

На правах рукописи

КЕБЕЦ ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
ЦВИТТЕРИОННЫХ СОРБЕНТОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва 2006

Работа выполнена в лаборатории хроматографических методов анализа кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Нестеренко Павел Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Яшин Яков Иванович

доктор химических наук
Курганов Александр Александрович

Ведущая организация: Воронежский государственный университет

Защита диссертации состоится «13» декабря 2006 г. в 16 час. 15 мин. в ауд. 344 на заседании диссертационного совета Д 501 001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан «10» ноября 2006 г.

Отзывы и замечания просьба отправлять по адресу:

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии, ученому секретарю диссертационного совета.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
Кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

2 006 А
27454

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Ионная хроматография (ИХ) – наиболее широко распространенный и интенсивно развивающийся метод анализа природных и промышленных вод. В настоящее время основной тенденцией в развитии ИХ является увеличение экспрессности и информативности ионохроматографического анализа. Возможным способом решения этой задачи является создание новых селективных ионообменных материалов путем варьирования природы функциональных групп и матрицы сорбента. Круг традиционно используемых ионообменников ограничен монофункциональными сорбентами, на поверхности которых расположены amino-, четвертичные аммониевые, карбоксильные, фосфорнокислые или сульфогруппы. Цвиттерионные сорбенты, на поверхности которых в непосредственной близости друг от друга закреплены противоположно заряженные группы, предоставляют дополнительные возможности для оптимизации ионохроматографического разделения за счет варьирования сил электростатического притяжения/отталкивания ионов и функциональных групп сорбента. Одновременное взаимодействие ионов пробы с положительно и отрицательно заряженными ионообменными группами сорбента дает возможность использовать разбавленные элюенты и повысить чувствительность определения, а также может способствовать увеличению хроматографической эффективности.

Отличительной особенностью цвиттерионных сорбентов является возможность их использования для одновременного разделения катионов и анионов, что особенно актуально в анализе природных и питьевых вод. По сравнению с традиционно используемыми методами ИХ, в которых катионный и анионный состав проб определяется отдельно, использование цвиттерионных сорбентов позволяет уменьшить время анализа, а также значительно сократить его стоимость за счет использования более простой хроматографической системы.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы являлось получение и изучение новых цвиттерионных сорбентов для использования в ИХ.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- поиск и синтез новых цвиттерионных сорбентов с катионо- и анионообменными группами различной кислотности и основности на матрицах различной природы;
- выявление закономерностей удерживания неорганических ионов на полученных ионообменниках при варьировании температуры, природы, концентрации и pH элюента;
- изучение адсорбционных свойств сверхсшитого полистирола (ССПС) по отношению к цвиттерионным красителям метиловому оранжевому (МО) и патентованному синему (ПС);
- оптимизация условий разделения катионов, анионов, а также одновременного разделения катионов и анионов на изученных сорбентах;
- разработка методики одновременного определения катионов и анионов в водах;

– установление закономерностей удерживания и оптимизация условий разделения карбоновых кислот на сульфированном ССПС.

Научная новизна:

– предложены, синтезированы и охарактеризованы сорбенты на основе ССПС, силикагеля и глицидилоксиэтилметакрилат-этилендиметакрилата (ГМА-ЭДМА), а также изучены их ионообменные свойства;

– для силикагеля с привитой полиаспарагиновой кислотой показана:

а) возможность существенного увеличения хроматографической эффективности разделения путем увеличения рН и концентрации элюента;

б) возможность широкого варьирования ионообменной селективности, вплоть до изменения порядка элюирования, путем изменения температуры хроматографической колонки;

– определены основные параметры сорбции цвиттерионных красителей МО и ПС на ССПС из водных растворов;

– выявлены закономерности удерживания карбоновых кислот различного строения на сульфированном ССПС в варианте ионоэксклюзионной хроматографии (ИЭХ).

Практическая значимость:

– предложены и синтезированы селективные и эффективные цвиттерионные сорбенты на основе ССПС, силикагеля и ГМА-ЭДМА;

– продемонстрированы возможности применения изученных цвиттерионных сорбентов в ИХ;

– показано, что эффективность разделения анионов на силикагеле с привитой полиаспарагиновой кислотой можно существенно повысить, увеличивая концентрацию и рН подвижной фазы;

– разработан экспрессный способ одновременного ионохроматографического определения неорганических анионов и катионов в природных и питьевых водах на силикагеле с закрепленной полиаспарагиновой кислотой;

– показана возможность применения сульфированного ССПС для разделения карбоновых кислот в варианте ИЭХ;

– разработан способ определения молочной кислоты в пищевых продуктах брожения с использованием сульфированного ССПС.

На защиту выносятся следующие положения:

– синтез и изучение ионохроматографических свойств сорбентов на основе ССПС, силикагеля и ГМА-ЭДМА;

– результаты изучения влияния состава и рН элюента на эффективность разделения ионов на силикагеле с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой;

– результаты изучения влияния температуры хроматографической колонки на ионообменную селективность ионов при разделения ионов на силикагеле с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой;

- методика одновременного определения катионов и анионов в водах на силикагеле с закрепленной полиакриловой кислотой;
- данные по изучению адсорбции цвиттерионных красителей ПС и МО на ССПС;
- результаты изучения хроматографических свойств сульфированного ССПС по отношению к карбоновым кислотам различного строения в варианте ИЭХ;
- способ определения молочной кислоты в продуктах брожения.

Апробация работы. Основные результаты диссертации изложены в публикациях и доложены на Менделеевском конкурсе научно-исследовательских работ студентов-химиков (Москва, 2000, 2001), Международном симпозиуме по ионной хроматографии (Ницца, 2000), VIII Всероссийском симпозиуме по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу (Москва, 2001), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 2001, 2002, 2003, 2004), Всероссийском симпозиуме «Современные проблемы хроматографии» (Москва, 2002), Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2002) и «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), конференции по ионному анализу (Берлин, 2003), Международном симпозиуме по разделениям в бионауках (Москва, 2003), Всероссийской конференции «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, 2004), Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004).

Публикации по работе. По материалам диссертации опубликовано 10 статей, 16 тезисов докладов и получен патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (155 наименований). Работа изложена на 171 странице печатного текста, содержит 54 рисунка и 44 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

В первой главе диссертации рассмотрены основные типы цвиттерионных сорбентов исходя из взаимного расположения противоположно заряженных групп на поверхности или во всем объеме зерна, описаны методы их синтеза, проявляемые ионохроматографические свойства, а также области их применения.

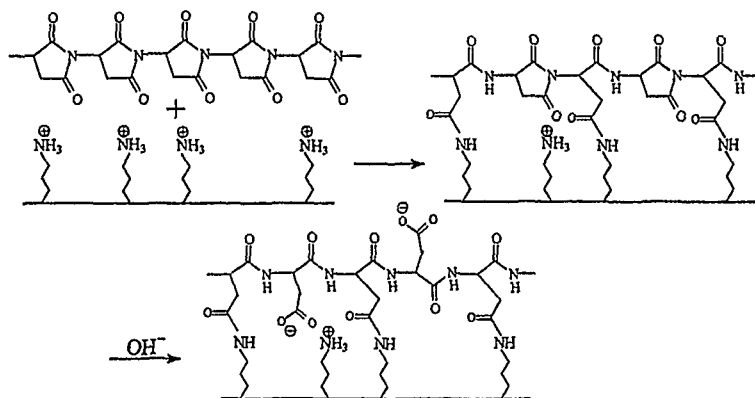
Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведены методики получения исследованных цвиттерионных сорбентов и характеристики промышленно выпускаемых сорбентов, а также аппаратное оформление экспериментов. В работе использовали хроматографическую систему, состоящую из насоса высокого давления Beckman

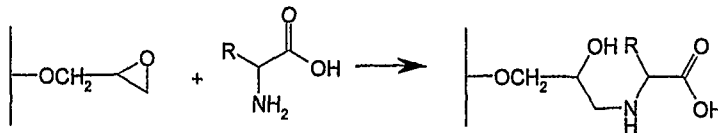
114М (США), Knauer K-120 (Германия) или Shimadzu LC-10АТ (Германия); инжектора Rheodyne 7125; детекторов: спектрофотометрического MicroUVis 20 Spectrophotometer (Италия) или кондуктометрического LKB 5300В Conductolysер (Швеция) или CD-510 (Россия); системы сбора и обработки хроматографических данных "Экохром" или "Мультихром" (Россия).

Сорбенты

В работе изучены промышленно выпускаемые сорбенты силикагель с привитой полиаспарагиновой кислотой PolyCAT А (PolyLC Inc.) и сульфированный ССПС. PolyCAT А получают обрабатывая аминпропилсиликагель полисукцинимидом с последующим гидролизом непрореагировавших групп полимера:



Этот сорбент разработан для катионообменной хроматографии пептидов и считается, что PolyCAT А обладает только катионообменными свойствами. Сорбенты с привитыми аминокислотами получены по схеме:



ССПС динамически модифицирован красителем ПС путем пропускания его 10 мМ раствора через колонку. Основные характеристики изученных цвиттеррионных сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики новых цвиттерсионных сорбентов, изученных в работе.

Сорбент	Матрица	Функциональные группы	d_p , мкм	$d_{пор}$, нм	Примечание	Размеры колонок, мм
Сульфо-1	ССРС (Purolite, Великобритания)	-SO ₃ H, =C=O	5	1,0- 1,5; 85- 100	СС > 100 %, $S_{уд} = 638$ м ² /г, емкость 500 мкмоль/г	250×4,6 100×4,6
Сульфо-2	ССРС (Purolite, Великобритания)	-SO ₃ H, =C=O	3		СС > 100 %, емкость 70 мкмоль/г	150×4,6
Сульфо-3	ССРС (Purolite, Великобритания)	-SO ₃ H, =C=O	5		СС > 100 %, емкость 100 мкмоль/г, сорбент гелевого типа	250×4,6
ПС-ССРС	ССРС (Purolite, Великобритания)	ПС, =C=O	5	~1,0; 85- 100	СС > 100 %, $S_{уд} = 652$ м ² /г, емкость 2760 мкмоль/колонка	150×4,6
His-SiO ₂	Silasorb 600 (Lachema, Чехословакия)	≡Si-OH, -His	10	7	КПГ 155 мкмоль/г	50×4,6 150×4,6
PolyCat A (PolyLC, США)	SiO ₂	≡Si-OH, -NH ₂ , полиаспарагиновая к-та	5	6		200×4,6
PolyCat A (PolyLC, США)	SiO ₂	≡Si-OH, -NH ₂ , полиаспарагиновая к-та	5	30		200×4,6
Arg-Hema	HEMA BIO 300 E/H (Tessek, Чехия)	-Arg, -COOH	7		емкость (Cu ²⁺) 105 мкмоль/г	50×4,6 150×4,6
His-Hema	HEMA BIO 300 E/H (Tessek, Чехия)	-His, -COOH	7		емкость (Cu ²⁺) 93 мкмоль/г	50×4,6
Glu-Hema	HEMA BIO 300 E/H (Tessek, Чехия)	-Glu, -COOH	7			50×4,6

СС – степень сшивки матрицы сорбента; $d_{пор}$ – диаметр пор; d_p – диаметр частиц; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности; КПГ – концентрация привитых групп, рассчитанная по результатам элементного анализа.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА (ССПС)

Сульфированный ССПС

По данным элементного анализа ССПС содержит около 5-6 масс. % кислорода и в слабокислых растворах проявляет анионообменные свойства, как полагают, за счет присутствия протонированных карбонильных групп. Сульфирование такого анионообменника позволяет получить цвиттерционный сорбент.

В работе рассмотрено влияние различных факторов (природа и концентрация элюента, температура, катионообменная емкость сорбента) на катионообменную селективность сорбентов по отношению к катионам щелочных металлов и аммония. Отличительной особенностью сульфированных ССПС является необычная селективность по отношению к катионам аммония, щелочных и щелочноземельных металлов: $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$, $\text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. В отличие от сульфокатионообменников на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) наблюдается относительно более сильное удерживание катионов Li^+ , NH_4^+ и Ca^{2+} , что связано, по нашему мнению, как со структурными особенностями матрицы сорбента, так и с цвиттерционными свойствами сорбента. Следует отметить, что подобная селективность наблюдалась ранее на ССПС с адсорбированными молекулами MO . Для всех сульфированных ССПС в кислых элюентах наблюдали удерживание анионов (табл. 2).

Таблица 2. Влияние состава подвижной фазы на факторы удерживания (k) ионов на Сульфо-2. Элюенты: H_2SO_4 (2,5 мМ), $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, HClO_4 , H_3PO_4 и HNO_3 (5 мМ).

Ион	H_2SO_4	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	HClO_4	H_3PO_4	HNO_3
Na^+	2,86	2,50	2,87	3,57	2,26
Li^+	3,26	2,65	3,18	3,92	2,39
K^+	4,03	3,31	3,87	4,89	2,99
Rb^+	5,04	4,05	4,62	5,94	3,61
NH_4^+	5,15	3,98	4,97	6,27	3,78
Cs^+	7,95	5,98	7,18	9,55	5,59
SO_4^{2-}	0,09	0,10	0,05	0,05	0,05
Cl^-	0,14	0,18	0,07	0,08	---
Br^-	0,19	0,22	0,09	0,19	---
NO_3^-	0,25	0,29	0,14	0,23	0,27
IO_4^-	0,41	0,58	---	---	---
I^-	0,59	0,73	0,29	0,51	0,43
ClO_4^-	1,23	1,49	0,95	0,95	1,42

Влияние концентрации серной кислоты на удерживание было изучено для неорганических катионов (Li^+ , Na^+ , K^+) и анионов (Cl^- , NO_3^- , I^- , ClO_4^- , SCN^-) (рис. 1). Как ожидалось, удерживание катионов возрастает и анионов уменьшается с

увеличением концентрации элюента. Зависимость факторов удерживания анионов от концентрации серной кислоты не имеет максимума, который наблюдали в случае ССПС. Ряд удерживания анионов на Сульфо-2: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{IO}_4^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^-$ соответствует известному для нейтрального ССПС за исключением IO_4^- и SO_4^{2-} , которые слабее удерживаются на сульфированном ССПС. Более слабое удерживание аниона SO_4^{2-} хорошо известно для цвиттерионообменников и может быть объяснено его отталкиванием от расположенных на поверхности отрицательно заряженных сульфогрупп. Для Сульфо-2 показана возможность одновременного разделения катионов аммония и щелочных металлов (рис. 2,А), а также катионов и анионов (рис. 2,Б).

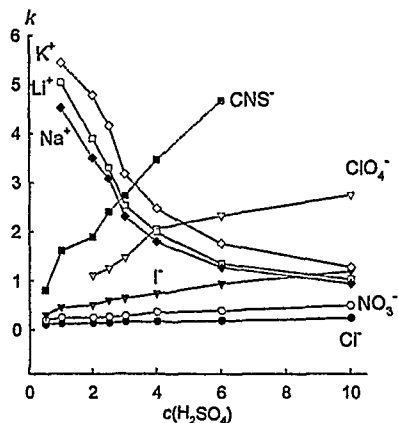
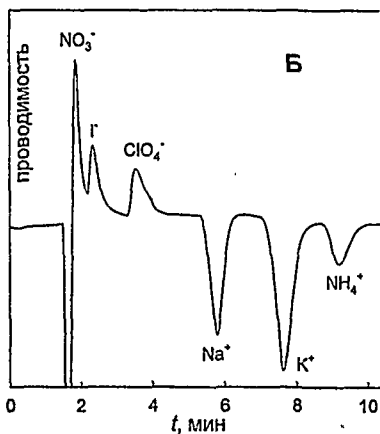
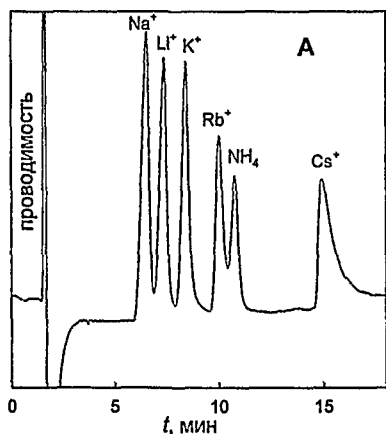


Рис. 1. Зависимость удерживания (k) неорганических ионов на сорбенте Сульфо-2 от концентрации серной кислоты.

Рис. 2. Хроматограммы модельных смесей на Сульфо-2 (150x4,6 мм). А. катионов аммония и щелочных металлов; 1 мМ H_2SO_4 ; Б. катионов и анионов; элюент 2,5 мМ H_2SO_4 . 1 мл/мин.; детектирование: кондуктометрическое.



Одной из важных областей применения сульфированных полистирольных сорбентов является ионноэксклюзионная хроматография (ИЭХ) карбоновых кислот.

Оптимальными условиями разделения алифатических карбоновых кислот на сульфированном ССПС является использование в качестве элюента 10 мМ серной кислоты без или с добавкой 4-5 об.% ацетонитрила при температуре 65°C. В этих условиях удается разделять до 9 карбоновых кислот различного строения (рис. 3,А).

ИЭХ находит широкое применение для определения органических кислот в объектах сложного состава, например, таких как продукты питания и напитки. Возможности сорбента были продемонстрированы при определении карбоновых кислот в вине (рис. 3,Б), квасе, огуречном и капустном рассолах, яблочном соке. В большинстве определений проводили без пробоподготовки. Сорбент также был использован для количественного определения молочной кислоты в продуктах брожения ($C_{\min} = 3$ мкг/мл, $s_r = 0,03$, ДОС = 0,01 – 50 мг/мл).

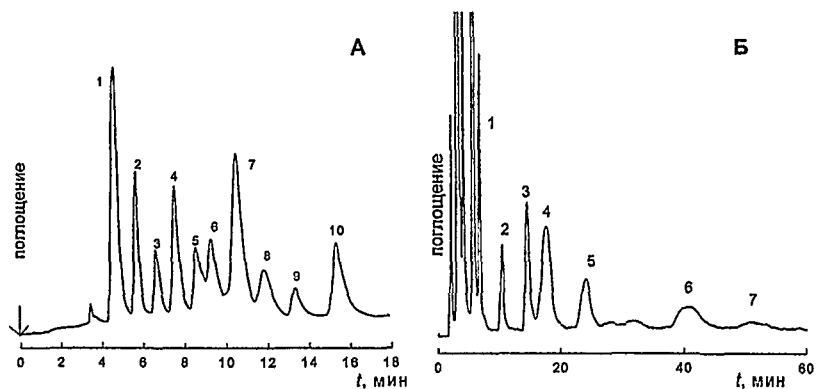
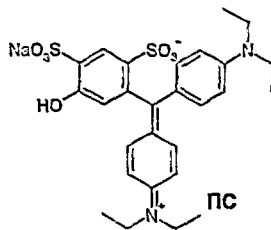
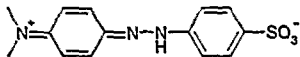


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси кислот и лактида (А) и белого вина (Б) на Сульфо-1; 65°C; А) Элюент – 10 мМ H_2SO_4 с 5 об. % ацетонитрила; 0,5 мл/мин; кислоты: 1 – щавелевая, 2 – винная, 3 – гликолевая, 4 – яблочная, 5 – муравьиная, 6 – малоновая, лимонная, 7 – молочная, малеиновая, 8 – лактид, 9 – уксусная, 10 – янтарная. Б) Элюент – 10 мМ H_2SO_4 ; 1,0 мл/мин; кислоты: 1 – винная, 2 – яблочная, 3 – малоновая, молочная, 4 – уксусная, лимонная, 5 – малеиновая, 6 – янтарная, 7 – фумаровая. Детектирование: УФ, 210 нм.

Адсорбция цвиттерионных красителей на ССПС

Динамическое модифицирование ССПС цвиттерионными молекулами ароматического красителя МО обеспечивает стабильный адсорбционный слой и полученный сорбент может быть использован в ионной хроматографии. Подобным по строению цвиттерионным красителем является ПС. Иное взаимное расположение и соотношение заряженных групп в молекуле красителя позволяет предположить другую ионообменную селективность при закреплении на ССПС.



МО

ПС

Изотермы адсорбции красителей были получены при различных концентрациях хлорида калия в растворе (рис. 4) и имеют схожий характер. В области равновесных концентраций красителей в водном растворе изотермы линейны. Основные физико-химические параметры адсорбции представлены в табл. 3.

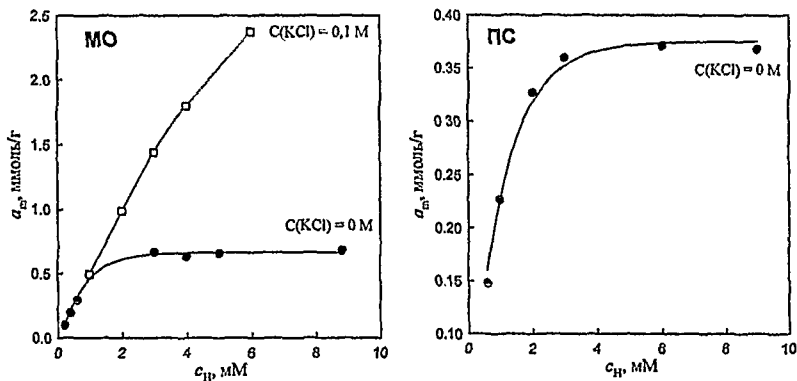


Рис. 4. Изотермы адсорбции цвиттерионных красителей на ССПС из водных растворов ($m_c = 0,020$ г; $V = 5$ мл).

Таблица 3. Физико-химические параметры сорбции цвиттерионных красителей и некоторых фенолов из водных растворов на ССПС.

Сорбат	фенол*	2-нитрофенол*	ПС	МО
a_m , ммоль/г	---	---	0,29	0,57
D , л/г	$1,32 \pm 0,08$	---	33,33	45,45
K_1 , 1/г	4000	43400	66666	90900
$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	20,2	26,0	27,5	28,3

* - литературные данные.

Полученные нами данные свидетельствуют о высоком сродстве ССПС к ароматическим цвиттерионным красителям. При этом емкость по отношению к МО примерно в два раза выше, чем по отношению к ПС, что, по-видимому, объясняется различием в размерах молекул. Таким образом, модифицирование поверхности

ССПС, изученными цвиттерионными красителями, является технически простым способом получения неподвижных фаз для ионной хроматографии.

Ионообменные свойства ПС-ССПС

Стабильность адсорбированного слоя ПС на ССПС была оценена по k_w – значению фактора удерживания красителя при элюировании чистой водой, рассчитанному путем аппроксимации к нулю зависимости $k_{ПС}$ от мольной доли воды в элюенте ацетонитрил-вода. Значение k_w превышало 1000, что свидетельствовало о стабильности адсорбционного слоя и отсутствии необходимости добавления красителя в подвижную фазу. Ионообменная селективность сорбента была изучена для элюента на основе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3$, в котором неподвижная фаза сохраняла стабильность в течение всего срока исследований. Порядки элюирования катионов, а также анионов на сорбентах МО-ССПС и ПС-ССПС совпадают, в то время как удерживание ионов в аналогичных условиях слабее. Использование красителя ПС для модифицирования ССПС позволило сократить время разделения 5 катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) с 40 до 12 минут (рис. 5,А). Продемонстрирована возможность использования сорбента для определения катионов и анионов в минеральных водах (рис. 5,Б).

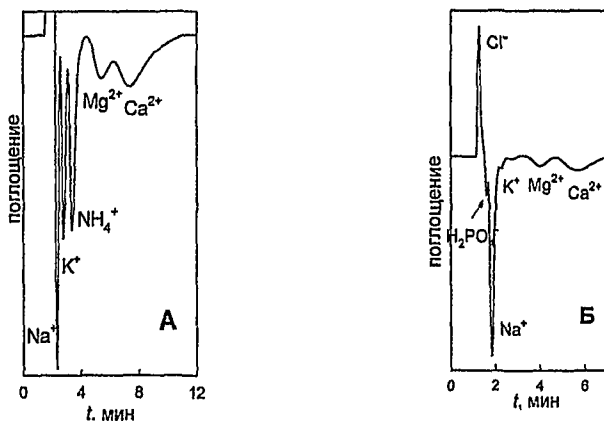


Рис. 5. Разделение модельной смеси катионов (А) и хроматограмма минеральной воды (Б). Колонка: ССПС-ПС, 150×4,6 мм; элюент: 1 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, HNO_3 , pH 5; 1 мл/мин; детектирование: Уф, 254 нм.

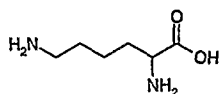
СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ

Силикагель с ковалентно закрепленным гистидином

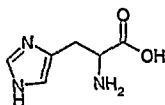
Цикл работ проведенных ранее на кафедре аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова [Тарасенко (1997), Элефтеров (1997)] показал, что модифицирование поверхности силикагеля природными α -аминокислотами позволяет получать селективные и эффективные сорбенты для ИХ.

В данной работе получен силикагель с привитыми группами гистидина, ионообменные свойства которого ранее изучены не были.

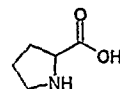
Важно отметить, что, согласно строению, гистидин может быть отнесен как к классу диаминомонокислотных (при закреплении на силикагеле проявляют сильные катионообменные свойства), так и к классу гетероциклических аминокислот (при закреплении на силикагеле проявляют анионо- и цвиттерионные свойства). Значение pI гистидина находится между значениями аминокислот, относящихся к двум вышеописанным классам. Таким образом, предсказать ионообменные свойства закрепленного на силикагеле гистидина сложно.



лизин (Lys)



гистидин (His)



пролин (Pro)

K_1 2,18; 8,95; 10,53 (pI 9,74) K_1 1,82; 6,00; 9,17 (pI 7,59) K_1 1,93; 10,60 (pI 6,30)

Изучение кислотно-основных свойств сорбента показало, что по проявляемым свойствам он близок к силикагелю с привитыми группами пролина и оксипролина. Как и следовало ожидать, в 5 мМ цитратном буферном растворе при pH от 2,9 до 7,0 на His-SiO₂ удерживаются неорганические анионы, а катионы щелочных и щелочноземельных металлов элюируются в мертвом объеме. Увеличение pH приводит к уменьшению удерживания анионов, что связано с увеличением элюирующей силы цитрат-аниона по мере диссоциации лимонной кислоты, а также с уменьшением заряда поверхности ионообменника. Порядок элюирования неорганических анионов лимонной и щавелевой кислотами совпадает для His-SiO₂ и NuPro-SiO₂. Значения ионообменной селективности для этих сорбентов близки. При элюировании раствором бензоата лития с различным значением pH наблюдаются три области ионообменных свойств (рис. 6). Несмотря на перекрытие интервалов проявления анионообменной и катионообменной активности, для His-SiO₂ не удалось достичь одновременного разделения катионов и анионов. При элюировании 5 мМ раствором щавелевой кислоты получено разделение восьми анионов за 21 мин (рис. 7). Эффективность разделения при этом составила 26400 теор. т./м. (для Br⁻). Полученный сорбент может быть использован при определении анионного состава вод.

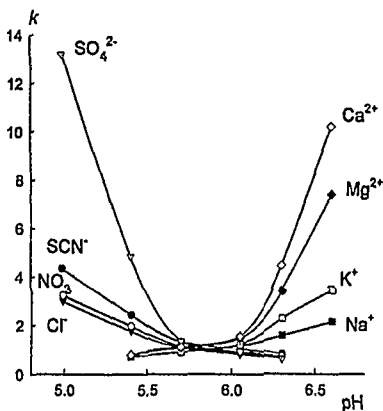


Рис. 6. Зависимость фактора удерживания (k) ионов на His-SiO₂ от pH. Элюент: 5 мМ бензоат лития.

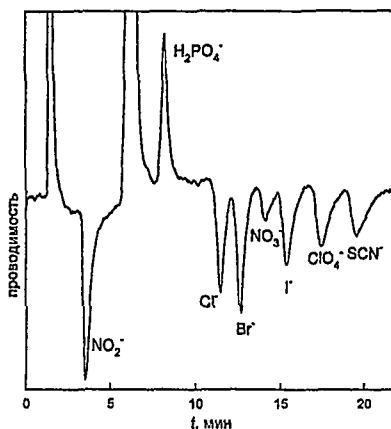


Рис. 7. Хроматограмма модельной смеси анионов. Колонка: His-SiO₂, 150×4,6 мм. Элюент: 5 мМ щавелевая кислота; 1,0 мл/мин. Детектирование: кондуктометрическое.

Силикагель с привитой полиаспарагиновой кислотой

Несмотря на то, что PolyCAT A ранее считался катионообменником, нами было предположено, что часть аминогрупп недоступна для модифицирования объемными молекулами полимера, и сорбент обладает анионообменной емкостью. Ионообменные свойства сорбента по отношению к неорганическим ионам ранее изучены не были.

Анионообменная селективность PolyCAT A-300 отличается от традиционной, характерной для сильноосновных анионообменников, более сильным удерживанием ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻ и NO₃⁻. Сорбент PolyCAT A-60 проявляет необычную селективность по отношению к неорганическим анионам (рис. 8).

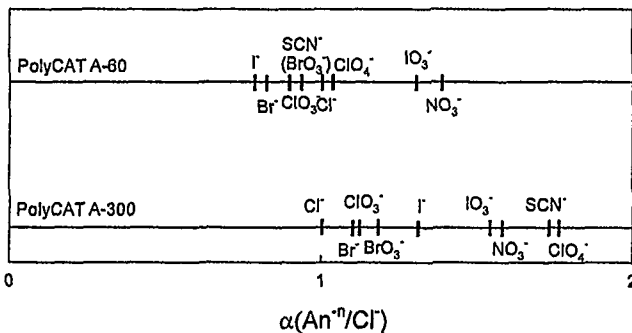
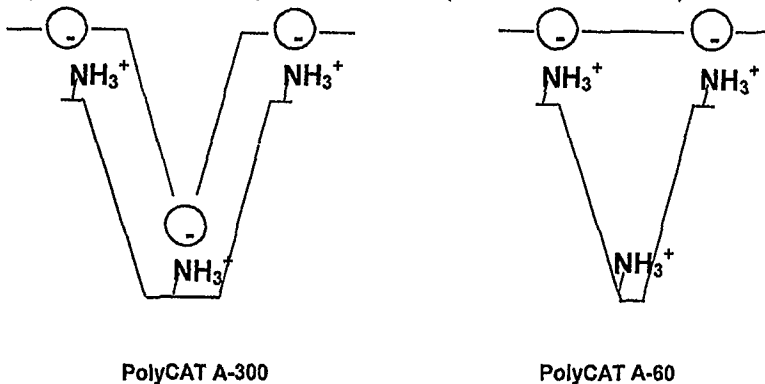


Рис. 8. Шкалы селективности для сорбентов PolyCAT A. Элюент – 1 мМ H₂SO₄.

Исходя из наблюдаемой анионообменной селективности, для PolyCAT A-300 расположение amino- и карбоксильных групп на поверхности сорбента и в порах близко, т.к. молекулы модификатора в процессе синтеза в значительно большей степени способны проникать в поры диаметром 30 нм, чем в поры диаметром 6 нм. Распределение же ионообменных групп для PolyCAT A-60 и их плотность на поверхности сорбента и в его порах существенно различаются, что объясняется невозможностью проникновения объемных молекул модификатора в небольшие по размеру поры сорбента. Таким образом, привитой слой PolyCAT A-60 представляет собой анионообменные группы, расположенные преимущественно в порах, покрытые сеткой полиаспарагиновой кислоты (катионообменный слой):



Эффект размера пор на селективность разделения галогенид-ионов продемонстрирован на рис. 9.

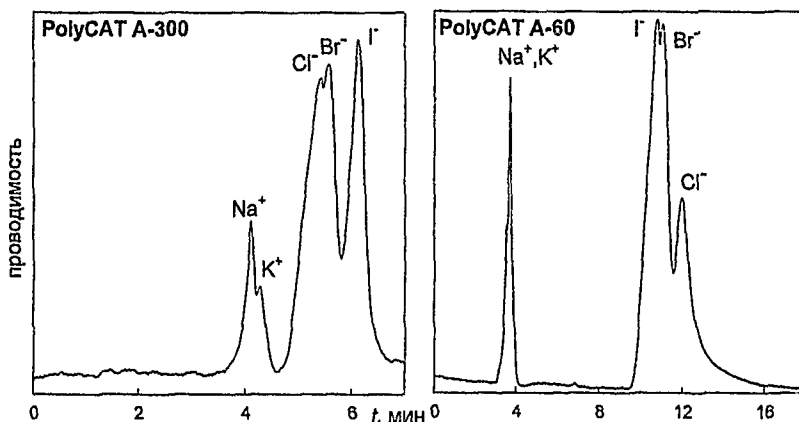


Рис. 9. Хроматограммы модельной смеси KCl, KBr, NaI. Элюент: 0,2 мМ H₂SO₄. 0,8 мл/мин. Детектирование: кондуктометрическое.

Для сорбента PolyCAT A-300 было отмечено необычное влияние состава подвижной фазы на эффективность разделения анионов, в то время как для PolyCAT A-60 такого влияния не наблюдалось (табл. 4).

Таблица 4. Влияние природы элюента на эффективность разделения.

Сорбент	N(Br), теор. т./м		
	0,5 мМ HClO ₄	0,5 мМ H ₃ PO ₄	0,25 мМ H ₂ SO ₄
PolyCAT A-300	3135	3425	9140
PolyCAT A-60	9640	—	10050

Влияние состава подвижной фазы на эффективность изучено для элюентов H₂SO₄ - Li₂SO₄, HClO₄ - NaClO₄, HClO₄ - Mg(ClO₄)₂ и H₃PO₄ - NaH₂PO₄ с различным соотношением компонентов. Во всех случаях увеличение концентрации кислоты (от 0,1 до 10 мМ) приводило к возрастанию эффективности, тогда как при увеличении концентрации соли сначала наблюдали увеличение эффективности разделения, которая затем постепенно уменьшается. Возрастание эффективности зависит от природы аниона кислоты — максимальная эффективность достигается при использовании элюентов на основе серной кислоты, в то время как эффективность при использовании подвижных фаз на основе хлорной и фосфорной существенно ниже. При этом эффективность для элюентов на основе фосфорной кислоты не превышает 30000 теор. т./м, а для хлорной кислоты она обычно не превышала 10000 теор. т./м. Природа катиона соли, вводимой в элюент, также влияет на эффективность разделения анионов. Так элюенты на основе перхлората магния приводили к увеличению эффективности разделения при более низких концентрациях, чем элюенты на основе перхлората натрия.

Увеличение концентрации серной кислоты приводит к значительному возрастанию эффективности для анионов (рис. 10). Так, изменение концентрации серной кислоты от 0,1 до 10 мМ приводит к изменению эффективности от 1870 до 46000 теор. т./м. Подобное увеличение эффективности в 25 раз связано, в первую очередь, с уменьшением pH и возрастанием ионной силы элюента, что приводит к изменению структуры привитого слоя. Другим способом варьирования эффективности, по-видимому, может служить изменение концентрации соли, вводимой в подвижную фазу при постоянном значении pH (рис. 10). При использовании в качестве элюента 10 мМ раствора серной кислоты получено полное разделение пяти анионов (NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻, SCN⁻) с эффективностью не менее 46000 теор. т./м (рис. 11).

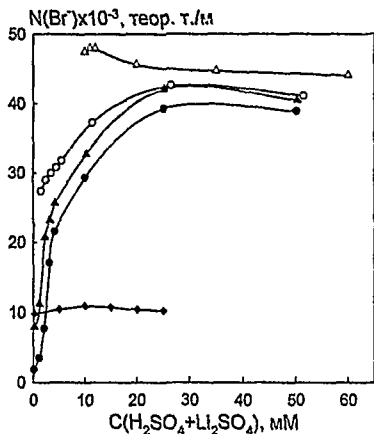


Рис. 10. Влияние состава элюента $H_2SO_4-Li_2SO_4$ на эффективность Br^- -иона. 1 мл/мин. Сорбент: PolyCAT A-300: ● - $c(H_2SO_4) = 0,1$ мМ; ▲ - $c(H_2SO_4) = 0,25$ мМ; ○ - $c(H_2SO_4) = 1,5$ мМ; △ - $c(H_2SO_4) = 10$ мМ; PolyCAT A-60: ◆ - $c(H_2SO_4) = 0,1$ мМ.

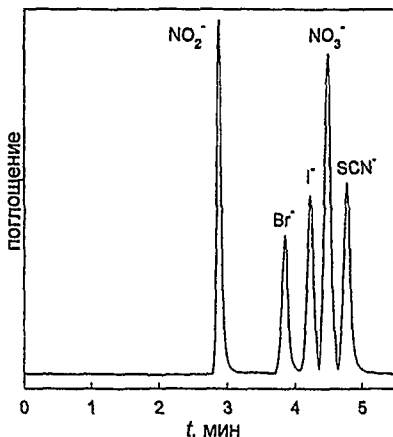


Рис. 11. Хроматограмма модельной смеси анионов. Колонка: PolyCAT A-300, 200×4,6 мм. Элюент - 10 мМ H_2SO_4 , 1,0 мл/мин. Детектирование: Уф, 210 нм.

Температура как фактор оптимизации разделения довольно редко используется в ИХ. Изменение температуры хроматографического разделения может улучшить вид хроматограммы, повысить эффективность и селективность разделения ионов. Ранее изучалось лишь влияние температуры на удерживание катионов на катионообменниках, либо анионов на анионообменниках. Нами же было изучено влияние температуры на удерживание катионов и анионов в цвиттерсионной области сорбента.

Увеличение температуры приводит к возрастанию удерживания катионов и уменьшению удерживания анионов на PolyCAT A-60 (рис. 12), т.е. увеличение температуры оказывает такое же влияние как и возрастание pH элюента. Повышение температуры от 25 до 65°C вызывает обращение порядка элюирования катионов и анионов от $Ca^{2+} < Ba^{2+} < Cl^- < NO_3^-$ к $Cl^- < NO_3^- < Ca^{2+} < Ba^{2+}$ при использовании в качестве элюента 0,2 мМ H_2SO_4 (рис. 12). Увеличение температуры также приводит к изменению порядка элюирования щелочноземельных металлов от $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ к $Mg^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$, что косвенно свидетельствует о увеличении вклада комплексообразования в их удерживание.

При использовании 0,2 мМ раствора H_2SO_4 в качестве элюента, изменение температуры на 64°C (от 1 до 65°C) приводит к увеличению k для катионов щелочноземельных металлов в 1,42 - 1,87 раза и уменьшению k NO_3^- -аниона в 1,76 раза (рис. 13). Подобный эффект, по нашему мнению, объясняется возрастанием подвижности полимерных цепей, что снижает число связанных в ионные пары

карбоксильных групп, приводя к возрастанию катионообменной емкости сорбента. Увеличение катионообменной емкости сорбента приводит к большему оттапливанию анионов от карбоксильных групп сорбента, что приводит к снижению их удерживания. Таким образом, температура является еще одним фактором варьирования ионообменной селективности в областях pH элюента, где сорбент проявляет цвиттерсионные свойства.

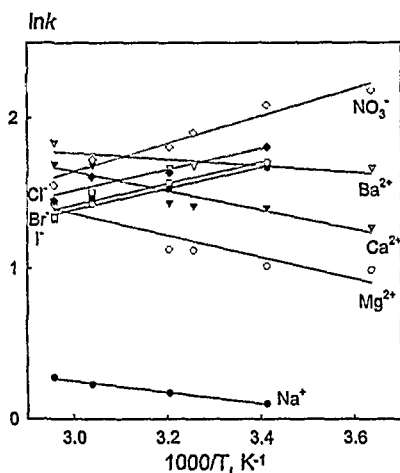
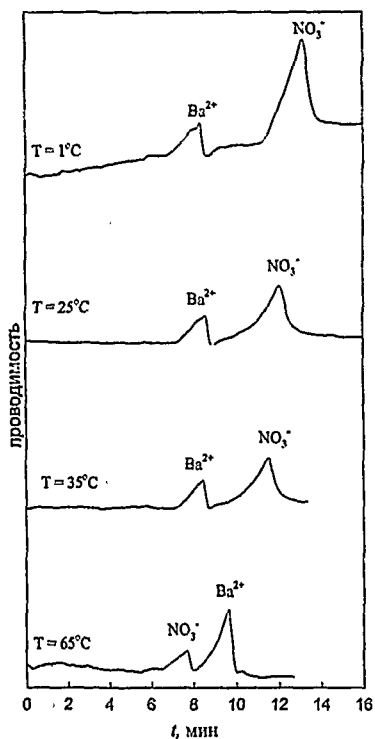


Рис. 12. Зависимости $\ln k$ от $1/T$ для неорганических катионов и анионов. Сорбент: PolyCAT A-60, 200×4,6 мм. Элюент: 0,2 мМ H_2SO_4 .

Рис. 13. Влияние температуры на разделение Ba^{2+} и NO_3^- . Колонка: PolyCAT A-60, 200×4,6 мм. Элюент: 0,2 мМ H_2SO_4 . 1 мл/мин. Детектирование: кондуктометрическое.

Несомненным достоинством сорбента PolyCAT A является способность одновременно разделять основные неорганические ионы, определяемые в природных и питьевых водах, такие как Cl^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (рис. 14,А). Обычно катионный и анионный состав проб определяют по отдельности, с использованием двух различных хроматографических систем. Возможность одновременного определения ионного состава вод позволяет значительно снизить стоимость анализа. Предложен способ одновременного определения Cl^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в водах (табл. 5). В качестве примера был проанализирован образец природной воды (рис.14,Б, табл. 6).

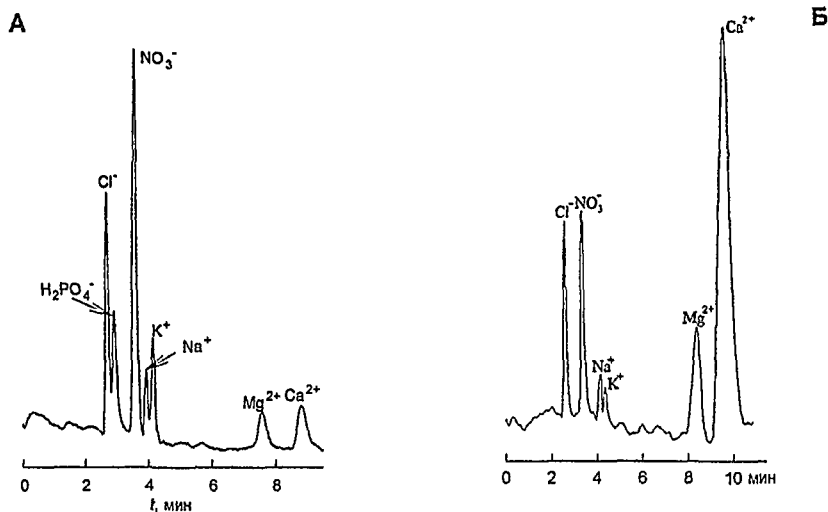


Рис. 14. Хроматограмма модельной смеси катионов и анионов (А) и образца природной воды (Б). Колонка: PolyCAT A-300, 200×4,6 мм. Элюент: 0,35 мМ H₂SO₄ – 0,2 мМ Li₂SO₄. Объемная скорость элюента: 1 мл/мин. Детектирование: кондуктометрическое.

Таблица 5. Характеристики определения катионов и анионов на PolyCAT A-300. Элюент: 0,35 мМ H₂SO₄ – 0,2 мМ Li₂SO₄. Детектирование: кондуктометрическое. V_{пр}: 10 мкл.

Ион	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
ПО, мг/л	0,1	0,2	0,3	0,5	0,3	0,2	0,3
ДОС, мг/л	1-180	6-310	9-470	5-120	8-200	5-120	8-150
a*	1,5±0,9	6±3	0,4±0,5	0,2±0,5	0,1±0,1	0,9±0,5	0,9±0,8
b*	9,1±0,4	6,1±0,4	6,0±0,2	1,1±0,2	3,02±0,0	3,4±0,2	3,2±0,3
R	0,999	0,998	0,997	0,991	1,000	0,998	0,996

* – коэффициенты градуировочных графиков зависимости высоты $h_{\text{пика}}$, мВ, от концентрации иона c , мМ ($n = 6$, $P = 0,95$): $h_{\text{пика}} = a + b \cdot c$.

Таблица 6. Результаты определения катионов и анионов на PolyCAT A-300 в образце природной воды (рис. 14,Б). Элюент: 0,35 мМ H₂SO₄ – 0,2 мМ Li₂SO₄. Детектирование: кондуктометрическое. V_{пр}: 10 мкл. ($n = 3$, $P = 0,95$).

Ион	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Концентрация, мг/л	23,5±0,3	38,6±0,3	17,3±0,6	13,1±0,3	9,7±0,7	108±1

Одним из путей улучшения селективности разделения ионов на силикагеле с закрепленной полиаспарагиновой кислотой, на наш взгляд, является оптимизация

соотношения катионо- и анионообменной емкости сорбента путем варьирования условий его синтеза.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Поверхностные силанольные группы силикагеля могут оказывать существенное влияние на закрепленные основные молекулы (амины, аминокислоты). Исключить эти взаимодействия можно, используя органополимерные носители, например, ПС-ДВБ или полиметакрилаты. Удобным носителем для закрепления аминокислотных молекул является сополимер глицидилоксиэтилметакрилата-этилендиметакрилат (ГМА-ЭДМА), выпускаемая под торговой маркой НЕМА (Tessek, Чехия). Для закрепления на ГМА-ЭДМА выбрали аминокислоты из различных групп - Glu (моноаминодикарбоновая кислота), His (гетероциклические аминокислоты) и Arg (диаминомонокарбоновая кислота). Контрольный опыт, поставленный в отсутствие аминокислоты, показал, что в условиях синтеза идет частичный гидролиз сложноэфирных групп матрицы, приводящий к появлению катионообменной емкости.

Сопоставление кислотно-основных свойств аминокислот, закрепленных аминокислот выявило различия в проявляемых свойствах для сорбента с закрепленным аргинином. Для остальных сорбентов также были отмечены более основные свойства при закреплении на полиметакрилатной матрице. Изучение анионообменных свойств показало, что в случае закрепления на ГМА-ЭДМА аргинин проявляет анионообменные свойства, в то время как при закреплении на силикагеле аргинин, даже в сильнокислых растворах с $\text{pH} < 2$, проявляет сильные катионообменные свойства (рис. 15). Для всех полученных сорбентов на основе ГМА-ЭДМА найдены области проявления цвиттерионных свойств, например, для Arg-Нема зависимость удерживания ионов от pH элюента выглядит следующим образом (рис. 16). Катионообменные свойства сорбентов на основе ГМА-ЭДМА по отношению к катионам щелочноземельных металлов отличается от наблюдаемой на карбоксильных катионообменниках более сильным удерживанием катиона кальция, что приводит к обращению порядка элюирования пары $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ (рис.17). Подобный элюотропный ряд, по-видимому, может объясняться дополнительным вкладом комплексобразования в удерживание катионов.

В меньшей степени изменение матрицы сказывается на изменении ионообменных свойств для других аминокислот. Например, для Glu-Нема в кислых элюентах наблюдали слабое удерживание анионов, не характерное для Glu-SiO₂. По-видимому, это связано с меньшим изменением основности аминокислот при закреплении на полиметакрилатной матрице.

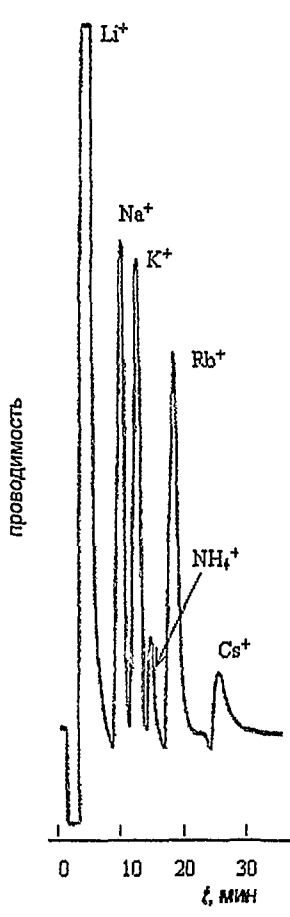


Рис. 15. Хроматограмма модельной смеси катионов щелочных металлов и аммония. Колонка: 250×4,6 мм Arg-SiO₂. Элюент: метансульфоновая кислота, pH 2. 1,0 мл/мин. Детектирование: кондуктометрическое.

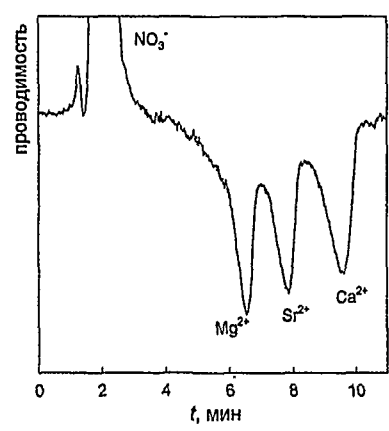
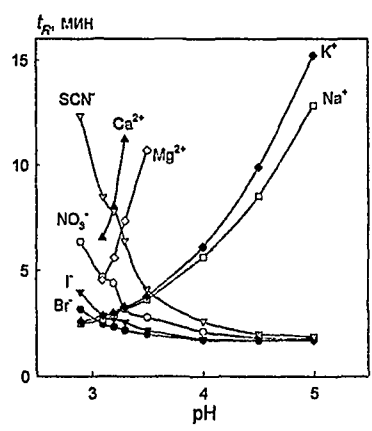


Рис. 16. Зависимость удерживания неорганических катионов и анионов от pH. Колонка 150×4,6 мм Arg-Нема. Элюент 5 мМ лимонная кислота-LiOH.

Рис. 17. Хроматограмма модельной смеси Mg(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂. элюент: 1 мМ лимонная кислота. 1,2 мл/мин. Колонка: 150×4,6 мм Arg-Нема. Детектирование: кондуктометрическое.

Еще один эффект матрицы проявляется в изменении ионообменной селективности. Так, все изученные аминокислотные сорбенты на метакрилатной основе имеют следующие отличия в селективности разделения ионов по сравнению с аналогичными сорбентами на основе кремнезема:

- невысокая селективность разделения катионов щелочных металлов и NH_4^+ ;
- необычный порядок элюирования катионов щелочноземельных металлов: $\text{Mg}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+}$;
- ClO_4^- анион удерживается сильнее SCN^- иона;
- объемные анионы (I^- , SCN^- , ClO_4^-) удерживаются существенно сильнее остальных анионов на ГМА-ЭДМА по сравнению с сорбентами на основе силикагеля;

Для сорбентов с закрепленным гистидином также отмечены некоторые дополнительные различия:

- NO_2^- на метакрилатном сорбенте удерживается сильнее I^- , а на His-SiO₂ элюируется до остальных однозарядных анионов;
- ион SO_4^{2-} на His-Nema элюируется (5 мМ раствором лимонной кислоты) после NO_3^- , а на His-SiO₂ после всех однозарядных анионов.

Общей особенностью сорбентов на основе ГМА-ЭДМА является более низкая эффективность ($N(\text{Arg-Nema}) \approx 7000$ теор. т./м) по сравнению с сорбентами на основе силикагеля ($N(\text{His-SiO}_2) \approx 26000$ теор. т./м).

Все изученные ионообменники на основе ГМА-ЭДМА могут быть использованы для разделения и определения ионов в различных объектах. Высокая селективность по отношению к неорганическим анионам делает анионообменники на основе ГМА-ЭДМА перспективными сорбентами для анализа вод на содержание анионов. К недостаткам изученных сорбентов на основе матрицы НЕМА следует отнести невысокую эффективность разделения, что ограничивает число разделяемых ионов. Поэтому, одним из путей оптимизации разделения ионов на таких сорбентах является выбор более жестких органополимерных матриц, позволяющих использовать более длинные колонки и высокие скорости элюента без сжатия частиц сорбента.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы, охарактеризованы и изучены ионообменные свойства новых цвиттерионных сорбентов на основе трех матриц: сверхсшитого полистирола (ССПС), силикагеля и глицидилоксиэтилметакрилат-этилендиметакрилата (ГМА-ЭДМА). Показана возможность использования сорбентов для селективного разделения ионов в ИХ.
2. Обнаружено, что сорбенты с привитой полиаспарагиновой кислотой на основе силикагеля с разной пористой структурой обладают существенно различающейся анионообменной селективностью.

3. Показано, что увеличение концентрации и pH элюента может приводить к возрастанию в десятки раз эффективности разделения на силикагеле с привитой полиаспарагиновой кислотой.
4. Установлено, что увеличение температуры изменяет селективность одновременного разделения катионов и анионов на силикагеле с привитой полиаспарагиновой кислотой, вплоть до изменения порядка элюирования.
5. Найдены существенные отличия в ионообменных свойствах аминокислот, закрепленных на силикагеле и ГМА-ЭДМА. Для всех сорбентов на основе ГМА-ЭДМА отмечен необычный порядок элюирования катионов щелочноземельных металлов: $Mg^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} \sim Ba^{2+}$.
6. Предложен способ одновременного разделения и определения катионов и анионов в водах на силикагеле с закрепленной полиаспарагиновой кислотой.
7. Показана необычная селективность сульфированных ССПС по отношению к катионам аммония, щелочных и щелочноземельных металлов: $Na^+ < Li^+ < K^+ < Rb^+ < NH_4^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$.
8. Обнаружена высокая селективность сульфированного ССПС при разделении карбоновых кислот. Продемонстрирована возможность использования сорбента для определения кислот в продуктах питания (вино, квас, рассолы).

Основные публикации по материалам диссертации:

Патент на изобретение:

1. П.Н. Нестеренко, П.А. Кебец. Способ хроматографического определения молочной кислоты. Патент на изобретение № 2190214 по заявке № 2001110672, дата поступления 20.04.2001.

Статьи:

2. П.Н. Нестеренко, П.А. Кебец, Ю.В. Волгин. Применение сульфокатионообменника на основе сверхсшитого полистирола для разделения органических кислот. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 801 - 807.
3. M.G. Kiseleva, P.A. Kebets, P.N. Nesterenko. Simultaneous ion chromatographic separation of anions and cations on poly(aspartic acid) functionalized silica. // Analyst. 2001. V.126. № 12. P. 2119 - 2123.
4. П.Н. Нестеренко, П.А. Кебец. Определение молочной кислоты методом ионоэкслюзионной хроматографии на сульфированном сверхсшитом полистироле. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 34 - 36.
5. P.A. Kebets, P.N. Nesterenko. Zwitter ion-exchange properties of sulphonated hypercrosslinked polystyrene. // Mendeleev Commun. 2002. V. 12. № 4. P. 155 - 156.
6. П.А. Кебец, К.А. Кузьмина, П.Н. Нестеренко. Теплоты адсорбции катионов металлов на силикагеле с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой. // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1639 - 1642.

7. П.Н. Нестеренко, П.А. Кебец, К.О. Сочилина. Применение микросферического сульфированного сверхсшитого полистирола в ионной хроматографии. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 523 - 528.
8. P.A. Kebets, E.P. Nesterenko, P.N. Nesferenko, A.J. Alpert. Ion-chromatography performance of polyaspartic acid bonded silica with various pore size at different ionic strength and column temperature. // Mikrochimica Acta. 2004. V. 146. P. 103 - 110.
9. П.А. Кебец, Ю.В. Леоненко, М.В. Малоземов, П.Н. Нестеренко. Сорбция цвиттерных красителей сверхсшитым полистиролом из водных растворов. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. №3. С. 203 - 205.
10. П.А. Кебец, П.Н. Нестеренко. Влияние природы матрицы сорбента на ионообменные свойства закрепленных аминокислот. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 5. С. 773 - 786.
11. П.Н. Нестеренко, П.А. Кебец. Ионообменные свойства силикагеля с ковалентно закрепленным гистидином. // Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. № 1. С. 6 - 13.

Тезисы докладов:

12. P.N. Nesterenko, P.A. Kebets, M. Schunina. Ion-exchange properties of sulfonated hypercrosslinked polystyrene. Abstr. Papers Intern. Ion Chromatogr. Symp. Nice. France. 11-14 September 2000. № 67.
13. П.А. Кебец. Одновременное определение катионов и анионов на силикагеле с привитой полиаспарагиновой кислотой. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001». Москва. 10-13 апреля 2001 г. С. 17.
14. П.А. Кебец, М.Г. Киселева, П.Н. Нестеренко. Ионообменные свойства силикагеля с привитой полиаспарагиновой кислотой. Тезисы VIII Всероссийского симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу. Москва. 15-19 октября 2001 г. № 17.
15. П.А. Кебец, П.Н. Нестеренко. Ионообменные свойства сульфированного сверхсшитого полистирола. Тезисы Всероссийского симпозиума "Современные проблемы хроматографии" (к 100 летию К.В. Чмутова) Москва. 18-22 марта 2002 г. № 84.
16. П.А. Кебец. Применение сульфокатионообменников на основе сверхсшитого полистирола в ионной хроматографии. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». Москва. 9-12 апреля 2002 г. С. 18.
17. К.А. Кузьмина, П.А. Кебец. Влияние температуры на ионохроматографическое разделение катионов металлов на карбоксильных катионообменниках. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». Москва. 9-12 апреля 2002 г. С. 22.
18. П.А. Кебец, П.Н. Нестеренко. Применение сульфированного сверхсшитого полистирола в ионной хроматографии. Материалы Международного симпозиума

"Разделение и концентрирование в аналитической химии" (к юбилею акад. Ю.А. Золотова). Краснодар. 6-11 октября 2002 г. С. 58.

19. P.N. Nesterenko, P.A. Kebets, A. Alpert. Ion-exchange properties of poly(aspartic acid) bonded silica. CIA-2003. 2 Conference uber Ionenanalyse. 24-26 Februar, 2003, Technische Universitat Berlin, Deutschland. S.32.

20. P.A. Kebets, M.G. Kiseleva, A.J. Alpert, P.N. Nesterenko. Pelicular ion-exchange properties of poly-(aspartic acid) bonded silica. 3rd Int. Symposium on separations in BioSciences, 13-18 May, 2003, Moscow, Russia. P. 239.

21. П.А. Кебец, Особенности ионообменных свойств силикагеля с ковалентно закрепленной полиаспарагиновой кислотой. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003». Москва. 15-18 апреля 2003 г. С. 23.

22. Е.П. Нестеренко, П.А. Кебец. Влияние температуры на селективность разделения ионов на цвиттерионном сорбенте. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003». Москва. 15-18 апреля 2003 г. С. 34.

23. П.А. Кебец, П.Н. Нестеренко. Влияние матрицы сорбента на ионообменные свойства, закрепленных на поверхности аминокислот. Сборник тезисов Всероссийской конференции "Хроматография и хроматографические приборы". Москва. 15-19 марта 2004 г. С. 132.

24. П.А. Кебец. Ионообменные свойства метакрилатных сорбентов с ковалентно закрепленными аминокислотами. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». Москва. 12-15 апреля 2004 г. С. 19.

25. П.А. Кебец, Ю.В. Леоненко. Ионообменные свойства сверхсшитого полистирола, динамически модифицированного патентованным синим. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». Москва. 12-15 апреля 2004 г. С. 20.

26. П.А. Кебец, Л.В. Радченко, Ю. Леоненко, М.В. Малоземов, П.Н. Нестеренко. Новые сорбенты для ионной хроматографии, полученные адсорбцией цвиттерионных красителей на сверхсшитом полистироле. VII Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004». Новосибирск. 11-16 октября 2004 г. Секция 4. № СД-III-14.

27. П.А. Кебец, П.Н. Нестеренко. Оптимизация параметров хроматографического разделения ионов на цвиттерионном сорбенте. Материалы II Международного симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии" (к юбилею акад. Б.Ф. Мясоедова). Краснодар. 25–30 сентября 2005 г. С. 182.

Принято к исполнению 09/11/2006
Исполнено 09/11/2006

Заказ № 903
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш.. 36
(495) 975-78-56
www.autoreferat.ru

2006A
27454

NE 7454