

УДК 543.544

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛ–ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С ПРИВИТЫМ ГИДРОФИЛИЗОВАННЫМ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ ДЛЯ ИОННОЙ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2023 г. А. В. Горбовская^а, Е. К. Попкова^а, А. С. Ужель^{а, *}, О. А. Шпигун^а, А. В. Затираха^{а, 1}

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

*e-mail: anna_uzhel@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

С целью расширения области применения анионообменников на основе сополимера стирола и дивинилбензола с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глицидолом, осуществлено варьирование условий их синтеза: количества добавленного глицидола, температуры и продолжительности синтеза. Исследовано влияние данных факторов на емкость, селективность и эффективность сорбентов в режиме ионной хроматографии с подавлением, кроме того, неподвижные фазы изучены в режиме гидрофильной хроматографии с помощью теста Танака. Показано, что исследуемые условия синтеза позволяют управлять емкостью и селективностью анионообменников, при этом их гидрофильность меняется незначительно. Впервые изучено поведение оксоанионов на ковалентно привитых сорбентах в режиме ионной хроматографии, а также продемонстрирована применимость фаз с кватернизованным полиэтиленимином в режиме гидрофильной хроматографии для разделения сахаров, аминокислот, водорастворимых витаминов, нуклеозидов и азотистых оснований.

Ключевые слова: ионная хроматография, сорбенты с привитым полимером, гидрофилизация, глицидол, гидрофильная хроматография.

DOI: 10.31857/S0044450223060063, **EDN:** DWPMRLR

Неподвижные фазы для ионной хроматографии (ИХ) получили значительное развитие за последние 20 лет как в виде коммерческих продуктов [1–4], так и в виде научных разработок [2, 5]. Интерес к получению новых сорбентов для ИХ связан с простотой и относительной доступностью метода, а также с его высокой чувствительностью в сочетании с кондуктометрическим детектированием и подавлением фоновой электропроводности. Подавляющее большинство современных анионообменников получают на основе полимерных матриц с высокой степенью сшивки, например, на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (ПС–ДВБ), что связано с их высокой механической и химической стабильностью, а также возможностью их использования с чистыми органическими растворителями [1].

Современные анионообменники наряду с совместимостью с сильнощелочными элюентами должны также демонстрировать высокие значения эффективности, чего можно достичь за счет

формирования тонких ионообменных слоев, обеспечивающих быстрый массоперенос. Способ закрепления функциональных слоев может быть электростатическим и ковалентным. Для сорбентов с ковалентным закреплением ионообменных слоев зачастую характерны невысокие эффективности, что связано с недостаточным экранированием поверхности полимерной гидрофобной матрицы. В результате удерживание поляризуемых и слабо гидратированных анионов, таких как бромид, нитрат, иодид, роданид, перхлорат и др., определяется не только ионным обменом, но и адсорбционными и π – π взаимодействиями с поверхностью ароматического субстрата. Модифицирование полимерных матриц сложно ограничить лишь поверхностью – функциональные группы могут образовываться в порах частиц. В результате некоторые ионообменные центры, находящиеся внутри частицы в области, сшитой в значительной степени, будут слабо гидратированы. Это также снижает эффективность ковалентно привитых фаз и приводит к повышению асимметрии пиков. Сорбенты с электростатическим закреплением ионообменных слоев на поверхно-

¹ Организация указана на момент выполнения работы.

сти сульфированной матрицы зачастую значительно более эффективны, поскольку анионы электростатически отталкиваются от отрицательно заряженной поверхности частиц, а массоперенос происходит в тонком ионообменном слое. Однако с точки зрения селективности такие фазы проигрывают некоторым гиперразветвленным ковалентно привитым сорбентам, например, по селективности по отношению к органическим кислотам [6, 7].

В связи с этим представляет интерес разработка ковалентно привитых фаз с альтернативной селективностью и высокой эффективностью. В последнее десятилетие предложено много способов повышения эффективности таких анионообменников. К ним можно отнести повышение гидрофильности единичных ионообменных центров [8–10], пространственное удаление функциональных групп от поверхности матрицы с помощью гидрофильных спейсеров [11, 12] или экранирование поверхности гидрофобной матрицы с помощью создания разветвлённых слоев [10, 13]. Наиболее успешным способом улучшения хроматографических свойств ковалентно привитых анионообменников является сочетание перечисленных выше подходов. Например, возможно ковалентное закрепление на модифицированной полимерной матрице гиперразветвленных слоев, полученных с использованием гидрофильных диэпоксидов и первичных аминов [14, 15], или полиэлектролитных цепочек из гидрофильных диэпоксидов и вторичных аминов, формируемых *in situ* [16]. Также дополнительное экранирование можно обеспечить за счет покрытия ароматической матрицы слоем разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) [17, 18]. Для создания гидрофильного ионообменного слоя в работе [17] проводили алкилирование аминогрупп полиаминов с помощью глицидола, служащего кватернизирующим и гидрофилизующим агентом. Такой анионообменник продемонстрировал сравнительно высокую гидрофильность, подходил для одновременного определения слабо- и сильноудерживаемых аналитов и в градиентном режиме обеспечивал разделение 16 анионов. Преимуществом предложенного подхода является простота получения анионообменников в три стадии из аминированной матрицы. Кроме того, известна [19, 20] способность глицидола к полимеризации. За счет выбора условий реакции алкилирования можно варьировать соотношение между количествами глицидола, участвующими в процессах кватернизации и полимеризации. Полимеризацию глицидола ранее осуществляли на поверхности силикагеля [21, 22] и сополимера глицидилметакрилата и дивинилбензола [23] для создания неподвижных фаз, подходящих для работы в режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ). При этом модифицирование глицидолом гидроксильной группы, находя-

щейся в β -положении к четвертичному атому азота, позволяет изменить селективность получаемой неподвижной фазы, степень гидрофилизации и экранирования матрицы путем варьирования количества циклов взаимодействия с глицидолом и условий синтеза [24].

Стоит отметить, что в связи с повышенной степенью гидрофилизации современных анионообменников, а также с устойчивостью их основы к органическим растворителям, они могут выступать в роли многофункциональных фаз. Например, гиперразветвленный сорбент на основе аминированного ПС-ДВБ подходил не только для определения анионов, но и для разделения широкого круга аналитов в режимах ГИХ и обращенно-фазовой ВЭЖХ [25]. Тем не менее данная фаза обладала низкой селективностью и характеризовалась недостаточно экспрессным разделением некоторых соединений, например, аминокислот и водорастворимых витаминов. Создание функционального слоя другого строения, закрепленного на поверхности аналогичного субстрата, позволит получить неподвижные фазы с альтернативной селективностью.

Цель данной работы – получение неподвижных фаз на основе аминированного ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, для ИХ и ГИХ, а также исследование влияния на емкость, селективность и эффективность сорбентов условий синтеза – количества добавленного глицидола, температуры и продолжительности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы. В качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали ПС-ДВБ, идентичный описанному в работах [25–29], со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен 5.5 ± 0.5 мкм, площадью поверхности $650 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 4 нм.

Для синтезов использовали следующие реактивы и растворители: гидрохлорид метиламина (99.9%) (“Sigma-Aldrich”, США), соляную кислоту х. ч. (Химмед, Россия), гидроксид натрия х. ч. (Химмед, Россия), глицидол (>96.0%, Sigma-Aldrich, США), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (>96.0%, Sigma-Aldrich, США), полиэтиленимин ($M \sim 800$) (Sigma-Aldrich, США).

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

Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе Dionex ICS-3000 (ThermoFisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором, ге-

Таблица 1. Обозначения и условия синтеза для полученных сорбентов

Сорбент	Количество глицидола, моль	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, ч
BPEI-GI ×1	0.02	60	3
BPEI-GI ×3*	0.06	60	3
BPEI-GI ×10	0.20	60	3
BPEI-GI 60°C*	0.06	60	3
BPEI-GI 70°C**	0.06	70	3
BPEI-GI 80°C	0.06	80	3
BPEI-GI 3 ч**	0.06	70	3
BPEI-GI 10 ч	0.06	70	10
BPEI-GI 24 ч	0.06	70	24

*, ** Фазы, использованные сразу в двух экспериментах, и представляющие собой одинаковые анионообменники.

нератором элюента и электромембранным подавителем фонового сигнала; на жидкостном хроматографе 850 Professional IC (Metrohm, Швейцария), укомплектованном изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и системой химического подавления фонового сигнала; на жидкостном хроматографе Dionex Ultimate 3000 (ThermoFisher Scientific, США), состоящем из двухканального насоса высокого давления, автоматической системы ввода пробы, термостата для колонок и детектора на диодной матрице; на жидкостном хроматографе Vanquish Flex с флуоресцентным и диодно-матричным детекторами. Объем дозирующей петли составлял 25 мкл.

Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения Chromeleon 6.8, Chromeleon 7.3 (ThermoFisher Scientific, США), MagIC Net 3.0 (Metrohm, Швейцария).

В процессе синтезов использовали следующее оборудование: термостат (Mettler, Германия), вакуумный насос серии Laboport (KNF Neuberger, Германия), ультразвуковую ванну Сапфир 6580 (Сапфир, Россия), механическую мешалку Eurostar (IKA-Werke, Германия).

В работе использовали стальные колонки размером 100 × 4 мм. Для получения суспензии сорбента использовали деионизованную воду (20 мл на 1 г сорбента), а для упаковки колонок — 15 мМ раствор Na₂CO₃. Введение суспензии в хроматографическую колонку, упаковку и уплотнение частиц сорбента осуществляли при давлении 400 бар при помощи насоса Knauer K-1900 (Knauer, Германия). Колонки тестировали при 25°C в режиме ИХ и при 30°C в режиме ГИХ.

Синтез сорбентов. ПС-ДВБ аминировали способом, аналогичным описанному в работе [9]. Полиэтиленмин прививали в тех же условиях, что и в работе [17], и получали продукт BPEI.

В качестве исходных условий кватернизации аминогрупп ПЭИ глицидолом для получения сорбента-прототипа BPEI-GI ×1 выбрали условия, предложенные в работе [17], — температуру 60°C, количество глицидола 0.02 моль на 1 г матрицы, продолжительность синтеза 3 ч. Для исследования влияния количества глицидола также синтезировали анионообменники с трехкратным (BPEI-GI ×3) и десятикратным (BPEI-GI ×10) количеством глицидола по сравнению с исходной методикой. Для выбора оптимальной температуры проводили синтезы при 60, 70 и 80°C. При изучении влияния продолжительности синтеза обработку глицидолом проводили в течение 3, 10 и 24 ч. Названия анионообменников даны в соответствии с условиями синтеза в табл. 1.

Тест Танака. Для оценки свойств сорбентов в режиме ГИХ для всех фаз проводили тест Танака (табл. 2), изначально разработанный для гидрофильных неподвижных фаз на основе силикагеля с использованием толуола в качестве маркера мертвого времени [30]. Из-за наличия гидрофобных взаимодействий аналитов с ароматической основой вместо толуола использовали в качестве маркера *t*₀ воду [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время актуальным направлением является разработка многофункциональных сорбентов, применимых как в режиме ИХ, так и в ГИХ [25, 31]. Поскольку гидрофобные сорбенты на основе ПС-ДВБ не позволяют удерживать сильнополярные соединения, необходимо повышение их степени гидрофилизации. Это позволит улучшить хроматографические характеристики слабогидратированных гидрофобных анионов, а также за счет экранирования ароматической матрицы высокогидрофильными функциональными слоями такие сорбенты можно будет использо-

Таблица 2. Величины коэффициентов селективности теста Танака (элюент: CH_3CN —20 мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4.7 (90 : 10, по объему), скорость потока 0.5 мл/мин, УФ-детектирование при 254 нм)

Сорбент	$k(U)$	$\alpha(\text{OH})$	$\alpha(\text{CH}_2)$	$\alpha(\text{V/A})$	$\alpha(\text{CX})$	$\alpha(\text{AX})$	$\alpha(\text{Tb/Tr})$
Влияние количества глицидола							
BPEI-G1 $\times 1$	1.10	2.09	1.31	1.46	0	68.3	0.26
BPEI-G1 $\times 3$	1.32	1.93	1.30	1.41	0	59.1	0.31
BPEI-G1 $\times 10$	1.56	1.98	1.31	1.37	0	61.7	0.38
Влияние температуры синтеза							
BPEI-G1 60°C	1.32	1.93	1.30	1.41	0	59.1	0.31
BPEI-G1 70°C	1.46	1.92	1.32	1.39	0	56.7	0.34
BPEI-G1 80°C	1.38	1.86	1.31	1.39	0	52.3	0.37
Влияние продолжительности синтеза							
BPEI-G1 3 ч	1.46	1.92	1.32	1.39	0	56.7	0.34
BPEI-G1 10 ч	1.57	1.91	1.34	1.38	0	60.9	0.33
BPEI-G1 24 ч	1.38	1.86	1.29	1.38	0	56.6	0.43

вать в режиме ГИХ. Ранее показано [17], что экранирование матрицы ПЭИ с его последующей кватернизацией глицидолом позволяет получить достаточно гидрофильный анионообменник, подходящий для разделения сильноудерживаемых анионов. Однако на данном сорбенте исследовано удержание узкого круга анионов, а возможность разделения полярных аналитов не оценивали. В связи с гидрофобной природой матрицы особый интерес представляет выявить, является ли данный функциональный слой достаточно гидрофильным для использования фаз в режиме ГИХ. Также стоит отметить, что в литературе не представлена количественная оценка гидрофильности фаз данного типа.

Влияние условий синтеза на гидрофильность, анионообменную емкость и эффективность сорбентов. Чаше всего гидрофильность анионообменников оценивают путем измерения удерживания ряда гомологов с линейной алкильной цепью, например карбоновых или алкансульфоновых кислот [26, 27, 32, 33]. Однако таким способом охарактеризованы в основном коммерческие сорбенты, структура которых защищена патентами и остается неизвестной. В то же время результаты разделения смеси пяти стандартных неорганических анионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат) приводятся в большинстве работ, посвященных разработке новых сорбентов для ИХ. В связи с этим в данной работе для оценки гидрофильности анионообменников предложено использовать ряд селективностей. По снижению $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ можно судить о повышении степени гидрофиллизации и уменьшении влияния неанионообменных взаимодействий соответственно [14, 34, 35]. Также на увеличение

гидрофильности и снижение степени сшивки функционального слоя указывает уменьшение $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$ [36]. Снижение $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ свидетельствует о повышении степени экранирования ароматической матрицы [14, 24, 34].

В качестве подвижной фазы в режиме ИХ с давлением при исследовании удерживания стандартных анионов и оксогоалогенидов использовали 8 мМ раствор КОН. Для большинства полученных в работе анионообменников значения селективностей, характеризующие гидрофильность сорбентов и степень экранирования матрицы, изменяются незначительно (табл. 3). Такое изменение находится в пределах погрешности и указывает на близкую гидрофильность данных неподвижных фаз. Наибольшей гидрофильностью обладал сорбент, полученный при 80°C: по сравнению с фазой BPEI-G1 60°C значения $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$ уменьшились на 11, 11 и 9%. Следовательно, для значительного повышения гидрофильности сорбентов, модифицированных ПЭИ, изменения количества глицидола, времени и температуры синтеза недостаточно. Стоит отметить, что среди исследуемых факторов температура оказывает наибольшее влияние на степень гидрофиллизации и экранирования ароматической матрицы при разделении анионов.

В режиме ГИХ гидрофильность фаз принято оценивать с помощью теста Танака по фактору удерживания уридина $k(U)$. Изменение всех условий синтеза привело к возрастанию данного параметра по сравнению с сорбентом-прототипом BPEI-G1 $\times 1$ (табл. 2), при этом наибольшие

Таблица 3. Факторы удерживания хлорида и коэффициенты селективности по парам, отражающим степень гидрофиллизации функционального слоя в режиме ионной хроматографии (элюент: 8 мМ раствор КОН)

Сорбент	$k'(\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$
Влияние количества глицидола						
BPEI-GI $\times 1$	0.6	3.38	1.33	1.42	4.56	1.35
BPEI-GI $\times 3$	1.3	3.25	1.29	1.34	4.21	1.29
BPEI-GI $\times 10$	2.4	3.38	1.25	1.30	4.27	1.26
Влияние температуры синтеза						
BPEI-GI 60°C	1.3	3.25	1.29	1.34	4.21	1.29
BPEI-GI 70°C	2.0	3.31	1.25	1.32	4.14	1.25
BPEI-GI 80°C	2.3	3.16	1.15	1.27	3.73	1.18
Влияние продолжительности синтеза						
BPEI-GI 3 ч	2.0	3.31	1.25	1.32	4.14	1.25
BPEI-GI 10 ч	3.6	3.13	1.19	1.27	3.78	1.21
BPEI-GI 24 ч	2.7	3.24	1.18	1.26	3.85	1.19

значения $k(U)$ наблюдались для фаз BPEI-GI $\times 10$, BPEI-GI 70°C и BPEI-GI 10 ч. При алкилировании аминогрупп ПЭИ глицидолом помимо кватернизации третичных атомов азота также возрастает степень замещения остальных атомов азота, присутствующих в структуре ПЭИ. Предположительно, наибольшие значения $k(U)$ для указанных фаз связаны с увеличением степени замещения аминогрупп ПЭИ в данных условиях. В результате такие аминогруппы в условиях теста Танака могут протонироваться, за счет чего возрастает гидрофильность фаз и увеличивается удерживание уридина. При дальнейшем увеличении температуры и продолжительности синтеза может возрасти скорость элиминирования по Гофману – отщепление аминогруппы при наличии водорода в β -положении, а также повышается степень полимеризация глицидола, что приводит к снижению числа более замещенных аминогрупп. Увеличение гидрофильности сорбента при повышении степени замещения аминогрупп уже отмечалось для цвиттер-ионных фаз [37]. По сравнению с фазой с привитым гиперразветвленным слоем на основе такой же аминированной матрицы, описанной в работе [25] и характеризующейся $k(U) = 7.20$, все полученные фазы обладали меньшей гидрофильностью в режиме ГИХ. Стоит отметить, что различия в гидрофильности полученных сорбентов с привитым ПЭИ не являлись существенными для значительных изменений в селективности по полярным анализам.

Емкость сорбентов оценивали по фактору удерживания хлорида ($k'(\text{Cl}^-)$), поведение которого определяется только ионнообменными взаимодействиями. Влиянием элюирующей силы гидроксид-иона на данный параметр можно пре-

небречь, поскольку все полученные в работе сорбенты демонстрировали близкую гидрофильность. С увеличением количества глицидола и температуры синтеза наблюдали рост ионообменной емкости сорбентов (табл. 3). При повышении продолжительности синтеза с 3 до 10 ч $k'(\text{Cl}^-)$ сначала возрастал, а затем снижался для сорбента, синтезированного в течение 24 ч, что может быть связано с протеканием реакции элиминирования по Гофману. Рост ионообменной емкости при практически неизменной гидрофильности свидетельствует о том, что при данных условиях доминирующим процессом является кватернизация аминогрупп ПЭИ глицидолом. При этом увеличение $k'(\text{Cl}^-)$, непропорциональное изменению количества глицидола, может быть связано с расходом части оксирана на полимеризацию, в том числе на гомополимеризацию в растворе.

Для исключения влияния качества упаковки колонок введено нормирование эффективности неорганических анионов на эффективность по хлориду. Варьирование условий синтеза приводит к незначительным изменениям относительных эффективностей поляризуемых и сильнополяризуемых анионов (табл. 4), что еще раз подтверждает близкую гидрофильность полученных сорбентов. Наиболее любопытным оказался анионообменник BPEI-GI $\times 10$, для которого наблюдали значительное улучшение симметрии пика хлората при низких абсолютных эффективностях аналитов в режиме ИХ и ГИХ, которые не удалось значительно изменить при повторном синтезе и упаковке данного сорбента. При повышенной ионообменной емкости фазы BPEI-GI $\times 10$ наблюдаемый эффект может быть объяснен увели-

Таблица 4. Изменение эффективности анионообменников относительно хлорида ($N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$) и коэффициенты асимметрии пиков (приведены в скобках) (элюент: 8 мМ раствор КОН для Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- и 30 мМ раствор КОН для сильнополяризуемых анионов)

Сорбент	N(Cl ⁻), тт/м	Анион					
		Br ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₃ ⁻	I ⁻	SCN ⁻	ClO ₄ ⁻
Влияние количества глицидола							
BPEI-GI ×1	25 500	0.8	0.8	0.3	0.2	0.1	0.1
		(1.1)	(1.3)	(2.0)	(1.8)	(1.9)	(2.3)
BPEI-GI ×3	31 000	0.9	0.8	0.3	0.3	0.2	0.2
		(1.1)	(1.2)	(1.8)	(1.9)	(1.9)	(2.1)
BPEI-GI ×10	19 000	0.8	0.5	0.4	—	—	—
		(0.8)	(1.0)	(1.3)	—	—	—
Влияние температуры синтеза							
BPEI-GI 60°C	31 000	0.9	0.8	0.3	0.3	0.2	0.2
		(1.1)	(1.2)	(1.8)	(1.9)	(1.9)	(2.1)
BPEI-GI 70°C	29 000	0.9	0.7	0.3	0.2	0.2	0.1
		(1.2)	(1.2)	(1.8)	(1.8)	(3.1)	(2.4)
BPEI-GI 80°C	36 000	0.9	0.9	0.5	0.3	0.2	0.1
		(0.8)	(1.1)	(1.6)	(1.3)	(1.9)	(2.1)
Влияние продолжительности синтеза							
BPEI-GI 3 ч	29 000	0.9	0.7	0.3	0.2	0.2	0.1
		(1.2)	(1.2)	(1.8)	(1.8)	(3.1)	(2.4)
BPEI-GI 10 ч	34 500	0.8	0.7	0.3	0.3	0.2	0.1
		(1.0)	(1.0)	(1.7)	(1.4)	(2.0)	(2.4)
BPEI-GI 24 ч	39 000	0.8	0.7	0.5	0.2	0.2	0.1
		(0.9)	(1.0)	(1.7)	(1.4)	(2.0)	(1.7)

чением толщины функционального слоя, что отражается в затруднении массопереноса аналитов.

В целом варьирование условий синтеза оказало наибольшее влияние на ионообменную емкость — увеличение количества глицидола, температуры синтеза и его продолжительности до 10 ч позволило значительно ее повысить. Увеличение температуры синтеза до 80°C позволило повысить гидрофильность и степень экранирования анионообменников в большей степени, чем при увеличении количества глицидола и продолжительности синтеза, что согласуется с данными работы [24]. По эффективности в режиме ИХ и ГИХ наиболее сильно отличается сорбент с десятикратным количеством глицидола, при этом он характеризуется сильным размытием пиков. Таким образом, с точки зрения баланса ионообменной емкости, гидрофильности и эффективно-

сти в качестве оптимальных выбраны следующие условия: трехкратное количество глицидола по сравнению с исходной методикой, температура синтеза 80°C, продолжительность — 10 ч. Тем не менее при варьировании данных параметров преобладающим процессом оставалась кватернизация, а для дополнительного повышения гидрофильности необходимо доминирование процесса полимеризации глицидола. Известно, что глицидол полимеризуется в щелочной среде, поэтому логичным продолжением данной работы в будущем является формирование гидрофильного слоя при повышенном pH реакционной среды.

Селективность неподвижных фаз в режиме ионной хроматографии. На полученных фазах исследовано поведение стандартных неорганических анионов и оксогалогенидов. Изменение условий синтеза по сравнению с сорбентом-прототипом

приводит к росту селективности пары $\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$, в результате все полученные фазы, кроме $\text{BPEI-GI} \times 1$ и $\text{BPEI-GI} \times 3$, обеспечивают их неполное разделение (рис. 1). Для фаз $\text{BPEI-GI} 10 \text{ ч}$ и $\text{BPEI-GI} 24 \text{ ч}$ разрешение пары $\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$ достигало 1.3. Также варьирование условий синтеза позволило разделить до базовой линии $\text{NO}_2^-/\text{BrO}_3^-$, что также не удавалось на фазах $\text{BPEI-GI} \times 1$ и $\text{BPEI-GI} \times 3$.

На синтезированных фазах изучали удерживание одно- и двухосновных органических кислот и впервые оксоанионов (рис. 2). Увеличение количества глицидола оказало незначительное влияние на удерживание одноосновных органических кислот, при этом изменение селективностей относительно фторида в основном находится в пределах допустимого отклонения. Для большинства исследуемых двухосновных органических кислот в аналогичном случае наблюдали снижение относительного удерживания (рис. 2б). Так, на сорбенте $\text{BPEI-GI} \times 10$ впервые для ковалентно привитых фаз на основе аминированного ПС-ДВБ удалось элюировать малат, тартрат и сукцинат до сульфата. Значительное уменьшение удерживания почти всех двухосновных органических кислот может быть связано с увеличением объема ионообменных центров, в результате чего объемные анионы, в особенности наиболее гидрофобных и больших органических кислот, удерживаются слабее на сорбентах с такими функциональными группами. При исследовании удерживания оксоанионов (рис. 2в) оказалось, что относительное удерживание селената, селенита и сульфита с увеличением количества глицидола практически не меняется, в то же время наблюдалось увеличение удерживания вольфрамата, тиосульфата, хромата и молибдата. Значительного влияния температуры и продолжительности синтеза на удерживание органических кислот и оксоанионов не выявлено, что, вероятно, свидетельствует о близких структурах их функциональных слоев.

Таким образом, выявлены тенденции в изменении селективности полученных фаз по неорганическим анионам, оксогологенидам и органическим кислотам. Расширена область потенциального применения сорбентов с гидрофилизованным ПЭИ. В частности, впервые изучено поведение оксоанионов на ковалентно привитых сорбентах, а также получен анионообменник, позволяющий элюировать ряд двухосновных органических кислот до сульфата.

Селективность неподвижных фаз в режиме гидрофильной хроматографии. Как отмечено выше, для всех фаз проводили тест Танака в режиме ГИХ. Любые изменения условий синтеза по сравнению с фазой-прототипом $\text{BPEI-GI} \times 1$ приводили к снижению гидроксильной селективности

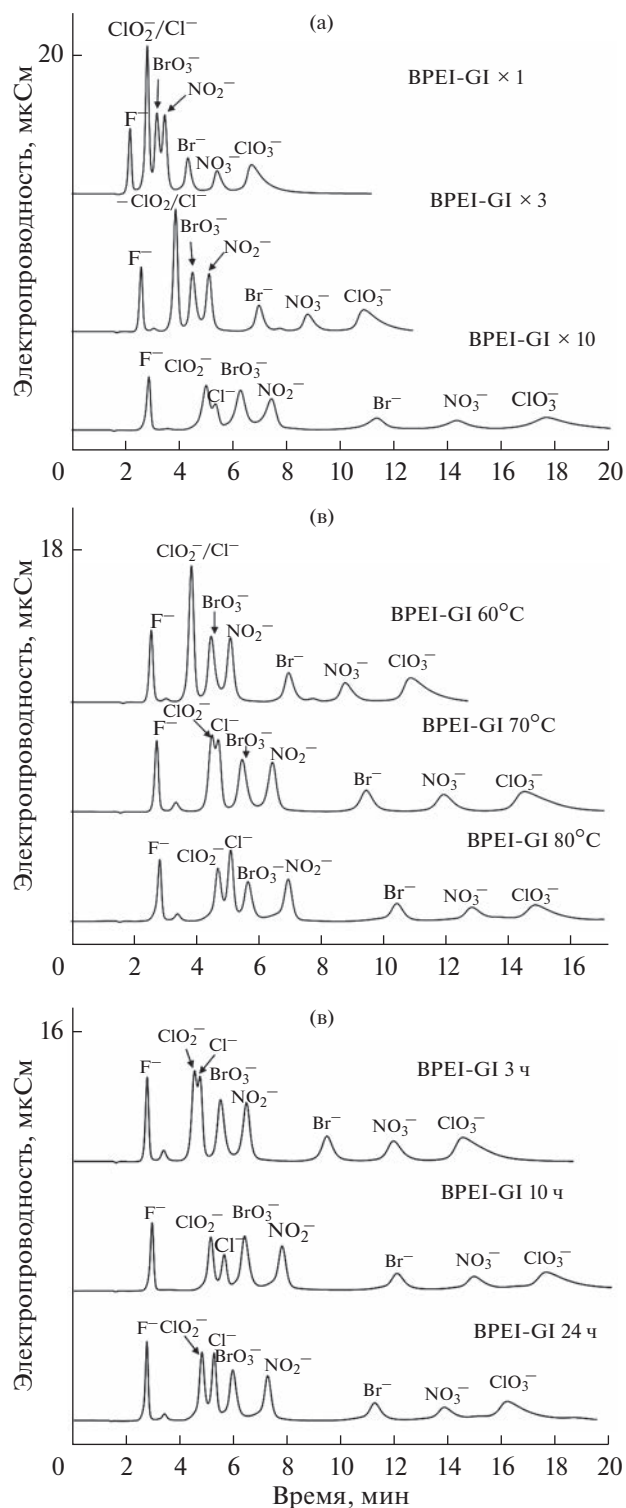


Рис. 1. Хроматограммы смеси стандартных неорганических анионов и оксогологенидов на фазах, полученных при варьировании: (а) — количества глицидола, (б) — температуры синтеза, (в) — продолжительности синтеза. Элюент: 8 мМ раствор КОН. Скорость потока: 1 мл/мин.

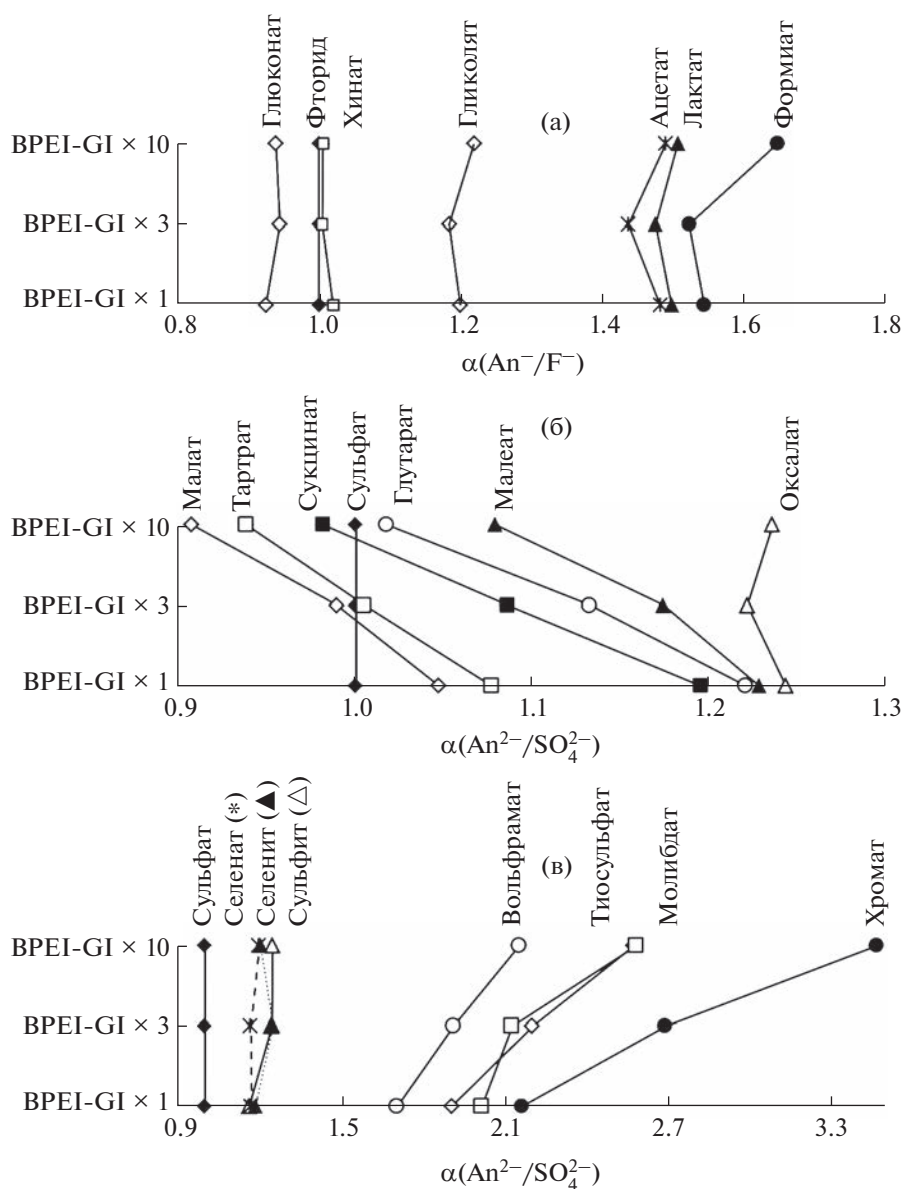


Рис. 2. Селективность по отношению к анионам одно- (а) и двухосновных (б) органических кислот и оксоанионам (в). Элюент: (а): 2 мМ раствор КОН; (б): 8 мМ раствор КОН; (в): BPEI-GI × 1 – 4 мМ раствор КОН, BPEI-GI × 3 – 8 мМ раствор КОН, BPEI-GI × 10 – 10 мМ раствор КОН.

($\alpha(\text{OH})$) (табл. 2). Вероятно, это связано с кватернизацией, увеличением степени замещения аминогрупп ПЭИ и снижением их стерической доступности, в результате чего образуется меньшее число водородных связей между ними и содержащими гидроксильные группы аналитами. При этом фазы, полученные в данной работе, по сравнению с гиперразветвленным сорбентом [25] характеризовались более высокими значениями $\alpha(\text{OH})$. Изменение условий синтеза слабо влияет на метиленовую селективность и селективность по стереоизомерам. Полученные положительно заряженные фазы ожидаемо характеризуются отсут-

ствием катионообменной селективности $\alpha(\text{CX})$. Анионообменную селективность $\alpha(\text{AX})$ обычно оценивают по фактору удерживания гидрофобного аниона *n*-толуолсульфоната. При этом на фазах на основе ароматических матриц его удерживание может определяться не только анионообменными, но и гидрофобными взаимодействиями. Выше показано, что увеличение количества добавленного глицидола, температуры и продолжительности синтеза приводит к росту анионообменной емкости по сравнению с сорбентом BPEI-GI × 1. Тем не менее для всех фаз $\alpha(\text{AX})$ снижается, что говорит об уменьшении удержива-

ния *n*-толуолсульфоната из-за снижения неинообменных взаимодействий с матрицей и о необходимости использования другого маркера в тесте Танака для фаз на основе ПС–ДВБ. Величины $\alpha(Tb/Tr)$ для всех изучаемых фаз меньше единицы, что подтверждает основную природу полученных сорбентов.

Из-за незначительного различия в гидрофильности полученные сорбенты демонстрировали

близкую селективность по отношению к исследуемым классам полярных аналитов. В связи с этим для демонстрации возможности разделения сахаров, аминокислот, водорастворимых витаминов, азотистых оснований и нуклеозидов выбрали фазу ВРЕI-GI $\times 3$ с промежуточным значением $k(U)$. Ниже приведены эффективность (N , тт/м) и асимметрия пиков (As) для колонки ВРЕI-GI $\times 3$ для сахаров (CH_3CN-H_2O (85 : 15, по объему)):

Сахар	Рибоза	Ксилоза	Фруктоза	Глюкоза	Сахароза	Лактоза	Мальтоза
N , тт/м	4500	2000	5000	2000	6500	3000	2500
As	1.0	1.4	1.1	1.7	1.3	1.4	1.4

аминокислот (CH_3CN –5 мМ фосфатный буферный раствор (85 : 15, по объему)):

Аминокислота	Leu	Ile	Val	Met	Phe	Tyr	Thr	Asn	Gln	Ala	Ser
N , тт/м	9500	10000	10500	9000	6500	8000	9500	10500	11000	13000	10500
As	1.0	1.0	1.0	1.1	1.4	1.0	1.3	0.9	0.9	0.9	1.0

витаминов (CH_3CN –100 мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с pH 3.0 (93 : 7, по объему, для B1, никотинамида, B6 и B2; 70 : 30, по объему, для B12, C и никотиновой кислоты)):

Витамин	B1	Никотинамид	B6	B2	B12	C	Никотиновая кислота
N , тт/м	9000	11000	11500	7000	7500	19500	15000
As	1.0	0.9	1.1	1.1	1.2	1.1	0.9

и азотистых оснований и нуклеозидов (CH_3CN –20 мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с pH 3.0 (90 : 10, по объему)):

Азотистое основание или нуклеозид	Урацил	Уридин	Аденозин	Цитозин	Ксантин	Цитидин	Гуанин	Гуанозин
N , тт/м	13000	9500	10000	12500	10500	9000	11000	8500
As	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9

Скорость потока подвижных фаз 1 мл/мин.

Сорбент ВРЕI-GI $\times 3$ обеспечил разделение четырех сахаров за 10 мин с эффективностью до 6500 тт/м, а также продемонстрировал неполное разрешение пар фруктоза/ксилоза и сахароза/лактоза (рис. 3а). Стоит отметить, что на дан-

ной фазе наблюдается раздвоение пика глюкозы, что может быть связано с аномальной селективностью. Возможность разделения слабоудерживаемых сахаров свидетельствует о высокой степени гидрофилизации фазы. Тем не менее данный сорбент характеризовался меньшей эффективно-

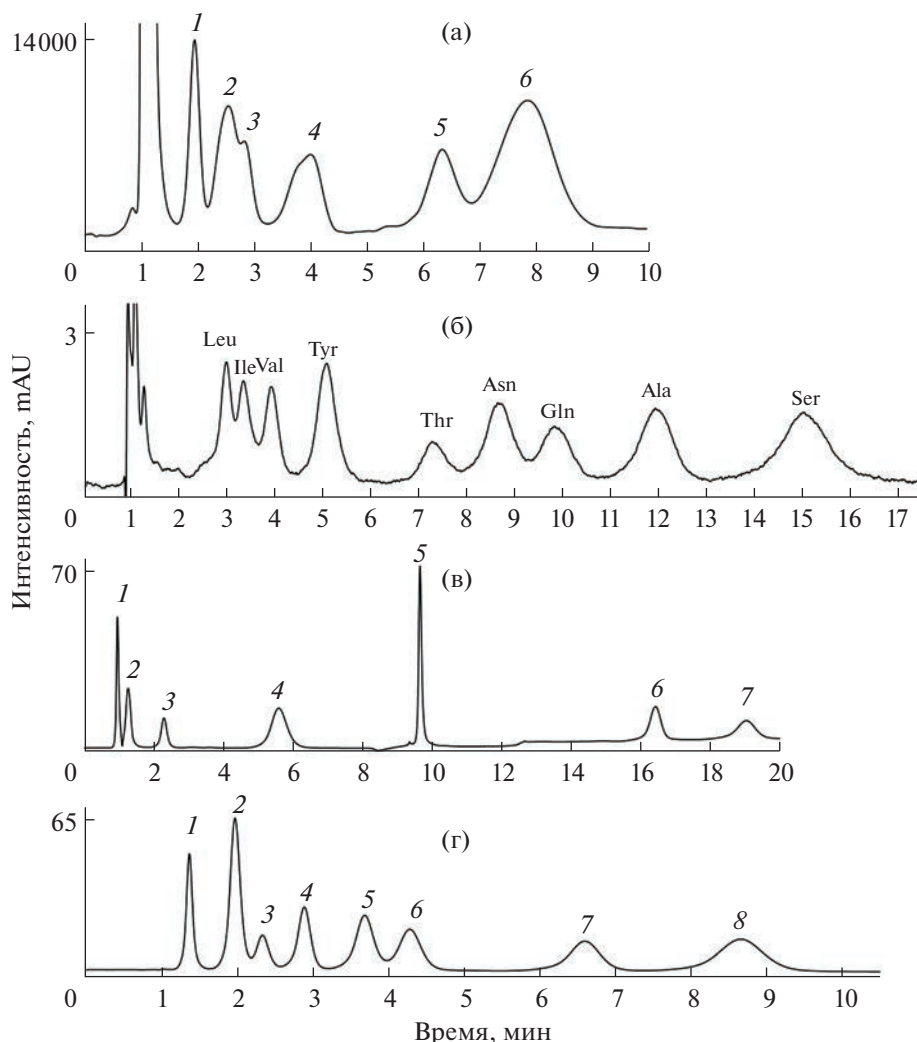


Рис. 3. Хроматограммы модельных смесей на сорбенте BPEI-G1 $\times$ 3: (а) — сахаров, (б) — аминокислот, (в) — витаминов, (г) — азотистых оснований и нуклеозидов. Условия: (а): элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (85 : 15, по объему); скорость потока: 0.9 мл/мин; рефрактометрическое детектирование. 1 — рибоза, 2 — ксилоза, 3 — фруктоза, 4 — глюкоза, 5 — сахароза, 6 — лактоза. (б): Элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-5$ мМ фосфатный буферный раствор (85 : 15, по объему); скорость потока: 1 мл/мин; УФ-детектирование при 210 нм. (в): Элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-100$ мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с pH 3.0; градиентное элюирование: 0–6.8 мин — 7% буферного раствора, 6.8–8.8 мин — 7–28% буферного раствора, 11–14 мин — 28–38% буферного раствора; скорость потока: 1 мл/мин, УФ-детектирование при 270 нм; 1 — В₁, 2 — никотинамид, 3 — В₆, 4 — В₂, 5 — В₁₂, 6 — С, 7 — никотиновая кислота. (г): Элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-20$ мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с pH 3.0 (90 : 10, по объему); скорость потока: 1 мл/мин; УФ-детектирование при 254 нм; 1 — урацил, 2 — уридин, 3 — аденозин, 4 — цитозин, 5 — ксантин, 6 — цитидин, 7 — гуанин, 8 — гуанозин.

стью по сахарам, чем сорбент, описанный в работе [25] и позволяющий разделить пять сахаров за 8 мин с эффективностью до 9000 тт/м.

Сорбент BPEI-G1 $\times$ 3 также обеспечил разделение до базовой линии восьми аминокислот, представляющих полярные цвиттер-ионные аналиты, за 17 мин с эффективностью до 13000 тт/м и высокой симметрией пиков, а также неполное разделение пар изолейцин/лейцин и валин/изолейцин (рис. 3б). Интересно отметить, что для наиболее гидрофобных аминокислот (треонин и фенилаланин) наблюдали достаточно низкую симметрию

пиков и наименьшую эффективность, а также порядок элюирования, нехарактерный для гидрофильных фаз на основе силикагеля [38–40]. Это может быть связано с влиянием гидрофобной матрицы, несмотря на ее экранирование и гидрофилизацию поверхности кватернизованным полиамином. Данный сорбент обеспечил экспрессное разделение аминокислот, так как характеризуется большей селективностью по отношению к ним по сравнению с фазой, исследованной в работе [25] и обеспечивающей разделение всего шести аминокислот за 60 мин.

Подобраны также условия разделения шести водорастворимых витаминов на сорбенте ВРЕI-GI $\times 3$ за 20 мин в градиентном режиме (рис. 3в). Эффективность варьировалась в пределах от 7000 до 19500 тт/м (для рибофлавина и аскорбиновой кислоты соответственно). Положительно заряженный тиамин предсказуемо не удерживается на данной фазе, что говорит о невозможности ее использования для его определения. Сорбент из работы [25] обеспечивает разделение этих же витаминов лишь за 40 мин, а также характеризуется меньшими эффективностями практически по всем исследуемым витаминам.

Фаза ВРЕI-GI $\times 3$ позволила также экспрессно разделить восемь нуклеозидов и азотистых оснований всего за 10 мин (рис. 3г) с эффективностью от 8500 до 13000 тт/м. Нуклеозиды удерживаются дольше соответствующих им азотистых оснований, что также свидетельствует о повышенной гидрофильности сорбента.

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность применения сорбентов с гидрофилизованным полиэтиленмином в режиме ГИХ для разделения широкого круга полярных аналитов. По сравнению с гиперразветвленной фазой, полученной на такой же матрице в работе [25], данный сорбент обеспечивает более экспрессное и эффективное разделение аминокислот и витаминов, однако из-за аномальной селективности не подходит для эффективного разделения сахаров. Для улучшения хроматографических параметров фаз с привитым полимером в режиме ИХ с подавлением и ГИХ необходим поиск способов снижения гидрофобных взаимодействий аналитов с матрицей. Предположительно, дополнительное повышение гидрофильности может быть обеспечено за счет доминирования процесса полимеризации глицидола над кватернизацией, например, при повышении рН реакционной среды.

* * *

Получены сорбенты на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, для ИХ и ГИХ. Изучено влияние на емкость, селективность и эффективность сорбентов условий синтеза (количества добавленного глицидола, температуры, продолжительности синтеза). Варьирование условий синтеза позволяет управлять емкостью и селективностью анионообменников, при этом гидрофильность фаз меняется незначительно. В режиме ИХ изучено поведение стандартных неорганических анионов, оксоалогенидов, анионов органических кислот, оксоанионов, а также сильнополярizuемых анионов на полученных сорбентах. Впервые продемонстрирована применимость фаз такого типа для разделения сахаров, аминокислот, водорастворимых витами-

нов, а также нуклеозидов и азотистых оснований в режиме ГИХ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140, с использованием оборудования ЦКП МГУ "Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование", приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта "Наука" и в рамках Программы развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weiss J. Handbook of Ion Chromatography. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 1576 p. <https://doi.org/10.1002/9783527651610>
2. Ztirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 904. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.012>
3. Pohl C. Stationary phases and suppressors in ion chromatography, 1975–2000 / Ion Chromatography: Instrumentation, Techniques and Applications. Academic Press, 2021. Ch. 2. P. 15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813075-9.00005-4>
4. Pohl C. Stationary phases in ion chromatography / Ion Chromatography: Instrumentation, Techniques and Applications. Academic Press, 2021. Ch. 3. P. 43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813075-9.00006-6>
5. Liu X., Wang Y., Cong H., Shen Y., Yu B. A review of the design of packing materials for ion chromatography // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1653. Article 462313. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462313>
6. Uzhel A.S., Borodina A.N., Gorbovskaia A.V., Shpigun O.A., Ztirakha A.V. Determination of full organic acid profiles in fruit juices and alcoholic beverages using novel chemically derivatized hyperbranched anion exchanger // J. Food Compos. Anal. 2021. V. 95. Article 103674. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103674>
7. Uzhel A.S., Ztirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Quantification of inorganic anions and organic acids in apple and orange juices using novel covalently-bonded hyperbranched anion exchanger with improved selectivity // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1567. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.065>
8. Liu J., Wang Y., Cheng H., Wang N., Wu S., Zhang P., Zhu Y. High-capacity anion exchangers based on poly (glycidylmethacrylate-divinylbenzene) microspheres for ion chromatography // Talanta. 2016. V. 159. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.034>
9. Ztirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Preparation and characterisation of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1323. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.013>
10. Shchukina O.I., Ztirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Anion exchangers with branched functional ion exchange layers of differ-

- ent hydrophilicity for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1408. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.039>
11. Шукина О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Использование эпихлоргидрина для одновременного повышения гидрофильности и пространственного удаления функциональных групп анионообменников для ионной хроматографии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55. С. 219. (Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Using of epichlorohydrin for simultaneous increase of functional groups hydrophilicity and their spatial moving away from the matrix of anion exchangers for ion chromatography // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2014. V. 69. P. 168.)
 12. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Синтез новых полимерных анионообменников с использованием реакции нитрования // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. С. 473.
 13. Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Novel anion exchangers with spatially distant trimethylammonium groups in linear and branched hydrophilic functional layers // *Chromatographia*. 2015. V. 78. P. 147.
<https://doi.org/10.1007/s10337-014-2831-5>
 14. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1470. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.009>
 15. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1482. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.066>
 16. Zhang K., Lou C., Zhu Y., Zhi M., Zeng X., Shou D. Covalently grafted anion exchangers with linear epoxy-amine functionalities for high-performance ion chromatography // *Talanta*. 2019. V. 194. P. 485.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.062>
 17. Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Novel polymer-based anion-exchangers with covalently-bonded functional layers of quaternized polyethyleneimine for ion chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 2017. V. 964. P. 187.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.062>
 18. Yang Z., Li Z., Zhang F., Yang B., Zhang S. A novel hydrophilic polymer-based anion exchanger grafted by quaternized polyethyleneimine for ion chromatography // *Talanta*. 2019. V. 197. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.024>
 19. Wilms D., Stiriba S.-E., Frey H. Hyperbranched polyglycerols: From the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. P. 129.
<https://doi.org/10.1021/ar900158p>
 20. Ardila-Suárez C., Rojas-Avellaneda D., Ramirez-Caballero G.E. Effect of temperature and catalyst concentration on polyglycerol during synthesis // *Int. J. Polym. Sci.* 2015. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2015/910249>
 21. Geng H., Jing J., Zhang F.F., Zhang, F., Yang, B. (2020). A polar stationary phase obtained by surface-initiated polymerization of hyperbranched polyglycerol onto silica // *Talanta*. V. 209. Article 120525.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120525>
 22. Li H., Zhang X., Zhang L., Cang H., Kong F., Fan D., Wang W. Hyperbranched polyglycerol functionalized silica stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography // *Anal. Sci.* 2018. V. 34. P. 433.
<https://doi.org/10.2116/analsci.17P486>
 23. Geng H., Wang Z., Zhang F.F., Li Z., Yang B. A hyperbranched polyglycerol-functionalized polymer polar stationary phase // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1670. Article 462946.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462946>
 24. Pohl C.A. Novel method for manipulation of anion-exchange selectivity by derivatizing hydroxyl groups in the proximity of quaternary nitrogen ion-exchange sites with glycidol // *Talanta*. 2018. V. 177. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.042>
 25. Popov A.S., Spiridonov K.A., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V., Zatirakha, A.V. Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1642. Article 462010.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462010>
 26. Uzhel A.S., Gorbovskaia A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part II: Effect of mono- and dicarboxylic amino acids in the internal part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1596. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.006>
 27. Uzhel A.S., Gorbovskaia A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part I: Influence of primary amine substituents in the internal part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1589. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.12.052>
 28. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part III: Effect of diamine structure in the external part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1602. P. 310.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.052>
 29. Uzhel A.S., Gorbovskaia A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part IV: General algorithm based on the variation of external part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1634. Article 461648.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461648>
 30. Kawachi Y., Ikegami T., Takubo H., Ikegami Y., Miyamoto M., Tanaka N. Chromatographic characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases: Hydrophilicity, charge effects, structural selectivity, and separation efficiency // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. P. 5903.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.048>

31. *Chen J., Peng H., Zhang Z., Zhang Z., Ni R., Chen Y., Chen P., Peng J.* Facile fabrication of silica@covalent organic polymers core-shell composites as the mixed-mode stationary phase for hydrophilic interaction/reversed-phase/ion-exchange chromatography // *Talanta*. 2021. V. 233. Article 122524. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122524>
32. *Liang C., Lucy C.A.* Characterization of ion chromatography columns based on hydrophobicity and hydroxide eluent strength // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 8154. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.065>
33. *Nesterenko P.N., Nesterenko E.P.* Hydrophobicity of polymer based anion-exchange columns for ion chromatography // *Heliyon*. 2021. V. 7. Article e07290. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07290>
34. *Pohl C., Saini C.* New developments in the preparation of anion exchange media based on hyperbranched condensation polymers // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1213. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.072>
35. *Pohl C.A., Stillian J.R., Jackson P.E.* Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 789. P. 29. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00705-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00705-X)
36. *Pohl C.A., Srinivasan K.* Electrostatically attached highly branched anion-exchange phases derived from diamines and diepoxides // *Talanta*. 2018. V. 184. P. 338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.106>
37. *Коваленко И.В.* Влияние структуры спейсера и цвиттер-иона на свойства новых цвиттер-ионных сорбентов для гидрофильной хроматографии // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2021”, секция “Химия”. Москва. МГУ им. М.В. Ломоносова. 12–23 апреля, 2021. С. 42.
38. *Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О., Брыскина Д.Э., Нуриев В.Н., Комаров А.А., Статкус М.А., Ставрианиди А.Н., Чернобровкина А.В.* Новый сорбент для гидрофильной хроматографии на основе силикагеля, модифицированного по реакции Уги // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. С. 832. <https://doi.org/10.31857/s0044450221090036> (*Chikurova N.Yu., Shemyakina A.O., Bryskina D.E., Nuriev V.N., Komarov A.A., Statkus M.A., Stavriani A.N., Chernobrovkina A.V.* A Novel adsorbent for hydrophilic chromatography based on silica modified by the Ugi reaction // *J. Anal. Chem*. 2021. V. 76. P. 1083.)
39. *Fan F., Wang L., Li Y., Wang X., Lu X., Guo Y.* A novel process for the preparation of Cys-Si-NIPAM as a stationary phase of hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) // *Talanta*. 2020. V. 218. Article 121154. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121154>
40. *Chikurova N.Yu., Shemiakina A.O., Shpigun O.A., Chernobrovkina A.V.* Multicomponent Ugi reaction as a tool for fast and easy preparation of stationary phases for hydrophilic interaction liquid chromatography. Part I: The influence of attachment and spacing of the functional ligand obtained via the Ugi reaction // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1666. Article 462804. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462804>