ковалентные, ионные, водородные связи, топологическое закрепление). Разнообразие методов получения и образующихся на поверхности структур обобщено на схеме. Дополнительные возможности синтеза модифицированных минеральных носителей предоставляет превращение закрепленных функциональных групп X в другие ионообменные группы.

Представленные в схеме пути синтеза основаны на использовании готовых минеральных носителей. Альтернативным методом получения модифицированных кремнеземов является гидролитическая поликонденсация кремнийорганических соединений.

Перейдем к рассмотрению конкретных примеров синтеза ионообменников на основе модифицированных минеральных носителей.

1. Ковалентное закрепление монаомерных органических соединений (структура I)

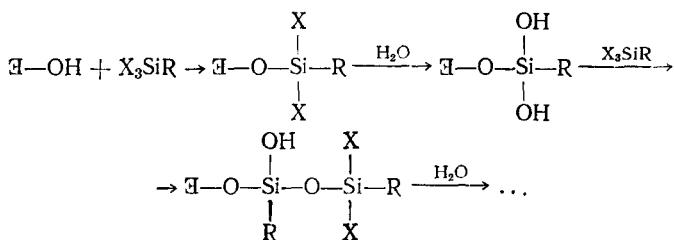
Наибольшее распространение для синтеза ионообменников на основе кремнезема получило модификация поверхности носителя кремнийорганическими соединениями:



где Э — поверхность минерального носителя, X (и, возможно, X' и X²) — Cl или OAlk, R — органический радикал, который может включать требуемую функциональную группу.

При закреплении кремнийорганических соединений на поверхности носителя могут образовываться два типа структур привитого слоя: «щеточная» и «полимерная». При образовании щеточной структуры молекулы модификатора закрепляются на поверхности носителя в результате реакции с гидроксильными группами носителя, что приводит к однородному мономолекулярному слою. Поверхностная концентрация привитых соединений определяется размерами якорной XX'²X²Si-группировки и для ионообменников щеточной структуры не превышает 2,3 молекул/нм². Эта величина для носителей с S_{уд} = 100 м²/г составляет ~0,4 ммоль/г, что значительно уступает характеристикам органических полимеров.

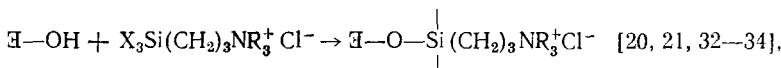
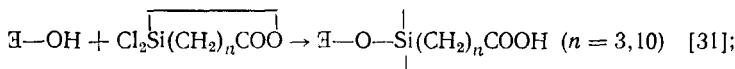
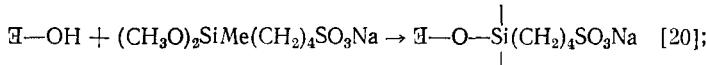
Поверхностная концентрация привитых органических соединений может быть повышена при проведении модифицирования в присутствии воды. При этом протекают следующие процессы, приводящие к образованию полимерной структуры привитого слоя:



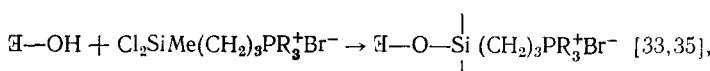
Сорбенты полимерной структуры характеризуются большей поверхностной концентрацией привитых органических молекул по сравнению со щеточными, однако при закреплении на поверхности более 4 молекул/нм² нельзя ожидать равномерного покрытия [30].

Не все гидроксильные группы поверхности носителя вступают в реакцию с кремнийорганическими соединениями. Остаточные силанольные группы, проявляющие слабокислотные ионообменные свойства, а также способные специфически адсорбировать многие органические молекулы, во многих случаях отрицательно сказываются на свойствах ионообменников, особенно при их использовании в ВЭЖХ. Для уменьшения поверхностной концентрации силанольных групп целесообразно использовать так называемые монофункциональные модификаторы типа XSiMe₂R или проводить дополнительную силанизацию малыми силанизирующими агентами, обычно trimethylchlorosilаном или гексаметилдисилазаном.

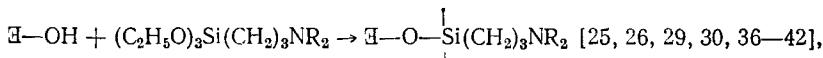
Принципиально все рассматриваемые ионообменники могут быть получены одностадийным модифицированием поверхности носителя:



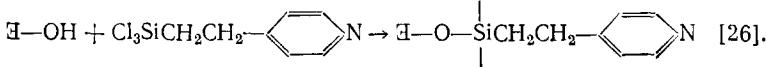
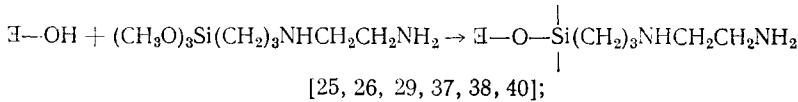
X = Cl, CH₃O, C₂H₅O; R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉;



R = C₄H₉, C₆H₅;



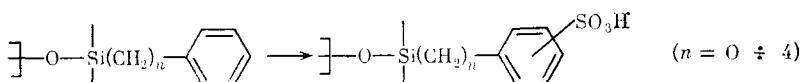
R = H, CH₃, C₂H₅;



Однако из перечисленных модификаторов легкодоступны только кремнийорганические производные аминов, в первую очередь γ -амино-пропилтриэтилсиликан (торговая марка АГМ-9). Вследствие этого исследователи предпочитают первоначально закреплять на поверхности относительно простое и доступное кремнийорганическое соединение, а затем вводить в его состав требуемую ионообменную группу, используя известные реакции органического синтеза.

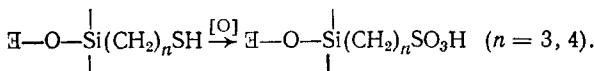
Реакции на поверхности обычно протекают с неколичественными выходами, что приводит к наличию функциональных групп различной природы. При выборе метода синтеза ионообменника предпочтение следует отдать тому, при котором исходные, подвергаемые дальнейшим превращениям функциональные группы, а также полупродукты их превращения не обладают ионообменными свойствами.

Для получения сильнокислотных катионаобменников наибольшее распространение получила реакция сульфирования закрепленных на поверхности ароматических соединений [43—48]:



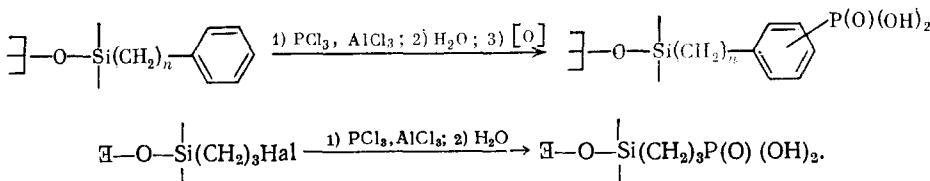
К достоинствам метода относятся доступность исходных кремнийорганических модификаторов и высокая глубина сульфирования, достигающая 100% при использовании в качестве сульфирующего агента хлорсульфоновой кислоты.

Столь же эффективно окисление привитых меркаптанов [49, 50]:



Из других методов синтеза укажем на радикальное сульфохлорирование закрепленных алкильных радикалов [49], реакцию привитых галогеналкильных радикалов с сульфитом натрия [51] или аммония [49], реакцию привитого глицидилового эфира с сульфитом натрия [52], окисление привитой изотиоурониевой соли [20].

Для синтеза фосфорнокислых катионаобменников можно рекомендовать следующие методы [53, 54]:

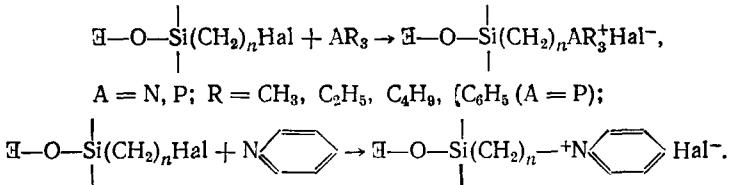


Описано также закрепление и гидролиз эфиров алкил(фенил)фосфоновых кислот [55, 56], а также хлорангидрида алкилфосфоновой кислоты [57].

Оптимальным методом получения карбоксильных катионаобменников является кислотный гидролиз закрепленных сложных эфиров [44,

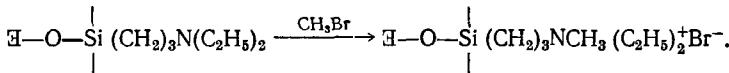
58, 59] и нитрилов [46, 58], протекающий с количественным выходом.

Для синтеза сильноосновных анионообменников наибольшее распространение получила реакция закрепленных алкилгалогенидов с третичными аминами [45, 46, 60, 61], фосфинами [33, 35, 62] или пиридином [61]:



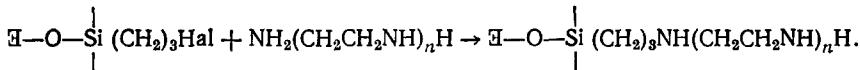
Если исходно к поверхности кремнезема было привито ароматическое соединение, то сначала осуществляют его хлорметилирование, например метилхлорметиловым эфиром в присутствии хлорида цинка, а затем уже аминирование [48, 63]. К достоинствам метода относится высокий выход (>80%) на всех стадиях превращения.

Принципиально возможным путем синтеза сильноосновных анионообменников является исчерпывающее алкилирование закрепленных аминов, например [33]:

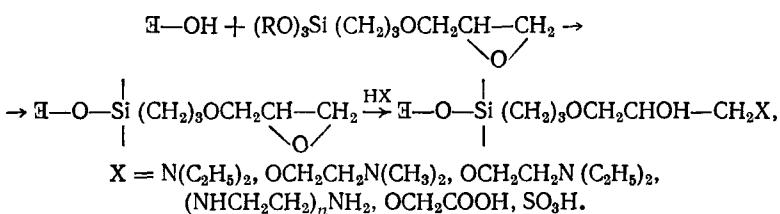


Однако, поскольку нет гарантий количественного протекания реакции на поверхности, то в продукте наряду с требуемыми тетраалкиламмониевыми соединениями могут также присутствовать алкиламины, обладающие ионообменными свойствами.

Метод синтеза на поверхности при получении слабоосновных анионообменников используется обычно для закрепления полиаминных групп [40, 64]:



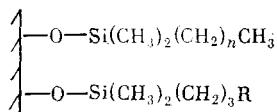
Широкие синтетические возможности предоставляет использование кремнеземов, модифицированных эпоксигруппами [52]. Сорбенты получают обработкой кремнезема γ-глицидоксипропилтриалкоксисиланами с последующей реакцией с соединениями, способными раскрывать эпоксицикль:



Обработка кремнезема с привитыми эпоксигруппами водой при pH 3 приводит к сорбенту с привитыми диольными группами (X=OH). Этот сорбент и его производные находят широкое применение в хроматографии биополимеров в связи с отсутствием неспецифической адсорбции белков. Отметим также, что окисление привитого спирта смесью мета-периодата натрия и перманганата калия в слабощелочной среде является удобным способом получения слабокислотных карбоксильных катионаобменников.

К достоинствам метода ковалентного закрепления мономерных кремнийорганических соединений относится также возможность получения полифункциональных сорбентов (так называемых мультифаз), хроматографическое разделение на которых достигается согласованным сочетанием двух или более типов взаимодействия анализируемых веществ с сорбентом. Наиболее часто необходимость в таких сорбентах возникает

при анализе биополимеров, когда применение только одного варианта разделения (например, обращенно-фазового или ионообменного) не позволяет достичь требуемой селективности. Для решения поставленной задачи поверхность носителя модифицируют смесью кремнийорганических соединений и после введения требуемых функциональных групп получают сорбенты типа [65—68]:



$$R = C_6H_4SO_3H, N^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2C_6H_5.$$

Варьируя количества исходных кремнийорганических соединений, можно добиться оптимального соотношения вкладов «гидрофобного» и ионообменного взаимодействий в процессе разделения. При простом смешении двух различных сорбентов достичь таких результатов часто не удается.

Альтернативным методом варьирования вклада «гидрофобных» и ионообменных взаимодействий в удерживание является изменение длины углеводородной цепи, связывающей ионогенную группу с поверхностью носителя [69]. Этот метод характеризуется большей воспроизводимостью свойств сорбента, однако необходимость специально синтезировать набор кремнийорганических модификаторов ограничивает его применение.

Перспективный путь синтеза ионообменников с варьируемой ионообменной емкостью предложен в работе [70], где на первой стадии осуществлено исчерпывающее модифицирование поверхности кремнезема диольными группами (через γ -глицидоксипропилтриэтилсиликат), которые на второй стадии ацилируются циклическими ангидридами двухосновных кислот. Варьируя концентрацию вводимых карбоксильных групп, добиваются оптимального ионообменного удерживания белков, при этом полное экранирование поверхности диольными группами обеспечивает отсутствие неспецифической адсорбции белков.

Ковалентное закрепление мономерных кремнийорганических соединений на поверхности минеральных носителей обеспечивает однородность сорбционных центров, высокую воспроизводимость и предсказуемость синтеза. В случае сорбентов щеточной структуры модификатор тонким равномерным слоем выстилает все поры носителя, не препятствуя диффузии веществ из раствора в глубь зерна и обеспечивая высокую скорость массообмена. Это обуславливает доминирующее положение такого рода модифицированных сорбентов в ВЭЖХ. Вместе с тем, таким сорбентам свойствен ряд недостатков.

Во-первых, такие сорбенты характеризуются низкой гидролитической стабильностью. Модифицированные кремнеземы со щеточной структурой привитого слоя не рекомендуется использовать при $pH < 1$ и $pH > 9$. Деструкция слабоосновных анионообменников часто наблюдается при длительном их применении даже при $pH > 7$. Повысить гидролитическую стабильность сорбентов в щелочной области до $pH 10$ удается при использовании других неорганических носителей, в частности оксида алюминия, алюминированных или цирконированных кремнеземов.

Во-вторых, такие сорбенты характеризуются обменной емкостью в несколько раз меньшей емкости ионообменников на основе органических полимеров. Это является существенным препятствием для их использования в технологических сорбционных процессах и ограничивает сферу их применения преимущественно аналитическими задачами.

В-третьих, их синтез относительно сложен, а использование во многих случаях труднодоступных и дорогих кремнийорганических соединений резко повышает их стоимость по сравнению с органополимерными аналогами.

Все это предопределяет непрекращающийся по сей день поиск других методов синтеза ионообменников на основе модифицированных минеральных носителей.

2. Адсорбционное закрепление мономерных органических соединений (структуры II, III)

Адсорбция органических ионогенных соединений на поверхности минерального носителя является, несомненно, наиболее простым методом синтеза рассматриваемых сорбентов. Однако, уже ранние работы в этой области (см., например, [71]) выявили его главный недостаток — низкую стабильность, обусловленную постоянным смыванием нанесенного вещества в раствор. Это стимулировало разработку методов ковалентного закрепления органических соединений на поверхности.

Тем не менее, как показал опыт последних лет, адсорбционно-связанные системы могут с успехом применяться даже в ВЭЖХ. В качестве модификатора поверхности выбирают соединение, прочно адсорбирующееся на кремнеземе, например тетраэтиленпентамин [72], или соединение, обладающее низкой растворимостью в элюенте, например цетил-триметиламмоний бромид или N-гексадецилпиридиний хлорид при работе с водными элюентами [73]. Кремнезем с адсорбированным тетраэтиленпентамином использовался для разделения углеводов и полиспиртов при pH 8—9 и даже в этих условиях для поддержания постоянства характеристик колонки необходимо было добавлять модификатор в элюент. Кремнезем с адсорбированными длинноцепочечными аммониевыми солями практически не меняет свои характеристики при использовании для разделения смесей неорганических анионов [73].

Повышения стабильности действия адсорбционно-связанных систем можно достичь при использовании в качестве исходного носителя обращенно-фазовых сорбентов, например кремнеземов, модифицированных октил- или октадецилсиланами. Привитый к поверхности тонкий гидрофобный слой обеспечивает прочное удерживание ионогенных веществ, содержащих в своем составе длинноцепочечные алкильные радикалы: $C_nH_{2n+1}SO_3Na$ [74], $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ [74, 75], $(C_nH_{2n+1})_4N^+Cl^-$ [74, 75], $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Cl^-$ [76, 77]. Рассматриваемый вариант является, по сути, предельным случаем ион-парной хроматографии. Модификация колонки осуществляется из органических сред. В качестве элюентов при хроматографическом анализе используют преимущественно водные растворы. В этих условиях достигается высокая стабильность работы колонки: согласно данным [77], обменная емкость не изменяется в течение по меньшей мере 80 дней непрерывной эксплуатации при разделении смесей неорганических анионов.

Описанный метод получения сорбентов привлекает, прежде всего, легкостью варьирования природы и сорбционных характеристик ионообменников на основе наиболее доступных обращенно-фазовых колонок.

3. Закрепление полимеров

Наибольшее многообразие возможных структур сорбентов в ряду рассматриваемых ионообменников предоставляют минеральные носители с закрепленными на их поверхности органическими полимерами. Первоначально интерес к ним определялся возможностью их применения в качестве наполнителей полимеров [8, 15, 16, 24, 78—99]. В последние годы такие материалы все шире используются как сорбенты и носители катализаторов [22, 28, 100—121].

Внимание исследователей к этому классу материалов определяется следующими их потенциальными преимуществами перед минеральными носителями с ковалентно закрепленными мономерными органическими соединениями: 1) более высокой стабильностью действия, обусловленной многоточечной фиксацией полимерного модификатора на поверхности или более эффективным экранированием поверхности; 2) большей сорб-

ционной емкостью, обусловленной увеличением доли органического компонента; 3) более простым (в некоторых случаях) синтезом, позволяющим обойтись без кремнийорганических модификаторов.

Для получения таких материалов используют два основных подхода: модификация поверхности готовыми полимерами [22, 100, 104, 112—121] и полимеризация мономеров на поверхности [24, 28, 41, 78—99, 101—103, 105—111, 122].

Модификация готовыми полимерами (структуры IV—VI, IX, X). Простейшим вариантом модификации является адсорбция органических полимеров на поверхности минерального носителя с образованием так называемых пленочных или пелликулярных сорбентов [123]. Наилучшие результаты получены при использовании гетероцелевых азотсодержащих олигомеров на основе полиэтиленимина (ПЭИ) [112—116], которые прочно адсорбируются на поверхности гидроксилсодержащих носителей. Изменяя молекулярную массу используемого олигомера, можно варьировать толщину привитого слоя в широком интервале, начиная от значений, характерных для щеточных структур. Например, при использовании разветвленных олигомеров ПЭИ с молекулярной массой 600 образуются слои толщиной 3—4 нм [115]; оптимальной селективностью в разделении олигонуклеотидов обладают кремнеземы с размером пор 70—100 нм, модифицированные ПЭИ с молекулярной массой 35 000 [121].

Очевидно, что адсорбционно-связанный ПЭИ будет в той или иной мере переходить в раствор, особенно при обработке кислыми элюентами. Для повышения стабильности действия таких систем Ренье и др. [112—115] предложили проводить сшивку адсорбированных олигомеров би- и полифункциональными агентами: дибромалканами, эпихлоргидрином, цианурхлоридом. Наибольшее распространение для этой цели получили соединения, содержащие две или более эпоксигруппы, реагирующие с аминами в мягких условиях и дающие при раскрытии эпоксицикла дополнительные спиртовые группы, повышающие гидрофильность сорбента. Аналогичный подход использовали в работе [118], где сшивку адсорбированного поливинилпирролидона осуществляли термическим разложением дикумилпероксида или радиационно.

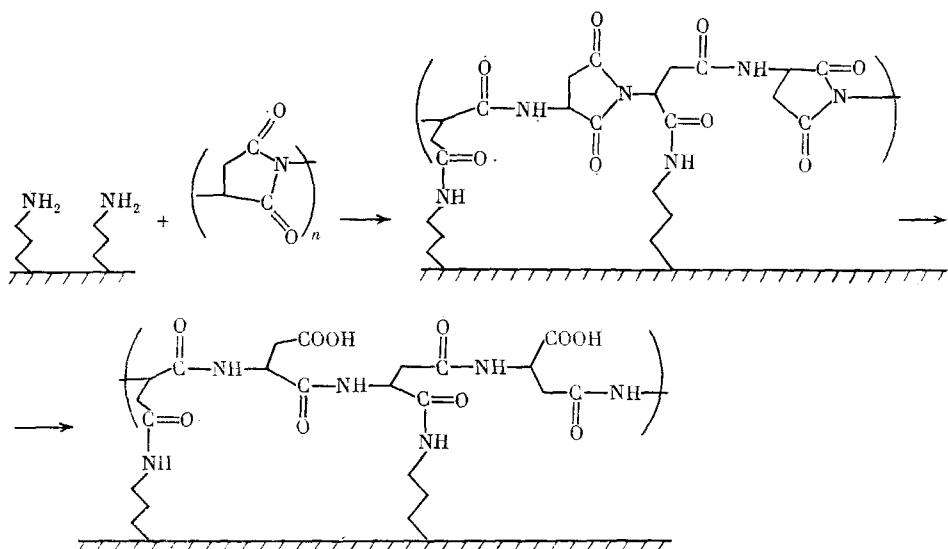
После сшивания адсорбированных олигомеров частица неорганического носителя оказывается заключенной в «сетку» органического полимера — это так называемое топологическое закрепление; разъединить компоненты невозможно без полного разрушения сорбента. Наиболее гидролитически стабильные сорбенты получены при использовании в качестве носителя оксидов титана или алюминия, а также цирконированного кремнезема: при выдерживании таких сорбентов при рН 14 в течение 24 ч наблюдается лишь незначительный переход ПЭИ в раствор [22].

Сорбенты, содержащие сшитый ПЭИ, обладают свойствами слабых анионообменников, но они могут быть легко превращены в сильноосновные анионообменники кватернизацией иодистым метилом [113] или в слабокислотные катионообменники реакцией с галогенкарбоновыми кислотами или ангидридами двухосновных карбоновых кислот [116, 124].

Для получения пелликулярных ионообменников на основе непористых частиц заряженные макрочастицы приводят в контакт с противоположно заряженными частицами коллоидной дисперсности. Вследствие сверхэквивалентной адсорбции макрочастицы приобретают заряд, противоположный исходному. На них, в свою очередь, может быть нанесен слой других микрочастиц противоположного заряда. Так, в работе [104] на частицы стекла размером 24—52 мкм наносили из раствора частицы Амберлита ХЕ-225 (органополимерный сильноосновный анионообменник) размером 100—500 нм, затем отрицательно заряженные частицы Людокс-АМ размером 15 нм, и, повторяя эти операции трижды, получали анионообменник с удельной поверхностью 0,5 м²/г. Вследствие низкой удельной поверхности таких сорбентов их сорбционная емкость не-

значительна и не превышает $n \cdot 10$ мкг-экв/г, что значительно уступает сорбентам щеточной структуры и, особенно, описанным выше сорбентам с адсорбированным ПЭИ.

Для более прочного связывания олигомеров с поверхностью носителя в ряде случаев в качестве исходного используют носитель, химически модифицированный кремнийорганическими соединениями, способными образовывать ковалентные связи с функциональными группами олигомера [116, 119, 120]. Так, в работе [116] закрепление ПЭИ проводили по привитым карбоксильным группам; в работе [120] закрепление полиаспарагиновой кислоты на поверхности аминопропилкремнезема — хемосорбцией полисукцинида и последующим его гидролизом.



К сорбентам аналогичного строения приводят также модификация носителя полимерами, содержащими якорные кремнийорганические группировки, например полиэтиленимином, содержащим группы $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3$ [125], или сополимером 4-хлорметилстирола и винилметилдихлорсилана [117]. Наличие в сополимере активных хлорбензильных групп открывает путь для синтеза широкого набора катионо- и анионообменников. Преимущество такого способа прививки состоит в том, что характеристики исходного полимера обычно хорошо известны.

Полимеризация на поверхности (структуры IV, VII—IX, XI). Полимеризация мономеров на поверхности минеральных веществ является одним из наиболее общих путей синтеза модифицированных минеральных носителей [8, 15, 16]. Простейшим вариантом является полимеризация на поверхности немодифицированных носителей. Для синтеза слабокислотных катионообменников осуществляют полимеризацию акриловой кислоты [24, 28, 79, 103, 122] (при полимеризации метилметакрилата [24, 84, 86, 93] или акрилонитрила [24] необходим последующий гидролиз). Широкие синтетические возможности предоставляет полимеризация стирола [100—103, 122]: сульфирование полимерного слоя на поверхности приводит к сульфокислотным катионообменникам [100—103, 122], а хлорметилирование с последующим аминированием — к сильноосновным анионообменникам [100, 122]. Перспективным мономером является хлорметилстирол [126—128]. В ряде случаев [100—103, 126—128] проводят сополимеризацию указанных виниловых мономеров с дивинилбензолом.

Для инициирования полимеризации используют различные приемы: механохимическое воздействие [80, 81], УФ-облучение [90, 129], электрический разряд [82]. Наибольшее количество работ посвящено полимеризации под действием специальных инициаторов и радиационной полимеризации. В первом случае на поверхность носителя совместно с

мономером адсорбируют пероксид бензоила [24, 100], трет-бутилпероксид [101], азо-бис-изобутиронитрил [28, 127, 128], персульфат аммония [24]. Во втором случае [84–88, 93] используют два варианта: радиационное облучение носителя с адсорбированным слоем мономера или пострадиационную прививку, когда носитель подвергают воздействию радиации и затем обрабатывают его мономером. Реакционные центры на поверхности могут жить до 20 сут [130].

Во всех перечисленных случаях происходит образование гомополимера и так называемого неэкстрагируемого полимера, доля которого может достигать 90–100 %. При полимеризации под действием радикальных инициаторов или электрического разряда ковалентные связи между полимером и носителем не образуются и модифицирующий слой удерживается на поверхности за счет адсорбционных сил или геометрических факторов. При механохимическом воздействии, радиационном или УФ-облучении систем с адсорбированным хиноном [90] на поверхности носителя могут образовываться радикалы, например $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ [15, 16, 80, 90, 93], инициирующие полимеризацию. При этом связь полимера с поверхностью осуществляется за счет гидролитически нестабильной связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, разрушающейся под действием незначительных количеств влаги, поэтому нет оснований говорить о наличии ковалентных связей полимера с поверхностью носителя.

Эффективным приемом, позволяющим смягчить условия полимеризации в поверхностном слое и одновременно гарантировать прочную ковалентную связь носитель—полимер, является предварительное модификация носителя кремнийорганическими соединениями. Наибольшее распространение получило закрепление на поверхности носителя винилтрихлорсилана [91, 93, 105–109] и других винильных производных [94, 96]. Затем под действием γ -облучения или радикальных инициаторов на поверхности модифицированного носителя осуществляют полимеризацию акриловой кислоты [106, 108, 109], метилметакрилата [93, 94], стирола [94, 96, 105, 107–109], винилпиридинов [91]. Для осуществления сшивки привитых цепей полимера полимеризацию в ряде случаев проводят в присутствии дивинилбензола [105].

Помимо винилтрихлорсилана на поверхности могут быть закреплены и другие кремнийорганические соединения, способные выступать инициаторами радикальной полимеризации, в частности пероксиды [23, 92, 97, 131] и озониды [98]. Описан также метод закрепления на поверхности носителя соединений общей формулы $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{X}$, где $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{OCOCCl}_3$, с последующей прививочной полимеризацией метилметакрилата или стирола под действием видимого света ($\lambda=400–500$ нм) в присутствии карбоната марганца [95], флуоренона или родственных органических соединений [37].

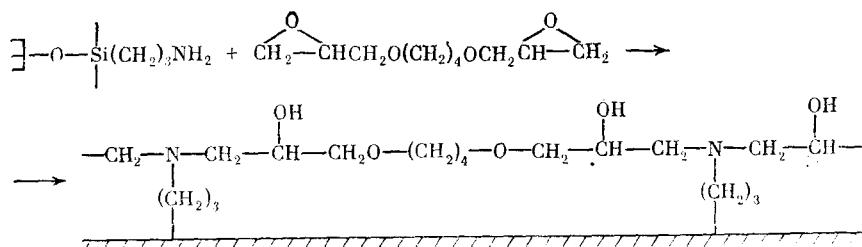
Принципиальным и до конца невыясненным является вопрос о структуре привитого слоя таких материалов. Анализ данных различных авторов указывает на то, что лишь незначительная доля силанольных групп поверхности или привитых кремнийорганических соединений выступает в качестве инициаторов роста полимерной цепи. Таким образом происходит «островковое» модификация поверхности, и для полного покрытия поверхности органическим полимером требуется большое количество мономера — до 3–6 эффективных монослоев (см., например, [84]). На начальной стадии полимеризации (при концентрациях до $1/3$ эффективного монослоя) образуются линейные макромолекулы с узким молекулярно-массовым распределением; при увеличении конверсии увеличивается вклад процессов передачи цепи на полимер, приводящих к разветвлению макромолекул и резкому уширению молекулярно-массового распределения [85]. Это может приводить к дополнительной неоднородности характеристик привитого слоя.

Конформация привитых цепей определяется их химической природой, и, в частности, их средством к поверхностным гидроксильным группам носителя. Методом ИК-спектроскопии установлено образование большого количества водородных связей между полиметилметакрилатом и

поверхностью аэросила [78, 86]. При малом количестве нанесенного полимера его молекулы имеют развернутую конформацию, при больших концентрациях — форму неплоского клубка. Аналогичные эффекты наблюдаются и при полимеризации винилпиридинов на поверхности аэросила или акриловой кислоты на аминопропилаэросиле [79, 88]. Образование водородных связей между функциональными группами полимера и носителя способствует равномерному заполнению поверхности, увеличивает прочность связывания полимера и степень экранирования поверхности. Следует, однако, отметить, что в системах с сильным адсорбционным взаимодействием резко уменьшается скорость полимеризации [79, 88].

Увеличение прочности связывания полимеров с поверхностью носителя достигается при сополимеризации виниловых мономеров с непредельными кремнийорганическими соединениями, содержащими реакционноспособные хлор- или этоксисиильные группы, например $(C_2H_5O)_3\cdot SiCH=CH_2$ [99, 105], $(C_2H_5O)_2Si(CH_3)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ [94]. В работе [99] указывается, что полученный таким образом привитый полимер не удается отделить от носителя даже при обработке HF, что объясняется многоточечной прививкой полимера и сильным экранированием поверхности носителя.

Последний метод синтеза приводит к сорбентам, структурно идентичным образцам, получаемым при модифицировании поверхности носителя готовыми полимерами, содержащими активные кремнийорганические группы [117, 125] (см. выше). Третьим вариантом получения подобных сорбентов является двумерная сшивка привитых мономерных кремнийорганических соединений. В качестве примера укажем на работу [110], в которой осуществлена сшивка привитых первичных аминов диэпоксидами:



После такой обработки продолжительность стабильной работы сорбента увеличивается с нескольких дней до нескольких месяцев.

Как видно из представленных в настоящем разделе данных, модифицированные полимерами минеральные носители обладают, в среднем, более высокой гидролитической стабильностью по сравнению с сорбентами щеточной структуры. В ряде случаев при их синтезе не требуется использовать кремнийорганические соединения. Для них характерно увеличение обменной емкости до 2,5 мг-экв/г. Емкость ионообменников на органополимерной основе, как правило, заметно выше, но, учитывая больший насыпной вес сорбентов на основе минеральных носителей, это различие несколько нивелируется. Так, значение обменной емкости сульфокатионаобменника на основе кремнезема равно 2,2 мг-экв/г, что соответствует 1 мг-экв/см³, для Даузекса 508 эти величины равны 5 мг-экв/г и 1,7 мг-экв/см³ [108, 109].

К недостаткам описанных методов, особенно процессов полимеризации на поверхности, следует отнести трудность контроля за протеканием реакций, а также непрогнозируемое изменение структурных характеристик сорбентов: во многих случаях наблюдается уменьшение удельной поверхности в 2,5—10 раз при почти таком же уменьшении удельного объема пор [108, 109]. Массообменные характеристики сорбентов с толстыми полимерными слоями модификатора близки к таковым для органических ионообменников и значительно уступают сорбентам щеточной структуры, что в общем случае снижает эффективность хромато-

графических колонок (см., например, [132]). Тем не менее, применение таких сорбентов часто бывает оправданным даже в ВЭЖХ, когда эффективность разделения ограничена другим параметром процесса, например диффузией анализируемых соединений при хроматографии белков.

4. Гидролитическая поликонденсация кремнийорганических соединений

Суть рассматриваемого метода состоит в гидролизе трихлор- или триалюксиланов X_3SiR , приводящем к полисилоксанам. Поскольку при этом образуется пространственная трехмерная структура из связей $-Si-O-Si-O-$, эти материалы, несмотря на отсутствие в их составе диоксида кремния, во многом аналогичны модифицированным кремнеземам. Ионогенные функциональные группы, если таковые не входят в углеводородный радикал R, вводят в готовый полисилоксан.

Непосредственно к ионообменникам приводят гидролитическая поликонденсация $Cl_3SiCH_2C_6H_4SO_3H$ [133], $Cl_3SiC_6H_4C_6H_4PCl_2$ (после окисления фосфонитной группы в фосфонатную) [134], $Cl_3SiC_6H_4POCl_2$ [135], 1,1-дихлор-1-силалактонов [31, 136], $Cl_3Si(CH_2)_nCOCl$ ($n=3, 10$) [31], $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHC_2H_4NH_2$ [137], $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3]_2NCH_3$ [138], $[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3]_4N^+Cl^-$ [138]. Обменные емкости указанных сорбентов составляют 2–6 мг-экв/г. Удобными промежуточными веществами для синтеза ионообменников могут служить продукты гидролиза $X_3Si(CH_2)_nC_6H_5$ ($X=Cl, C_2H_5O; n=0 \div 2$) [139–142], Cl_3SiCH_2Cl [143], $(C_2H_5O)_3SiCH_2SH$ [144], $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$ [142].

Из всех модифицированных минеральных носителей ионообменники на основе полисилоксанов обладают наибольшей обменной емкостью, малоуступающей органическим ионообменникам. Но это их преимущество не компенсирует недостатков, связанных с отсутствием в их составе жесткой матрицы диоксида кремния. Полисилоксаны сравнительно менее прочны и, аналогично органическим ионообменникам, сильно набухают в различных растворителях, что делает их малопригодными для применения в ВЭЖХ. Ионогенные группы таких ионообменников сильно различаются по своей доступности: внутренние группы недоступны для крупных органических молекул, что ограничивает перспективы использования ионообменных полисилоксанов как в сорбции, так и в катализе. Кроме того, возникают большие трудности при получении полисилоксанов с заданными величинами удельной поверхности, удельного объема и размера пор, тогда как в других известных методах синтеза эти параметры легко варьируются подбором подходящей марки носителя.

Улучшения механических и массообменных характеристик полисилоксанов удается добиться при проведении совместной поликонденсации функциональных кремнийорганических соединений с тетраэллюксиланом или полизелексилоксанами [141, 142, 145, 146], однако при этом снижается обменная емкость и дополнительно усложняется синтез.

Метод гидролитической поликонденсации может оказаться полезным для синтеза пленочных ионообменников.

III. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В настоящее время ряд зарубежных фирм выпускает ионообменники на основе кремнезема, преимущественно для использования в хроматографии. Ниже перечислены основные сорбенты и фирмы, их выпускающие (в названии сорбентов в большинстве случаев опущены численные индексы, означающие размер частиц сорбента или средний диаметр пор).

Сорбенты для ВЭЖХ органических соединений

Слабоосновные анионообменники: Nucleosil NH₂, Nucleosil N(CH₃)₂, Polygosil NH₂, Polygosil N(CH₃)₂ (Macherey-Nagel, ФРГ — Швейцария); Zorbax NH₂ (Du Pont, США); Bondapak NH₂ (Waters,

США); Aminopropyl-Daltosil 100, DEAE-Daltosil 100 (Serva, США); DEAE 2SW Spherogel TSK-IEX (Beckman, США); Lichrosphere 100 NH₂ (Merck, ФРГ); Vydac 601 SC (Separations group, США); Silasorb DEA (Lachema, ЧССР).

Сильноосновные анионообменники: Nucleosil SB (Macherey-Nagel, ФРГ — Швейцария); Partisil 10 SAX (Whatman, Великобритания); SAX Ultrasil (Beckman, США); TEAB-Daltosil 100, TEAP-Si100 (Serva, США); Zorbax SAX, Zipax SAX (Du Pont, США); Supelcosil LC-SAX (Supelco SA, Швейцария); Vydac 301 SC, Vydac 301 TPB (Separations group, США); Silasorb S (Lachema, ЧССР).

Слабокислотные катионообменники: Carboxymethyl-Daltosil 100, Carboxymethyl-Si60 (Serva, США); CM 2SW Spherogel TSK-IEX (Beckman, США).

Сильнокислотные катионообменники: Partisil SCX (Whatman, Великобритания); Zorbax SCX, Zipax SCX (Du Pont, США); Nucleosil SA (Macherey-Nagel, ФРГ — Швейцария); SCX Ultrasil (Beckman, США); Vydac 401 SC, Vydac 401 TPB (Separations group, США); Supelcosil LC-SCX (Supelco SA, Швейцария); Sulfopropyl-Daltosil 100, Sulfopropyl-Si100 (Serva, США).

Сорбенты для хроматографии биополимеров

Слабоосновные анионообменники: Ultropac TSK 545 DEAE (LKB, Швеция); SynChropak AX, SynChropak CATSEC, SynChroprep AX, SynChropak ASC (SynChrom, США); Zetaprep DEAE (Molecular Separations Division, США); Aminopropyl-Si100, DEAE-Si100 (Serva, США); Nucleogen-DEAE (Macherey — Nagel, ФРГ — Швейцария); Spherogel TSK IEX 530 DEAE (Beckman, США); TSK Gel IEX-545 DEAE SIL (Toyo Soda, Япония); Zorbax Bio-Series WAX — 300 (Du Pont, США); Shimadzu Shim-pack WAX1(2) (Shimadzu, Япония).

Сильноосновные анионообменники: SynChropak Q, SynChroprep Q, SynChropak QSC (SynChrom, США); Zetaprep QAE (Molecular Separations Division, США); Sep-Pak Accell QMA (Waters, США); Zorbax Bio-Series SAX-300 (Du Pont, США).

Слабокислотные катионообменники: Ultropak TSK 535 CM (LKB, Швеция); SynChropak CM, SynChroprep CM, SynChropak CSC (SynChrom, США); Zetaprep CM (Molecular Separations Division, США); Carboxymethyl-Si300, Carboxypentyl-Si500 (Serva, США); Sep-Pak Accell CM (Waters, США); Spherogel TSK IEX 540 CM (Beckman, США); Zorbax Bio-Series WCX — 300 (Du Pont, США); Shimadzu Shim-pack WCX-1 (Shimadzu, Япония).

Сильнокислотные катионообменники: Nucleosil SA Catecholamine (Macherey-Nagel, ФРГ — Швейцария); Zorbax Bio-Series SCX-300 (Du Pont, США).

Сорбенты для ионной хроматографии

Сильноосновные анионообменники: Partisil SAX (Whatman, Великобритания); Vydac 302 SC (Separations group, США); Wescan Anion (Wescan Instruments, США); Zipax SAX (Du Pont, США); Supelcosil LC — IC (Supelco SA, Швейцария); Nucleosil Anion (Macherey-Nagel, ФРГ — Швейцария); R Sil An (Alltex Association, США); TSK Gel IC-Anion SW (Toyo Soda, Япония).

Сильнокислотные катионообменники: Partisil SCX (Whatman, Великобритания); Vydac CX (Separations group, США); Zipax SCX (Du Pont, США).

К сожалению, детальная информация о структуре большинства перечисленных сорбентов отсутствует как в проспектах фирм, так и в оригинальных статьях: неизвестен путь синтеза, более того, не всегда можно сказать что-либо даже о составе функциональных групп на поверхности. Можно только отметить, что в качестве носителей используется преиму-

щественно пористый кремнезем со средним диаметром пор 6—30 нм; сорбенты, предназначенные для разделения биополимеров, характеризуются большим диаметром пор, доходящим до 100 нм. В ряде случаев (сорбенты серии Zipax, Vydac SC, Corasil, SynChropak ASC) носители представляют собой частицы с непористой сердцевиной из стекла и пористым внешним слоем кремнезема толщиной около 1 мкм.

Большинство перечисленных сорбентов представляют собой кремнеземы с химически привитыми мономерными кремнийорганическими соединениями. Слабоосновные анионообменники содержат группы $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (DEAE-сорбенты). Сильноосновные анионообменники — различные привитые тетраалкиламмониевые соли. Слабокислотные катионообменники содержат группы $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (сорбенты серии Carboxymethyl, CM). Для сильноислотных катионообменников в равной степени используется закрепление арил- и алкилсульфокислот. При синтезе сорбентов для хроматографии биополимеров (в частности, сорбентов серий DEAE и CM) часто используют предварительное модифицирование поверхности γ -глицидоксипропилтриалкооксиленом с последующим введением требуемой функциональной группы.

В последние годы появились сорбенты с закрепленными на поверхности полимерами. Так, сорбенты серии SynChropak получают модифицированием поверхности полиэтиленимином; катионообменник Zipax SCX содержит на поверхности сульфирированный слой фторуглеродного полимера.

Расширяется ассортимент используемых минеральных носителей. В частности, сорбенты серии Zorbax Bio Series получены на основе цирконированного силикагеля.

Можно ожидать, что в ближайшие годы будет происходить увеличение доли сорбентов с нанесенными полимерами, а также сорбентов на основе минеральных носителей, отличающихся повышенной гидролитической стабильностью в щелочных средах.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННИКОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

1. Концентрирование и разделение неорганических ионов

Одной из основных областей использования ионообменников на основе органических полимеров является извлечение из растворов и разделение неорганических ионов (см., например, [147]). Однако в последние годы для сорбции ионов переходных металлов все шире используются комплексующие сорбенты [148], обеспечивающие большую прочность и селективность связывания ионов металлов. Исходя из этого, исследователи, занимающиеся синтезом сорбентов для ионов металлов, сразу пошли по пути прививки к поверхности кремнезема комплексующих групп, в связи с чем число работ по применению в этой области ионообменников на основе кремнезема сравнительно невелико [9, Р.321; 53—56, 64, 149—165].

Наиболее интересные результаты получены по сорбции ионов благородных металлов. В сильноислотных средах (2—4 М HCl) наблюдается количественная сорбция родия(III) и иридия(IV) аминокремнеземом [157, 162], что позволяет отделять эти элементы от других благородных металлов и 10^4 -кратных избытков цветных металлов и железа(III). Анионообменники на основе кремнезема позволяют отделять золото от больших избытков цветных металлов [64, 159], а серебро от платины и палладия [153]. Сорбция палладия(II), платины(IV), осмия(VI, VIII) и рутения(IV) анионообменниками на основе кремнезема протекает в слабокислой области [157, 160—162, 164, 165], вопрос о механизме сорбции остается открытым.

Сульфокислотные [151, 154, 155] и фосфоновокислые [53—56] катионообменники на основе кремнезема проявляют повышенное сродство к многозарядным ионам металлов, в частности алюминию(III), скандию(III), цирконию(IV), торию(IV), что позволяет селективно выделять их из сложных по составу объектов, например легированных сталей.

Кремнезем с привитым этилендиамином оказался эффективным для анионообменного связывания $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , урана(VI) в виде карбонатных комплексов [9, Р.321; 149, 150, 152], что позволило использовать его для извлечения этих анионов из морской воды.

Во всех перечисленных работах отмечается, что основное достоинство кремнеземных сорбентов заключается в высокой скорости установления сорбционного равновесия, позволяющей работать при высоких скоростях пропускания анализируемого раствора через колонку с сорбентом (до 100 мл/(мин·см²)), что особенно важно при извлечении ионов из больших объемов разбавленных растворов. Количество десорбция ионов с поверхности достигается в большинстве случаев малыми объемами элюента, вследствие чего коэффициент концентрирования при одноразовом цикле «сорбция—десорбция» составляет 10^2 — 10^3 , что заметно превосходит характеристики органополимерных аналогов. Отметим также большую селективность сорбентов на основе кремнезема. К достоинствам модифицированных кремнеземов относится возможность определения сорбированных ионов на поверхности широким набором физических методов: рентгеновской флуоресценцией [9, 37, 38, 149, 150—152, 156, 157, 162], люминесценцией [151, 158], спектральными методами [151, 166]. Это позволяет снизить пределы обнаружения элементов и сократить продолжительность анализа.

2. Ионная хроматография высокого давления

Высокоэффективная жидкостная хроматография долгое время не находила применения в неорганическом анализе, а имевшиеся единичные работы касались преимущественно разделения комплексов металлов с органическими лигандами в обращенно-фазовом варианте (см. обзоры [167, 168]). Мощный импульс исследованиям в этой области придала классическая работа Смолла, Стивенса и Баумана [169], предложивших использовать ионообменные неподвижные фазы в сочетании с кондуктометрическим детектором. Последующие исследования (см. монографии [170, 171], обзор [172]) принципиально изменили взгляд на многие традиционно трудные задачи неорганического анализа. Так, при использовании ионной хроматографии продолжительность анализа смеси анионов Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , катионов Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ или всех резкоzemельных элементов при их содержании порядка 0,1—1 мкг/мл составляет 5—20 мин.

Наибольшей популярностью в ионной хроматографии пользуются сильноосновные анионообменники (при разделении анионов) и сульфокислотные катионообменники (при разделении катионов), при этом структура и характеристики сорбентов варьируются в широких пределах в зависимости от элюента и системы детектирования.

При использовании кондуктометрического детектора элюент должен обладать незначительной проводимостью; низкая концентрация элюента предопределяет необходимость применения специально синтезированных сорбентов малой емкости (0,01—0,1 ммоль/г), в которых ионообменные группы сосредоточены преимущественно на внешней поверхности зерна [170]. При анализе анионов в так называемом двухколоночном варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием в качестве элюентов используются слабощелочные карбонат-бикарбонатные растворы; в этих условиях кремнеземные сорбенты

неустойчивы и необходимо применять ионообменники на основе циркованных кремнеземов или органических полимеров.

При использовании других методов детектирования, например спектрофотометрического [73–75, 77, 173–177], рефрактометрического [178–180], потенциометрического (на медном электроде) [181], эмиссионного (с использованием индуктивно-связанной плазмы) [182], атомно-абсорбционного [183], требования к устойчивости и емкости сорбентов не столь жесткие, что позволяет использовать те же марки ионообменников, что и в ВЭЖХ органических соединений. Отметим также, что в ионной хроматографии анионов широко используются динамически модифицированные сорбенты, получаемые адсорбцией длинноцепочечных четвертичных аммониевых солей на кремнеземе [73] или обращенно-фазовых сорбентах [74, 75, 77, 173, 174, 184, 185]. Исследователей привлекает возможность легкого варьирования сорбционной емкости ионообменников, а использование водных элюентов обеспечивает высокую стабильность этих адсорбционно-модифицированных фаз.

К настоящему времени задачи ионохроматографического анализа смесей катионов щелочных металлов, а также разнообразных смесей анионов неорганических кислот в целом решены. Конкретные примеры использования ионообменников на основе кремнезема для этих целей можно найти в проспектах фирм-производителей, в монографиях [170, 171] и оригинальных работах [73–75, 77, 132, 173–180, 184].

Сейчас усилия исследователей сосредоточены на проблеме анализа щелочноземельных и переходных металлов [181, 183, 186–196]. Для этой цели предложен ряд комплексующих сорбентов, в частности кремнеземы с привитыми 8-оксихинолином [195, 196], краун-эфирами [193] и родственными соединениями [194], однако данные остальных работ указывают на то, что использование традиционных катионаобменников позволяет достичь не худшей селективности и эффективности разделения. Регулирование селективности и удерживания достигается добавлением в элюент комплексующих агентов, таких как оксизомасляная [190, 191], лимонная [181, 189], винная [181, 187, 188] кислоты и этилендиамин [181]. Детектирование ионов осуществляется спектрофотометрически, для чего их на выходе из аналитической колонки переводят в комплексы с высокочувствительными реагентами, такими как ПАР [183, 187, 188, 191] или арсеназо I [190]. Принципиально возможно использование элюентов, в которые заранее введен фотометрический реагент, например арсеназо III [186]; при этом осуществляется ионообменное разделение комплексов ионов металлов с этим реагентом. Интересным приемом является применение в качестве элюента раствора ЭДТА: определяемые ионы металлов переводятся в отрицательно заряженные комплексы с ЭДТА, разделение которых осуществляется на сильноосновном анионообменнике с последующим кондуктометрическим или спектрофотометрическим детектированием; существенно, что одновременно можно определять и сопутствующие анионы [192].

3. Хроматография органических соединений

В высокоэффективной жидкостной хроматографии органических соединений находят применение преимущественно сорбенты на основе кремнезема с привитыми мономерными кремнийорганическими соединениями. Наиболее распространенными субстратами являются органические кислоты, амины и аминокислоты. Детально изучены зависимости удерживания разделяемых соединений от природы привитой ионообменной группы, структуры разделяемых соединений, состава элюента. Так, порядок элюирования карбоновых кислот совпадает с порядком увеличения их констант кислотной диссоциации [108, 197, 198]. Зависимость удерживания органических кислот на слабоосновном анионообменнике от кислотности элюента представляет собой кривую с максимумом [197]; удерживание на ионообменниках обратно пропорционально ионной силе элюента [46, 199].

Наибольшее применение ВЭЖХ ионогенных органических соединений находит в медицине и для контроля загрязнений окружающей среды. Значительное количество работ [46, 200–204] посвящено определению катехоламинов — допамина, норадреналина, адреналина, а также дигидроксифенилаланина — с использованием сильнокислотного катионообменника. Большое внимание уделяется определению в крови и других биологических объектах различных лекарственных и наркотических препаратов — кофеина, аспирина [45], морфина, кокаина, хинина [199], кодеина, героина [205], никотина [46], пеницилламина [206]. Имеются данные по применению ионообменников на основе кремнезема для разделения аминокислот [204, 207], карбоновых кислот [45, 108, 197, 198, 202, 208–211], алкилсульфонатов [212], алифатических и ароматических аминов [202, 213], пиридиний альдоксимов [214] и других производных пиридина [46]. Отметим, что в последние годы определение органических кислот и других соединений часто проводят в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием [208, 209, 211, 212].

Интересным является применение сильно- и слабоосновных анионообменников на основе кремнезема в эксклюзионной хроматографии катионных полимеров, например полиэтиленимнов и поливинилпиридинов [110, 215, 216]. Закрепление одноименно заряженных групп на поверхности носителя полностью подавляет адсорбцию полимеров.

4. Хроматография биополимеров

Судя по количеству публикаций, основной областью применения ионообменников на основе минеральных носителей является хроматография биополимеров. Это и не удивительно, так как роль биотехнологии неуклонно увеличивается, а единственным приемлемым способом анализа, разделения и очистки образующихся в этих процессах сложных смесей является жидкостная хроматография, в частности наиболее универсальная для этого класса соединений ионообменная хроматография. Ранее анализ и выделение биополимеров осуществляли почти исключительно с использованием сорбентов на основе полимеров и мягких гелей, обладающих незначительной неспецифической сорбцией. Однако высокая набухаемость и низкая механическая прочность широкопористых сорбентов на основе органических матриц делали их малопригодными для ВЭЖХ, что предопределило смещение акцента на минеральные сорбенты. К достоинствам этих сорбентов относится то, что они не подвержены биологическому воздействию и выдерживают различные виды стерилизации.

Различные аспекты применения ионообменников на основе кремнезема в хроматографии биополимеров подробно изложены в ряде монографий [6, 7, 11] и обзорных статей [12, 217–220]. Поэтому в настоящем обзоре мы рассмотрим лишь ряд ключевых моментов и дадим ссылки на некоторые конкретные применения.

Одним из основных требований к сорбентам для хроматографии биополимеров является соответствие размера пор сорбента размерам молекул разделяемых соединений. При этом необходимо учитывать, что увеличение диаметра пор сорбента приводит к уменьшению его поверхности и, следовательно, сорбционной емкости и производительности сорбента. В связи с этим, большое количество работ посвящено оптимизации пористой структуры сорбента применительно к решению различных конкретных задач (см., например, [52, 115, 121, 221, 222]).

Для белков характерно сильное неспецифическое взаимодействие с поверхностью кремнезема, что приводит к их необратимой сорбции и, зачастую, к потере биологической активности разделяемых соединений [223]. В связи с этим необходимо надежно экранировать поверхность кремнезема от взаимодействия с белками, что достигается предвари-

тельным модифицированием поверхности диольными группами [27, 52, 70, 224] или полиэтиленимином [112—116, 121, 225]. Кроме того, молекулы белков способны к многоточечному ионообменному связыванию с сорбентом, поэтому для уменьшения удерживания используют сорбенты с низкой поверхностной концентрацией ионообменных групп [34, 65—68, 70, 112].

Чаще всего ионообменное разделение биополимеров проводится в слабощелочной среде, т. е. в области гидролитической нестабильности кремнеземных сорбентов. В связи с этим для хроматографии биополимеров широко используются сорбенты с адсорбированными или привитыми полимерами [12, 112—116, 119—121, 124, 225—229] или сорбенты на основе цирконированных кремнеземов [22, 27, 230].

Ионообменное удерживание белков, вирусов и других биологических адсорбатов зависит от многих параметров, в частности от состава, кислотности и ионной силы элюента. Детальное экспериментальное исследование этих вопросов проведено в работах [226, 227, 230—233]. Помощь в выборе оптимальных условий могут оказать данные по изотермам адсорбции белков на ионообменниках [234], а также теоретические работы [235, 236]. Так, в работе [235] установлена корреляция между удерживанием белка и числом зарядов, участвующих в адсорбционно-десорбционном процессе.

Ионообменники на основе кремнезема используются при хроматографическом анализе смеси основных белков — α -химотрипсина, цитохрома С и лизоцима [27, 70, 116, 124, 229, 231, 237], нуклеозидов [45], нуклеозидфосфатов [34, 238], нуклеиновых оснований [239], олигонуклеотидов [66, 67, 69, 113, 221, 224, 225, 240—243], РНК [113, 221, 244], рестриктных фрагментов ДНК [67, 68, 221, 245—247], для выделения факторов роста [233, 248, 249].

Расширяется использование ионообменников на минеральной основе для препаративного выделения биологических соединений [219, 220, 250, 251], в частности интерферона [252], а также для их очистки методом хроматофокусирования [228, 253].

5. Катализ

Ионообменники на основе органических полимеров, в первую очередь сульфокислотные катионообменники, находят широкое применение в катализе [147, 254], включая реакции гидролиза, гидратации, этерификации, алкилирования, конденсации и др. Круг катализируемых реакций определяется практически только химической природой ионогенной группы, поэтому замена органического полимера на неорганическую матрицу не должна сказываться на характере каталитических свойств. В то же время, можно было ожидать, что ионообменники на основе минеральных носителей позволят осуществлять процессы, требующие более высокой температуры или сопровождающиеся сильными экзотермическими эффектами, ведущими к локальным перегревам и вследствие этого вызывающими деструкцию катализатора.

Мезопористая структура носителя обеспечивает доступность всех реакционных центров, вследствие чего удельная активность (в расчете на один центр) ионообменников на основе минеральных носителей должна значительно превышать удельную активность органополимерных смол. При этом, несмотря на большую обменную емкость органических ионообменников, их активность в расчете на единицу массы или объема может оказаться ниже. Этот эффект наиболее сильно должен проявляться для реакций с участием больших органических молекул.

Как следует из данных [142], граница термической устойчивости сульфокатионообменников на основе кремнезема, полученных методом поликонденсации, более чем на 100°С превышает устойчивость органополимерного аналога Амберлист 15. При гидротермальной обработке

сульфокатионообменников наибольшей стабильностью обладают катализаторы, в которых атом кремния связан с алифатическим атомом углерода.

Сульфокатионообменники на основе кремнезема использовали в качестве катализаторов реакций алкилирования спиртов изобутиленом с целью получения алкил-*трет*-бутиловых эфиров (в частности метил-*трет*-бутилового эфира) [255, 256], фенола деценом-1 [257], реакций дегидратации спиртов [142], этерификации [142] и газофазного нитрования бензола диоксидом азота [142]. Сопоставление активности сульфокатионообменников на основе кремнезема с активностью аналогичных катионообменников на основе органических полимеров (КУ-2, Амберлист 15, Леватит SPC 108/H) показало, что первые во многих случаях обладают большей удельной активностью как в расчете на один центр, так и на единицу массы или объема, несмотря на меньшую концентрацию сульфогрупп.

Кремнеземные сильноосновные анионообменники с привитыми оптически активными аминоспиртами и алкалоидами используют в качестве катализаторов асимметрического присоединения по Михаэлю [258, 259]. Неожиданным оказалось то, что, варьируя длину цепи, связывающей активный центр с носителем, и доступность сианольных групп поверхности, можно изменять энантиоселективность процесса присоединения на обратную. Это указывает на активную роль носителя в образовании промежуточного комплекса субстрат—катализатор.

Вторым путем использования ионообменников на основе кремнезема в катализе является закрепление комплексов переходных металлов. Полученные таким образом гетерогенные металлокомплексные катализаторы объединяют высокую активность, избирательность и селективность гомогенных металлокомплексных катализаторов и технологичность традиционных гетерогенных катализаторов [4, 5]. Обычно закрепление металлокомплексов осуществляется путем координационного связывания их с привитыми к носителю лигандами, однако в ряде случаев более предпочтительно анионообменное закрепление. В качестве примера укажем на работы [33, 62], в которых осуществлено закрепление хлоридных комплексов платины (II) и (IV) на анионообменниках с привитыми четвертичными аммониевыми и фосфониевыми группами с целью получения катализаторов для промышленно важной реакции гидросилирования непредельных соединений. Показано, что ионообменное закрепление платины дает более стабильные катализаторы, чем координационное (посредством связывания через фосфиновую группу), и допускает многократное использование катализатора без потери активности. При этом селективность образования β -изомера в процессе гидросилирования достигает 100 %. В отличие от катализаторов с полимерной матрицей кремнеземный носитель обеспечивает активность всех атомов платины.

Модифицированные кремнеземы могут также применяться в качестве катализаторов межфазного переноса, что убедительно показано на примере реакций алкилирования фенола [35], синтеза сложных эфиров [260] и реакций галогенидного обмена [61, 261]. Следует отметить, что каталитические свойства сильноосновных фосфониевых анионообменников на основе кремнезема заметно отличаются от свойств их аналогов на полимерной основе и гексадецилтрибутилфосфоний бромид [35, 261].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Сердан А. А. и др. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986. 248 с.
2. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
3. Направленный синтез твердых веществ/Под ред. В. Б. Алексовского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. Вып. 1. 196 с.
4. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 190 с.

5. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981. 160 с.
6. Остерман Л. А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука, 1985. 536 с.
7. Коликов В. М., Мчедлишвили Б. В. Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. Л.: Наука, 1986. 190 с.
8. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев: Наукова думка, 1981. 288 с.
9. Silylated Surfaces/Eds D. E. Leyden, W. Collins. N. Y.: Gordon and Breach, 1980. 379 p.
10. Unger K. K. Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography. V. 16. Amsterdam: Elsevier, 1979. 336 p. (J. Chromatogr. Library).
11. Progress in HPLC, V. 1: Gel permeation and ion-exchange chromatography of proteins and peptides/Eds H. Parvez et al. Utrecht: VNU Science Press, 1985. 223 p.
12. Regnier F. E./Methods Enzymol. 1984. V. 104. P. 170.
13. Weetall H. H., Fibert A. M./Ibid. 1974. V. 34. P. 59.
14. Лисичкин Г. В., Староверов С. М./Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. С. 47.
15. Иванчев С. С., Дмитренко А. В./Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1178.
16. Брук М. А./Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 148.
17. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Нестеренко П. Н./Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1684.
18. Иванов В. М., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В., Нестеренко П. Н./Определение малых концентраций элементов/Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 1986. С. 107.
19. Murray R. W./Electroanal. Chem. 1984. N 13. P. 191.
20. Пат. 2426306 ФРГ//С. А. 1976. V. 84, 80210.
21. Пат. 105757 Япония//С. А. 1982. V. 96, 87834.
22. Chicz R. M., Shi Z., Regnier F. E./J. Chromatogr. 1986. V. 359. P. 121.
23. Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Титова О. М./Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. С. 1908.
24. Петрик В. Н., Кузнецова Л. Л., Лившиц Р. М./Там же. 1974. Т. 16Б. С. 110.
25. Moses P. R., Wier L. W., Lennox J. C. et al./Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 576.
26. Moses P. R., Murray R. W./J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 7435.
27. Stout R. W., Sivakoff S. I., Ricker R. D. et al./J. Chromatogr. 1986. V. 352. P. 381.
28. Пат. 1456974 Великобритания//С. А. 1977. V. 86. 172662.
29. Moses P. R., Murray R. W./J. Electroanal. Chem. 1977. V. 77. P. 393.
30. Кудрявцев Г. В., Маркин С. В., Лисичкин Г. В./Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. С. 509.
31. Соболевский М. В., Гривевич К. П., Демченко А. И. и др./Пласт. массы. 1977. С. 68.
32. А. с. 727653 СССР//Опубл. в Б. И. 1980. № 15.
33. Бровко В. С., Скворцов Н. К., Иванов А. Ю., Рейхсфельд В. О./Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1831.
34. Engelhardt H., Schweinheim E./Chromatographia. 1986. V. 2. P. 425.
35. Tundo P., Venturello P./J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6606.
36. Knox J. H., Vasvari G./J. Chromatogr. Sci. 1974. V. 12. P. 449.
37. Leyden D. E., Luttrell G. H./Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 1612.
38. Leyden D. E., Luttrell G. H., Sloan A. E. et al./Anal. chim. acta. 1976. V. 84. P. 97.
39. Ворошилова О. И., Киселев А. В., Никитин Ю. С./Коллоид. журн. 1980. Т. 42. С. 223.
40. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В./Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. С. 117.
41. Андрющак А. К., Оленин А. В., Зубов В. П. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 1987.
42. Чайко А. А., Тертых В. А., Плавник Г. Е., Неймарк И. Е./Коллоид. журн. 1965. Т. 27. С. 903.
43. Неймарк И. Е., Чертов В. М./Докл АН СССР. 1961. Т. 138. С. 877
44. Бернадюк С. З., Кудрявцев Г. В., Маркин С. В., Лисичкин Г. В./Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1982. Т. 27. С. 586.
45. Cox G. B., Loscombe C. R., Slucut M. J. et al./J. Chromatogr. 1976. V. 117. P. 269.
46. Asmus P. A., Low C.-E., Novotny M./Ibid. 1976. V. 128. P. 109.
47. Unger K., Berg K., Nyamah D., Lothe Th./Colloid. Polym. Sci. 1974. V. 252. P. 317.
48. Пат. 2225904 ФРГ//С. А. 1974. V. 80, 113118.
49. Weigand N., Sebastian I., Halasz I./J. Chromatogr. 1974. V. 102. P. 325.
50. Wheals B. B./Ibid. 1979. V. 177. P. 263.
51. Пат. 8902 Европа//С. А. 1980. V. 93, 150369.
52. Shung Ho Chang, Gooding K. M., Regnier F. E./J. Chromatogr. 1976. V. 120. P. 321.
53. Вергинская Т. Э., Фадеева В. И., Мильченко Д. В. и др./Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 1067.
54. Кудрявцев Г. В., Мильченко Д. В., Бернадюк С. З. и др./Теорет. и экспер. химия. 1987. Т. 23. С. 711.
55. Синявская Э. И., Цымбал Л. В., Богатырев В. М. и др./Адсорбция и адсорбенты. 1984. Вып. 12. С. 51.
56. А. с. 887462 СССР//Опубл. в Б. И. 1981. № 45.
57. Синявская Э. И., Яцимирский К. Б., Богатырев В. М. и др./Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы/Под ред. Ю. И. Ермакова. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980. Ч. 1. С. 93.
58. Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В./Адсорбция и адсорбенты. 1984. Вып. 12. С. 33.

59. Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В.//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. С. 370.
60. А. с. 743717 СССР//Опубл. в Б. И. 1980. № 25.
61. Tundo P., Venturello P., Angeletti E.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6547.
62. Бровко В. С., Скворцов Н. К., Рейхсфельд В. О.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 487.
63. Locke D. C., Schmermund J. T., Baner B.//Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 90.
64. Алимарин И. П., Нестеренко П. Н., Иванов В. М.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. С. 627.
65. Crowther J. B., Hartwick R. A.//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 349.
66. Crowther J. B., Fazio S. D., Hartwick R. A.//J. Chromatogr. 1983. V. 282. P. 619.
67. Floyd T. R., Cicero S. E., Fazio S. D. et al.//Anal. Biochem. 1986. V. 154. P. 570.
68. Floyd T. R., Yu L. W., Hartwick R. A.//Chromatographia. 1986. V. 21. P. 402.
69. Staroverov S. M., Serdan A. A., Lisichkin G. V.//J. Chromatogr. 1986. V. 364. P. 377.
70. Landgrebe M. E., Wu D., Walters R. R.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 1607.
71. Морозов А. А. Хроматография в неорганическом анализе. М.: Вышш. шк., 1972. 217 с.
72. Hendrix D. L., Lee R. E., Baust J. G., James H.//J. Chromatogr. 1982. V. 210. P. 45.
73. Takeuchi T., Yeung E. S.//Ibid. 1986. V. 370. P. 83.
74. Cassidy R. M., Elchuk S.//Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 1558.
75. Molnar I., Knauer H., Wilk D.//J. Chromatogr. 1980. V. 201. P. 225.
76. Knox J. H., Laird G. R.//Ibid. 1976. V. 122. P. 17.
77. Cassidy R. M., Elchuk S.//J. Chromatogr. Sci. 1983. V. 21. P. 454.
78. Павлова Л. В., Павлов С. А., Брук М. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 1518.
79. Павлов С. А., Брук М. А.//Там же. 1987. Т. 29А. С. 118.
80. Каргин В. А., Платэ Н. А.//Там же. 1959. Т. 1. С. 330.
81. Янова Л. П., Блыскош Г. С., Чигишова А. М. и др./Коллоид. журн. 1971. Т. 33. С. 171.
82. Berg D., Tiller H.-G., Kopks J., Langguth B.//Z. Chem. 1978. В. 18. S. 219.
83. Негиевич Л. А.//Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. С. 101.
84. Морозов Ю. Л., Плотникова Л. И., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л.//Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9А. С. 1627.
85. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Изюмников А. Л., Величко Т. Т.//Там же. 1980. Т. 22Б. С. 138.
86. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д.//Там же. 1976. Т. 18А. С. 2631.
87. Блыскош Г. С., Янова Л. П., Таубман А. Б., Рябчикова Г. Г./Там же. 1969. Т. 11А. С. 900.
88. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д.//Адсорбция и адсорбенты. 1982. Вып. 9. С. 61.
89. Негиевич Л. А.//Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. С. 176.
90. Лицов Н. И., Качан А. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18Б. С. 182.
91. Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Качурина Н. В., Балашова О. Б.//Там же. 1979. Т. 21А. С. 1132.
92. Иванчев С. С., Ениколопян Н. С., Полозов Б. В. и др./Там же. 1981. Т. 23А. С. 2064.
93. Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б. и др./Там же. 1983. Т. 25А. С. 423.
94. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Дабагова А. К./Там же. 1985. Т. 27А. С. 1086.
95. Андрианов А. К., Оленин А. В., Сапрыгин О. Н. и др./Там же. 1984. Т. 26А. С. 2599.
96. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Шадрина Н. Е./Там же. 1986. Т. 28А. С. 2095.
97. А. с. 787411 СССР//Опубл. в Б. И. 1980. № 46.
98. А. с. 765271 СССР//Опубл. в Б. И. 1980. № 35.
99. Hayakawa K., Kawase K., Yamakita H.//J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. P. 2921.
100. Horvath C. G., Preiss B. A., Lipsky S. R.//Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 1422.
101. Пат. 4140653 США//С. А. 1979. V. 90. 170825.
102. Bareis R. E., Buechel V., Elias H.-G.//Angew. Makromol. Chem. 1976. В. 55. S. 129.
103. Boardman N. K.//J. Chromatogr. 1959. V. 2. P. 388.
104. Пат. 3488922 США//С. А. 1970. V. 72. 70984.
105. Пат. 1456865 Великобритания//С. А. 1977. V. 86. 190835.
106. Wheals B. B.//J. Chromatogr. 1975. V. 107. P. 402.
107. Gariel P., Heritier A., Caude M., Rosset R.//Analisis. 1976. V. 4. P. 71.
108. Caude M., Rosset R.//J. Chromatogr. Sci. 1977. V. 15. P. 405.
109. Lefevre J. P., Dityri A., Caude M., Rosset R.//Analisis. 1975. V. 3. P. 533.
110. Wonnacott D. M., Patton E. V.//J. Chromatogr. 1987. V. 389. P. 103.
111. Schomburg G., Köhler J., Figge H. et al.//Chromatographia. 1984. V. 18. P. 265.
112. Kopaciecicz W., Rounds M. A., Regnier F. E.//J. Chromatogr. 1985. V. 318. P. 157.
113. Drager R. R., Regnier F. E.//Anal. Biochem. 1985. V. 145. P. 47.
114. Alpert A. J., Regnier F. E.//J. Chromatogr. 1979. V. 185. P. 375.
115. Vanecek G., Regnier F. E.//Anal. Biochem. 1982. V. 121. P. 156.
116. Gupta S., Pfannkoch E., Regnier F. E.//Ibid. 1983. V. 128. P. 196.
117. Davankov V. A., Kurganov A. A., Tevilin A. B.//J. Chromatogr. 1983. V. 261. P. 223.
118. Köhler J.//Chromatographia. 1986. V. 21. P. 573.
119. Alpert A. J.//J. Chromatogr. 1986. V. 359. P. 85.
120. Alpert A. J.//Ibid. 1983. V. 266. P. 23.

121. Офицеров В. И., Ямчиков В. Ф.//Биоорган. химия. 1983. Т. 9. С. 1248.
122. Егоров Е. В. Автореф. дис. ... канд. хим наук. М: ИХФ АН СССР — ИРЕА, 1967. 24 с.
123. Horvath G. Bonded stationary phases in chromatography/Ed. E. Grushka. Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1974. 237 p.
124. Kopacieiewicz W., Regnier F. E.//J. Chromatogr. 1986. V. 358. P. 107.
125. Пат. 4551245 США/C. A. 1986. V. 104, 90080.
126. Itabashi O., Goto T., Moriya H.//Nippon Kagaku Kaishi. 1987. Р. 1600; C. A. 1987. V. 107, 155295.
127. Suzuki T. M., Itabashi O., Goto T. et al.//Anal. Sci. 1986. V. 2. P. 391.
128. Itabashi O., Goto T.//Chem. and Ind. (London). 1986. P. 287.
129. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наук. думка, 1973. 159 с.
130. Dinh-Ngoc B., Rabe J. C., Schnabel W.//Angew. Macromol. Chem. 1975. B. 46. S. 23.
131. Пат. 1456865 Великобритания//РЖХим. 1977. 15C216П.
132. Haddad P. R., Jackson P. E., Heckenberg A. L.//J. Chromatogr. 1985. V. 346. P. 139.
133. Runge F., Zimmermann W.//Prakt. Chem. 1955. B. 4. S. 283.
134. А. с. 429074 СССР//Опубл. в Б. И. 1974. № 39.
135. А. с. 523911 СССР//Опубл. в Б. И. 1974. № 3.
136. А. с. 429073 СССР//Опубл. в Б. И. 1974. № 39.
137. А. с. 475378 СССР//Опубл. в Б. И. 1975. № 35.
138. Пат. 3120195 ФРГ/C. A. 1982. V. 97, 128601.
139. А. с. 418497 СССР//Опубл. в Б. И. 1974. № 30.
140. Пат. 2357184 ФРГ/C. A. 1975. V. 83, 137376.
141. Suzuki S., Tohmori K., Ono Y.//Chem. Lett. 1986. P. 747.
142. Suzuki S., Ono Y.//The 8th Japan—USSR Catalysis Seminar. Catalysis by new materials. Oct. 29—30, 1986. Tokyo, Japan. P. 211.
143. Слинякова И. Б., Воронков М. Г., Крот И. Е.//Коллоид. журн. 1973. Т. 35. С. 480.
144. А. с. 585187 СССР//Опубл. в Б. И. 1977. № 7.
145. Unger K. K., Becker N., Roumeliotis P.//J. Chromatogr. 1976. V. 125. P. 115.
146. Слинякова И. Б., Куренная Л. И.//Адсорбция и адсорбенты. 1972. Вып. 1. С. 83.
147. Никольский Б. П., Романков П. Г. Иониты в химической технологии. Л.: Химия, 1982. 416 с.
148. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплексы). М.: Химия, 1980. 336 с.
149. Leyden D. E., Luttrell G. H., Nonidez W. K., Werho D. B.//Anal. Chem. 1976. V. 48. P. 67.
150. Leyden D. E., Steele M. L., Jablonski B. B., Somoano R. B.//Anal. chim. acta. 1978. V. 100. P. 545.
151. Alimarin I. P., Fadeeva V. I., Kudryavtsev G. V. et al.//Talanta. 1987. V. 34. P. 103.
152. Northcott S. E., Leyden D. E.//Anal. chim. acta. 1981. V. 126. P. 117.
153. Grote M., Schwark A., Kettrup A.//Fr. Z. Anal. Chem. 1982. B. 313. S. 297.
154. Лоскутова И. М., Фадеева В. И., Тихомирова Т. И., Кудрявцев Г. В.//Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 471.
155. Тихомирова Т. И., Лоскутова И. М., Фадеева В. И. и др./Там же. 1984. Т. 39. С. 1630.
156. Фадеева В. И., Лоскутова И. М., Тихомирова Т. И. и др./Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. С. 194.
157. Змievская И. Р., Савичев А. Т., Фадеева В. И. и др./Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 1467.
158. А. с. 1122613 СССР//Опубл. в Б. И. 1984. № 41.
159. А. с. 1057060 СССР//Опубл. в Б. И. 1983. № 44.
160. Иванов В. М., Горбунова Г. Н., Кудрявцев Г. В. и др./Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 504.
161. Змievская И. Р., Кудрявцев Г. В., Тихомирова Т. И., Фадеева В. И.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 354.
162. Змievская И. Р., Савичев А. Т., Фадеева В. И. и др./XIII Всесоюз. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологиям платиновых металлов: Тез. докл. Свердловск. 1986. Т. II. С. 153.
163. Фадеева В. И., Тихомирова Т. И., Смирнова Н. С., Лоскутова И. М.//Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 1436.
164. Гончарик В. П., Тихонова Л. П., Кожара Л. И.//Там же. 1984. Т. 39. С. 1853.
165. Иванов В. М., Яцимирская Н. Т., Щадрина А. И.//Там же. 1985. Т. 40. С. 2226.
166. Нестеренко П. Н., Козырева Г. В., Иванов В. М. и др./I Всесоюз. совещ. по химии, технологиям и анализу золота и серебра: Тез. докл. Новосибирск, 1983. С. 107.
167. Тимербаев А. Р., Петрухин О. М., Золотов Ю. А.//Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 1160.
168. Steinbrech B.//J. Liquid Chromatogr. 1987. V. 10. P. 1.
169. Small H., Stevens T. S., Bauman W. C.//Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 1801.
170. Smith F., Chang R. C. The practice of ion chromatography. N. Y.: John Wiley, 1983. 218 р.
171. Фритц Д. С., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М.: Мир, 1984. 221 с.
172. Шпигун О. А., Золотов Ю. А.//Завод. лаб. 1982. Т. 48. С. 4.
173. Mullins F. G. P.//Analyst (London). 1987. V. 112. P. 665.
174. Reeve R. N.//J. Chromatogr. 1979. V. 177. P. 393.
175. Naish P. J.//Analyst (London). 1984. V. 109. P. 809.

176. Cochrane R. A., Hillman D. E.//J. Chromatogr. 1982. V. 241. P. 392.
177. Cortes H. J.//Ibid. 1982. V. 234. P. 517.
178. Buytenhuys F. A.//Ibid. 1981. V. 218. P. 57.
179. Luckas B.//Fr. Z. Ansl. Chem. 1985. B. 320. S. 519.
180. Rössner B., Schwedt G./Ibid. 1985. B. 320. S. 566.
181. Haddad P. R., Alexander P. W.//J. Chromatogr. 1985. V. 324. P. 319.
182. McCarthy J. P., Caruso J. A.//J. Chromatogr. Sci. 1983. V. 21. P. 389.
183. Yan Da-ren, Stumpf E., Schwedt G./Fr. Z. Anal. Chem. 1985. B. 322. S. 474.
184. Riley C. M., Sternson L. A., Repta A. J./J. Chromatogr. 1981. V. 217. P. 405.
185. Barkley D. J., Dahms T. E., Villeneuve K. N.//Ibid. 1987. V. 395. P. 631.
186. Toei J./J. High Resol. Chromatogr., Chromatogr. Commun. 1987. V. 10. P. 111.
187. Yan Da-ren, Schwedt G./Fr. Z. Anal. Chem. 1987. B. 327. S. 503.
188. Yan Da-ren, Schwedt G./Ibid. 1985. B. 320. S. 325.
189. Cassidy R. M., Elchuk S./J. Chromatogr. Sci. 1980. V. 18. P. 217.
190. Elchuk S., Cassidy R. M./Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 1434.
191. Mazzucotelli A., Dadone A., Frache R., Baffi F./J. Chromatogr. 1985. V. 349. P. 137.
192. Matsuchita S./Ibid. 1984. V. 312. P. 327.
193. Lauth M., Gramain P./Ibid. 1987. V. 395. P. 153.
194. Chmielowiec J., Simon W./Chromatographia. 1978. V. 11. P. 99.
195. Faltynski K. H., Jezorek J. R./Ibid. 1986. V. 22. P. 5.
196. Risner C. H., Jezorek J. R./Anal. chim. acta. 1986. V. 186. P. 233.
197. Knox J. H., Pryde A./J. Chromatogr. 1975. V. 112. P. 171.
198. Knox J. H., Vasvari G./J. Chromatogr. Sci. 1974. V. 17. P. 449.
199. Twitchett P. J., Godwin A. E. P., Moffat A. C./Ibid. 1976. V. 120. P. 360.
200. Eriksson B.-M., Persson B.-A./J. Chromatogr. 1982. V. 228. P. 143.
201. Eriksson B.-M., Gustafsson S., Persson B.-A./Ibid. 1983. V. 278. P. 255.
202. Thomas H., Stammel W., Brossi A./J. Chromatogr. Sci. 1983. V. 21. P. 481.
203. Kemper K., Hagemeier E., Boos K. S. et al./Chromatographia. 1984. V. 19. P. 288.
204. Himura A., Nakamura H., Tamura Z./J. Chromatogr. 1983. V. 264. P. 423.
205. Knox J. H., Jurand J./Ibid. 1973. V. 82. P. 398.
206. Kreuzig F., Frank J./Ibid. 1981. V. 218. P. 615.
207. Williams A. P./Ibid. 1986. V. 373. P. 175.
208. Bowman R. S./Ibid. 1984. V. 285. P. 467.
209. Harrison K., Beckman N. C., Yates T., Carr C. D./Int. Lab. 1986. P. 90.
210. Peters G. J., Laurensse E., Leyva A., Finedo H. M./Anal. Biochem. 1987. V. 161. P. 32.
211. Bag S. P./Talanta. 1985. V. 32. P. 779.
212. Larson J. R./J. Chromatogr. 1986. V. 356. P. 379.
213. Liao J. C., Vogt C. R./J. Chromatogr. Sci. 1979. V. 17. P. 237.
214. Keintz Ch. E., Verweij A., Boter H. L./J. Chromatogr. 1983. V. 282. P. 643.
215. Patton E. V., Wonnacott D. M./Ibid. 1987. V. 389. P. 115.
216. Guise G. B., Smith G. C./Ibid. 1982. V. 235. P. 365.
217. Gooding K. M./Biochromatography. 1986. V. 1. P. 34.
218. Low G. K. C./High Perform. Liq. Chromatogr. V. 1. P. 34.
219. Johnson R. D./Dev. Ind. Microbiol. 1987. V. 27. P. 77.
220. Marsaroff I., Regnier F. E./J. Liq. Chromatogr. 1986. V. 9. P. 2563.
221. Colpan M., Riesner D./J. Chromatogr. 1984. V. 296. P. 339.
222. Vanecsek G., Regnier F. E./Anal. Biochem. 1980. V. 109. P. 345.
223. Борисова В. Н., Мчедлишивили Б. В., Нахапетян Л. А. Синтетические макропористые кремнеземные сорбенты в хроматографии биополимеров. М.: ОНТИТЭИ, Микробиопром, 1979. 58 с.
224. Ueda T., Ishida Y./J. Chromatogr. 1987. V. 386. P. 273.
225. Ястребов С. И., Попов С. Г./Биоогр. химия. 1986. Т. 12. С. 661.
226. Kopacieczewicz W., Regnier F. E./Anal. Biochem. 1983. V. 133. P. 251.
227. Kopacieczewicz W., Regnier F. E./Ibid. 1982. V. 126. P. 8.
228. Wagner G., Regnier F. E./Ibid. 1982. V. 126. P. 37.
229. Gooding K. M., Schmuck M. N./J. Chromatogr. 1984. V. 296. P. 321.
230. Stout R. W., Sivakoff S. I., Ricker R. D., Snyder L. R./Ibid. 1986. V. 353. P. 439.
231. Eltekov Yu. A., Kiselev A. V., Khokhlova T. D., Nikitin Yu. S./Chromatographia. 1973. V. 6. P. 187.
232. Engelhardt H., Mathes D./Ibid. 1981. V. 14. P. 325.
233. Frolik C. A., Dart L. L., Sporn H. B./Anal. Biochem. 1982. V. 125. P. 209.
234. Huang J.-X., Horwath C./J. Chromatogr. 1987. V. 406. P. 285.
235. Kopacieczewicz W., Rounds M. A., Fausnaugh J., Regnier F. E./Ibid. 1983. V. 266. P. 3.
236. Parente E. S., Wetlaufer D. B./Ibid. 1986. V. 355. P. 29.
237. Gooding K. M., Schmuck M. N./Ibid. 1983. V. 266. P. 633.
238. Burnette B., McFarland C. R., Batra P./Ibid. 1983. V. 277. P. 137.
239. Yuki H., Yajima T., Kawasaki H., Yamaji A./Anal. Biochem. 1979. V. 97. P. 203.
240. Lawson T. G., Regnier F. E., Weith H. L./Ibid. 1983. V. 133. P. 85.
241. Newton C. R., Greene A. R., Heathcliffe C. R. et al./Ibid. 1983. V. 129. P. 22.
242. Hagemeier E., Bornemann S., et al./J. Chromatogr. 1982. V. 237. P. 174.
243. Kremmer T., Boldizar M., Holszinger L./Ibid. 1987. V. 415. P. 53.
244. Alonso J., Nogues M. V. et al./J. Liquid Chromatogr. 1985. V. 8. P. 299.
245. Kato Y., Komiya K., Hishimoto T./J. Chromatogr. 1982. V. 246. P. 13.
246. Hecker R., Colpan M., Riesner D./Ibid. 1985. V. 326. P. 251.
247. Ratko T. A., Pezzuto J. M./Ibid. 1985. V. 324. P. 484.

248. *Sullivan R. C., Shing Y. N., D'Amore P. A., Klagsbrun M.*//*Ibid.* 1983. V. 266. P. 301.
249. *Vander Eijnden-Van Raaij A. J. M., Koornneef I., Van Oostwaard T. M. J. et al.*//*Anal. Biochem.* 1987. V. 163. P. 263.
250. *Josic D., Hofmann W., Reutter W.*//*J. Chromatogr.* 1986. V. 371. P. 43.
251. *Schmuck M. N., Gooding D. L., Gooding K. M.*//*Ibid.* 1986. V. 359. P. 323.
252. *Wolfe R. A., Casey J., Familietti P. C., Stein S.*//*Ibid.* 1984. V. 296. P. 277.
253. *Sluyterman L. A., Elgersma O.*//*Ibid.* 1978. V. 150. P. 17.
254. Полянский Н. Г./*Катализ ионитами.* М.: Химия, 1973. 214 с.
255. А. с. 1142465 СССР//Опубл. в Б. И. 1985. № 8.
256. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Бернадюк С. З./*Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.* 1983. Т. 28. С. 712.
257. Бернадюк С. З., Гашеева Н. А., Лисичкин Г. В. и др./*Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1986. Т. 27. С. 407.
258. Кротов В. В., Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В./*Журн. общ. химии.* 1986. Т. 56. С. 2460.
259. Кротов В. В., Староверов С. М., Нестеренко П. Н., Лисичкин Г. В./*Там же.* 1987. Т. 57. С. 1187.
260. Bram G., Decodts G./*Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. P. 5011.
261. Tundo P., Venturello P./*J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 856.

Московский государственный
университет