

УДК 543.7+543.4+544.7

© А. Ю. Шмыков, А. Н. Красовский, Н. А. Бубис, С. В. Мякин,
Л. Ш. Боридько, Л. М. Кузнецов, В. Е. Курочкин

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК С НЕЙТРАЛЬНЫМИ И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Исследованы структура и закономерности изменения поверхностной энергии модельных полимерных покрытий на кварце, а также электрокинетические свойства полых сегментированных кварцевых колонок (СКК) с покрытиями неполярного атактического полистирола и отрицательно заряженной полистиролсульфонокислоты при соотношении длин соответствующих сегментов 2:1 и 1:2. Показано, что СКК характеризуются высоким электроосмотическим потоком (ЭОП), практически не зависящим от величины pH растворов электролита. Электрокинетическая подвижность маркера ЭОП (диметилсульфоксида) в таких колонках предопределяется соотношением длин сегментов с электрически нейтральным и отрицательно заряженным полимерными сорбентами.

Кл. сл.: кварц, сегментированные полистирольные и полистиролсульфонкислотные колонки

ВВЕДЕНИЕ

Применение капиллярной электрохроматографии в биохимическом анализе для разделения биополимеров часто ограничено необратимой адсорбцией биополимеров на поверхности сорбентов, существенно снижающей эффективность разделения анализов и воспроизводимость параметров удерживания, а также чувствительность детектирования [1, 2].

Введение фиксированных электрических зарядов на поверхность сорбентов является одним из способов предотвращения необратимой адсорбции анализов [1, 2], который позволяет контролировать величину и направление электроосмотического потока (ЭОП). Однако такой способ сопряжен с кулоновским притяжением либо отталкиванием заряженных молекул анализов с противоположно и одноименно заряженными сорбентами.

При разноименных электрических зарядах на поверхности сорбента и молекул анализа электростатическое притяжение проявляется в размытии пиков и часто для полиамфолитов, к которым относятся белки и (поли)-пептиды, служит причиной их необратимой адсорбции [1–3]. При одноименных зарядах сорбента и молекул анализа удерживание последних практически отсутствует, что снижает селективность их разделения.

Альтернативный подход, направленный на по-

вышение эффективности разделения в КЭХ, состоит в использовании мультисорбентных или сегментированных колонок (СКК), в которых сегменты содержат две или более стационарные фазы с различными удерживающими свойствами. В работах [4] и [5, 6] изучены СКК с набивными и монолитными сегментами соответственно, а также электростатические взаимодействия анализов с заряженными функциональными группами стационарной фазы. Показано [4–6], что СКК позволяют регулировать ЭОП, селективность и удерживание анализов, причем зависимость скорости ЭОП от соотношения длин сегментов с различными зарядами сорбентов в СКК имеет линейный характер.

Вместе с тем СКК не получили широкого применения, несмотря на возможность существенного увеличения разрешающей способности систем разделения в КЭХ. Поэтому в данной работе изучены полые СКК для КЭХ, в которых сегмент с электрически нейтральным полимерным сорбентом [7, 8] обеспечивает удерживание и высокую селективность разделения при исключении паразитных электростатических взаимодействий и необратимой адсорбции анализов. Второй сегмент колонки с отрицательно заряженным полимерным сорбентом предопределяет возможность регулирования ЭОП.

В работе исследовали функционально-химический состав и структуру поверхности модель-

ных полимерных покрытий на плавленом кварце. С этой целью определены закономерности изменения поверхностной энергии модельных полимерных покрытий на кварце при переходе от нейтрального полистирольного (ПС) покрытия к отрицательно заряженному полистирол-сульфокислотному (ПСС) покрытию. Проведен сравнительный анализ электрокинетических свойств СКК с покрытиями на основе нейтрального ПС и отрицательно заряженного ПСС в зависимости от соотношения длин соответствующих сегментов колонок и величины pH растворов электролита.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе получены полимерные покрытия на кварцевых стеклах марки КУ-1 (ГОСТ 15130–86, продлен в 1997 г.) [9]. Двухсторонние покрытия на пластинах плавленого кварца КУ-1 размером 10×10 мм и толщиной 1.0 ± 0.1 мм получали осаждением из растворов в хлороформе (ч.д.а., Реахим) атактического ПС ($M_n = 9.1 \times 10^6$ Да, характеристическая вязкость в растворе — 8.3 дл/г при 298 К, Sigma-Aldrich, UK) концентрацией $c = 0.1$ – 0.7 г/дл.

Для снижения содержания кислотных, нейтральных и слабоосновных силанольных групп на поверхности кварцевых стекол и полых кварцевых капилляров длиной 45 см, внешним диаметром 360 мкм, внутренним диаметром 50 мкм (Polymicro Technologies LLC, USA), предназначенных для получения полимерных покрытий в СКК, образцы кварца предварительно модифицировали 2 % раствором олигомерного диизоцианата Cross-linker CX-100 (содержание изоцианатных групп 5.6 %, $M_n = 1500$, Cytec, USA) в сухом ацетоне (Реахим) при 313 К в течение 1 ч.

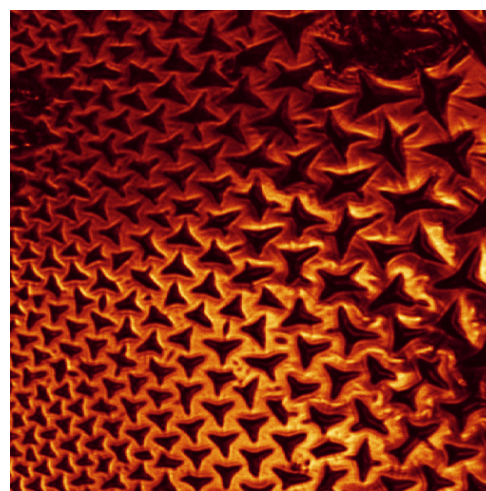
Покрытия ПСС (сополимера стирола, этилена, бутилена и стирол-сульфокислоты с содержанием стиролсульфокислотных групп — 52 %, Sigma-Aldrich, UK) на пластинах кварца КУ-1 и внутренней поверхности кварцевых капилляров, предварительно модифицированных растворами олигомерного диизоцианата CX-100 и ПС, получали осаждением из раствора ПСС в смеси 1-пропанола (85.3 %), 1,2-дихлорэтана (6.3 %) и тетрагидрофурана (3.2 %) при концентрации ПСС, равной 5.2 %. Модельные покрытия ПС и ПСС на кварцевых пластинах КУ-1 сушили на воздухе при 318 К в течение 1 ч [10].

Для получения СКК с нейтральным и отрицательным электрическими зарядами сегментов, полый капилляр с покрытием ПС заполняли раствором ПСС на расстояние $66 \pm 5\%$ и $33 \pm 5\%$ от общей длины капилляра ($l_0 = 45$ см), которое соответствует отношению длин сегментов ПСС и ПС, равному 2:1 и 1:2. Покрытия ПС и ПСС на внут-

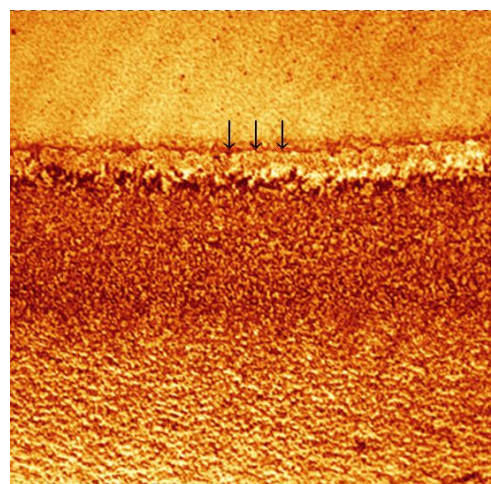
ренней поверхности СКК сушили в потоке азота (при давлении 2 бара) в течение 40 мин при 318 К.

1.1. Приборы и оборудование

Морфологию модельных полимерных покрытий на модифицированном кварце изучали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) на приборе LEICA TCL SL (Germany) в режиме отражения монохроматического света ($\lambda = 488$ нм) при увеличении 250–500 (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Изображения участков поверхности 200×200 (а) и 420×420 мкм (б) полимерных покрытий, полученных осаждением полистирола (а) и полистиролсульфокислоты (б) из растворов на кварце КУ-1, обработанного олигомерным диизоцианатом CX-100, по данным КЛСМ.

Концентрация полистирола в растворе $c = 0.2$ г/дл полистиролсульфокислоты — 5.2 %. Стрелками обозначена граница раздела фаз между полистирольным и полистиролсульфокислотным участками покрытий на кварце

Табл. 1. Интегральная интенсивность A дублетной полосы 3674/3620 см^{-1} валентных колебаний силанольных групп в ИК-спектрах поглощения образцов кварца КУ-1, краевые углы θ смачивания водой и Гл, а также полярная γ^p и дисперсионная γ^d компоненты полной поверхностной энергии образцов кварца КУ-1, обработанных растворами олигомерного диизоцианата СХ-100, атактического полистирола и полистиролсульфофокислоты

Образцы	$A, \text{см}^{-1}$ $\pm 5\%$	Краевые углы θ , ± 1 град		γ^p мДж/м ² $\pm 3\%$	γ^d
		Вода	Гл		
Исходный кварц КУ-1	19.0	51	61	58	2
КУ-1, обработанный СХ-100	13.3	73	76	30	3
КУ-1, обработанный СХ-100 и ПС*	14.2	72	74	29	4
КУ-1, обработанный СХ-100, ПС и ПСС	31.6	46	74	104	6

Примечание. Погрешность определения поверхностной энергии смачивания образцов кварца и покрытий на кварце водой и Гл равна $\pm 3\%$.

* — Для концентрации ПС в растворе в хлороформе, равной 0.25 г/дл

Краевые углы θ смачивания водой и глицерином (Гл) исходных и модифицированных олигомерным диизоцианатом СХ-100 образцов кварца КУ-1 и модельных покрытий ПС и ПСС на кварце измеряли методом регистрации изображения лежащей капли [11] на установке, аналогичной прибору DSA14 (Kruss, Germany). Измеряли диаметр d основания и высоту h капли [9] для 4–6 капель на каждой из двух сторон пластин кварца. Усредненные краевые углы θ смачивания рассчитывали из значений h и d по способу [10, 11] с погрешностью ± 1 град (табл. 1).

ИК-спектры поглощения кварца КУ-1, обработанного диизоцианатом СХ-100, и покрытий ПС и ПСС на кварце получены на Фурье-спектрометре Vertex-80 (Bruker, Germany) в координатах (оптическая плотность D —волновое число ν [см^{-1}]) в области 2100–4000 см^{-1} с разрешением 0.6 см^{-1} (рис. 2, 3).

1.2. Методы обработки и исследования материалов

Дисперсионную γ^d и полярную γ^p компоненты полной поверхностной энергии γ образцов кварца КУ-1 и модельных покрытий ПС и ПСС на кварце рассчитывали из краевых углов θ смачивания образцов водой и Гл по методу Фоукса [11]. Были приняты следующие значения дисперсионной и полярной поверхностной энергии воды (γ_1^d, γ_1^p) и Гл (γ_2^d, γ_2^p) на границе с воздухом, равные соответственно 22, 50.2 и 34, 25.4 мДж/м² [8] (табл. 1).

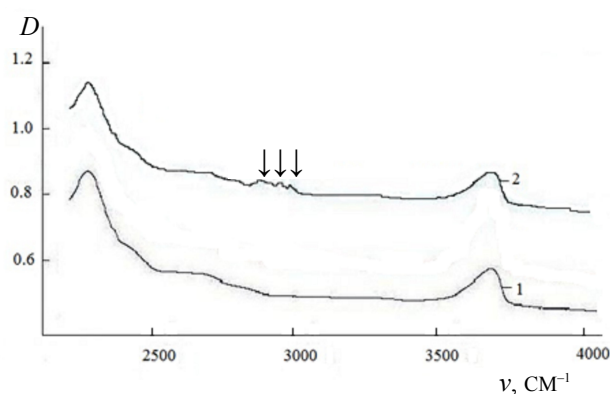


Рис. 2. ИК-спектры поглощения кварца КУ-1, обработанного растворами диизоцианата СХ-100 (1) и полистирола (2), в координатах (оптическая плотность D —волновое число ν [см^{-1}]) в области 2100–4000 см^{-1} . Стрелками обозначены полосы поглощения полистирола — 2850, 2924 и 3001 см^{-1}

Скорость ЭОП измеряли стандартным способом [2, 3], принятым для определения электроповерхностных характеристик кварцевых капиллярных колонок и величины ζ -потенциала на поверхности сорбента. Для сравнения электрокинетических свойств СКК оценивали ЭОП немодифицированного капилляра, а также полых капиллярных колонок с электрически нейтральным и отрицательно заряженным полимерными покрытиями.

Электромиграционные характеристики капиллярных колонок (общей длиной $l_0 = 45$ см) определяли на приборе капиллярного электрофореза

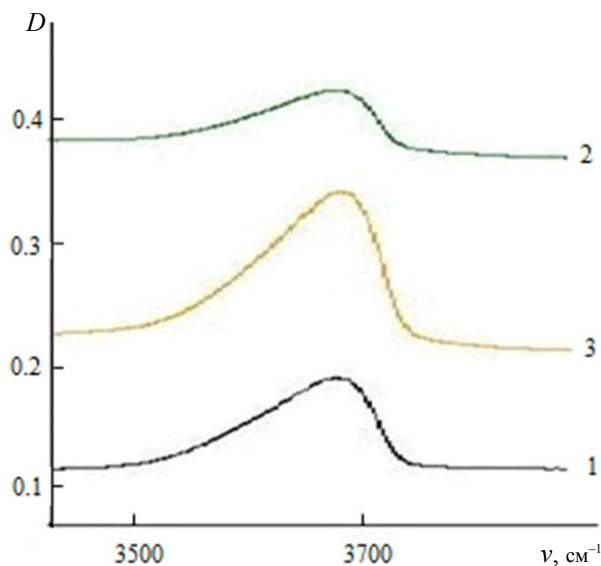


Рис. 3. ИК-спектры поглощения образцов кварца КУ-1: исходного (1) и последовательно обработанных растворами диизоцианата СХ-100 и полистирола (2), а также раствором полистиролсульфокислоты (3) в координатах (оптическая плотность D —волновое число ν [см^{-1}]) в области 3400–4000 см^{-1}

Нанофор-01 (ИАП РАН). Изучали колонки с нейтральным ПС покрытием, полученным в области концентрации $c = 0.1$ – 0.7 г/дл, а также с отрицательно заряженным ПСС покрытием на внутренней поверхности капилляра и для СКК с нейтральным и отрицательным зарядами полимерных покрытий сегментов при отношении длин сегментов 1:2 и 2:1 в сравнении с исходным немодифицированным кварцевым капилляром.

В качестве маркера ЭОП использовали электрически нейтральное и поглощающее в УФ-области спектра низкомолекулярное соединение — диметилсульфоксид (ДМСО с $\text{p}K_{\text{a}} = 35.1$ и $\text{p}K_{\text{BH}^+} = -2.7$) [12]. ДМСО вводили в растворы электролитов: 0.03 М Бицин pH 9, 0.03 М Tris pH 7, 0.03 М MES pH 4 в количестве 10 % по объему. ДМСО при приложенном напряжении E движется со скоростью ЭОП [1, 2], что позволяет измерить электроосмотическую подвижность μ_{eo} маркера ЭОП в колонках.

Спектрофотометрическое детектирование маркера ДМСО проводили при $\lambda = 214 \pm 2$ нм. Рабочее напряжение составляло 10 кВ. Термостатирование капиллярных колонок проводили в течение 30 мин при 298 К. Ввод пробы — гидродинамическим способом (при давлении 0.05 бара) в течение 3 с.

Электроосмотическую подвижность μ_{eo} определяли по формуле

$$\mu_{\text{eo}} = l_0 / t E, \quad (1)$$

где l_0 — длина капилляра до детектора, t — время перемещения маркера ЭОП в секундах, E — напряженность электрического поля [1, 2].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Морфология полимерных покрытий на кварце

Согласно данным КЛСМ, структура участков поверхности покрытий, полученных из растворов ПС и ПСС на кварце КУ-1, модифицированном диизоцианатом СХ-100, характеризуется различной упаковкой макромолекул (рис. 1, а, б). При осаждении ПС на кварце из разбавленного раствора в хлороформе ($c = 0.2$ г/дл) обнаружено однородное квазипериодическое распределение частиц ПС на поверхности (рис. 1, а). В области концентрации $c \geq 0.4$ г/дл подобная структура покрытий ПС на кварце не образуется [8].

Ранее показано [7], что при осаждении ПСС из раствора на кварце КУ-1, предварительно обработанном диизоцианатом СХ-100 и ПС, формируется однородная структура физической сетки со средним размером агрегатов полимерных частиц ≤ 1 мкм и амплитудой высоты неоднородностей, равной ~ 160 нм (рис. 1, б). При этом образуются два дополняющих друг друга бесконечных кластера, что указывает [10] на совместимость ПС и ПСС при их последовательном осаждении из растворов на кварце.

2.2. Поверхностная энергия полимерных покрытий на кварце

В результате обработки кварца КУ-1 раствором СХ-100 возрастают краевые углы θ смачивания кварца водой и Гл и падает полярная компонента γ^p полной поверхностной энергии $\gamma = \gamma^p + \gamma^d$. Для кварцевого стекла КУ-1 и образцов кварца, обработанных диизоцианатом СХ-100, а также покрытий ПСС на модифицированном кварце, вклад дисперсионной компоненты γ^d в полную поверхностную энергию γ незначителен ($< 15\%$, табл. 1).

В ИК спектрах поглощения образцов кварца, последовательно обработанных растворами диизоцианата СХ-100, ПС и ПСС, интегральная интенсивность A дублетной полосы $3674/3620$ см^{-1} валентных колебаний силанольных групп изменяется симбатно с полярной компонентой γ^p полной поверхностной энергии (табл. 1, рис. 2, 3).

Для покрытий ПС на модифицированном кварце показано [8], что полярная компонента γ^p поверхностной энергии зависит от концентрации ПС

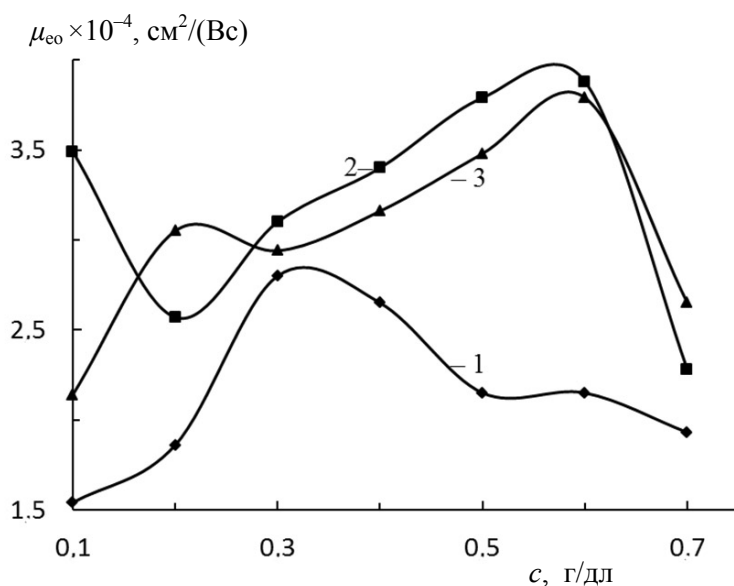


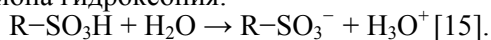
Рис. 4. Зависимости электроосмотической подвижности μ_{eo} маркера ДМСО от концентрации c полистирола, полученные для полых полистирольных колонок при значениях рН электролита: 4 (1), 7 (2) и 9 (3), 298 К

Табл. 2. Электроосмотическая подвижность $\mu_{eo} \times 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{Вс})$ маркера электроосмотического потока — ДМСО для исходного кварцевого капилляра (а) и полых капиллярных колонок с полистирольным (б) и полистиролсульфокислотным (в) покрытиями в зависимости от величины рН водного электролита

рН	а	б	в
4	2.41 ± 0.02	1.86 ± 0.01	4.73 ± 0.05
7	4.80 ± 0.04	2.57 ± 0.02	3.92 ± 0.04
9	6.43 ± 0.04	3.05 ± 0.02	4.11 ± 0.04

в растворе в хлороформе. Она достигает минимума при $c \approx 0.3$ г/дл и максимума вблизи $c = 0.6$ г/дл, что объясняется влиянием толщины покрытия и однородности заполнения поверхности ПС на эффективность экранирования силанольных групп кварца диизоцианатом СХ-100 и ПС [7, 10, 13, 14] (рис. 4).

Полярная компонента γ^p поверхностной энергии покрытий ПСС на кварце КУ-1, модифицированном диизоцианатом СХ-100 и ПС, превышает величину γ^p , характерную для исходного кварца (табл. 1, 2). Этот эффект объясняется высокой поверхностной концентрацией сульфокислотных групп, способных в водной среде отщеплять протон с образованием сульфокислотного аниона и иона гидроксония:



2.3. Электрокинетические параметры сегментированных колонок

В табл. 2 приведены результаты измерения электроосмотической подвижности μ_{eo} ДМСО

в зависимости от величины рН рабочего электролита для исходного кварцевого капилляра и полых колонок с покрытиями на основе ПС и ПСС. Величины ЭОП для исходного кварцевого капилляра в области значений рН = 4–9 согласуются с литературными данными [1].

Для капиллярной колонки с покрытием ПС ($c = 0.2$ г/дл) обнаружено двухкратное снижение электроосмотической подвижности μ_{eo} относительно исходного капилляра (табл. 2). Можно предположить, что ПС на внутренней поверхности капилляра не должен генерировать ЭОП, т. к. не содержит полярных функциональных групп. Однако [16] ароматические кольца ПС способны к π - π -взаимодействию между собой и могут генерировать на поверхности ПС центры адсорбции, например, с $pK_a = 0.8$ и 7.3 [10].

Ранее показано [16], что изменение знака анизотропии поляризуемости $\alpha_p - \alpha_s$ ПС в граничных слоях на кристаллах (стеклах) в результате перехода от разбавленным к концентрированным растворам ПС вызвано изменением механизма

Табл. 3. Электроосмотическая подвижность $\mu_{eo} \times 10^{-4} \pm 2\%$ см²/(Вс) маркера ДМСО для полых капиллярных колонок с полистирольным и полистиролсульфокислотным сегментами при соотношении длин соответствующих сегментов 1:2 (а) и 2:1 (б) в области значений pH раствора электролита 4–9, 298 К

pH	а	б
4	4.32	3.22
7	4.32	3.63
9	4.73	4.32

Примечание. Длина сегментов капиллярных колонок на основе полистирольного и полистиролсульфокислотного покрытий соответственно равна: 15 см ПС + 30 см ПСС (а) и 30 см ПС + 15 см ПСС (б).

поджатия и взаимопроникновения клубков в растворе. Эти эффекты приводят к росту флуктуации плотности упаковки цепей и вклада ароматических колец во взаимодействие макромолекул в покрытиях [17].

Содержание полярных центров адсорбции на поверхности покрытий ПС на кварце может предопределяться концентрацией ПС и величиной pH электролита. Экстремальный вид концентрационных кривых электроосмотической подвижности маркера ЭОП $\mu_{eo}(c)$ подтверждают такое предположение (рис. 4). Максимумы на кривых $\mu_{eo}(c)$ при $c \approx 0.3$ и 0.6 г/дл в области значений pH = 4–9 для колонок с покрытиями ПС указывают о наличии на поверхности сорбента центров адсорбции различной природы [8].

Анионное покрытие ПСС в полый капиллярной колонке эффективно подавляет адсорбционную активность кислотных силанольных групп кварца $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ($\text{pK}_a = 2.5$) [7, 13, 14]. Такая колонка обладает преимуществом по сравнению с исходным капилляром, т. к. обеспечивает стабильность величины ЭОП в широком диапазоне значений pH за счет наличия на поверхности легко ионизирующихся сульфокислотных групп (табл. 2).

Отметим, что максимальная величина ЭОП для исходного кварцевого капилляра несколько превышает ЭОП для колонки с анионным покрытием на основе ПСС, которое содержит сульфокислотные группы с отрицательным электрическим зарядом. Этот эффект обусловлен тем, что концентрация полярных групп $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ на поверхности покрытия ПСС несколько ниже содержания силанольных групп на поверхности исходного капилляра.

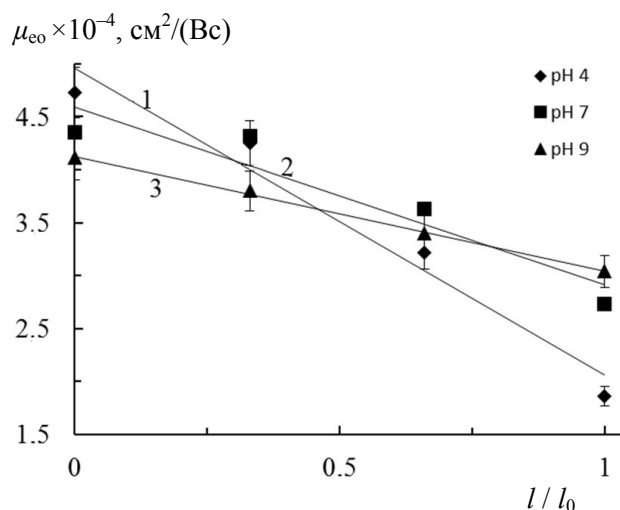


Рис. 5. Зависимость скорости μ_{eo} маркера ДМСО от относительной длины l/l_0 нейтрального полистирольного сегмента капиллярной колонки при значениях pH электролита, равных 4 (1), 7 (2) и 9 (3). Температура 298 К

В СКК с нейтральным ПС-сегментом рост подвижности маркера ЭОП (ДМСО) в области значений pH раствора электролита 4–9 обусловлен блокированием несущего частичный положительный заряд ароматического кольца ПС [17] свободными гидроксильными группами (табл. 3).

Напротив, в случае ПСС-сегмента при pH = 4 преобладают эффекты протонирования и гидратации сульфогрупп $\text{R}-\text{SO}_3^-$ с образованием иона гидроксония H_3O^+ и прочной водородной связи: $\text{R}-\text{SO}_3^- \dots \text{H}_3\text{O}^+$ [15], что хорошо объясняет высокую подвижность маркера ЭОП (ДМСО). Снижение скорости ЭОП в области pH = 7–9 связано с ионизацией групп $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ и донорно-акцепторными взаимодействиями между группами $\text{R}-\text{SO}_3^-$ и молекулами ДМСО с частичным положительным зарядом на атоме серы [12].

Сочетание сегментов на основе ПС и ПСС обеспечивает стабилизацию скорости ЭОП в СКК в широкой области значений pH за счет взаимной компенсации эффектов ионизации и блокирования поверхностных центров адсорбции ПС и функциональных групп ПСС (табл. 3).

Данные, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что во всем рассматриваемом диапазоне значений pH раствора электролита наблюдается линейная зависимость скорости μ_{eo} ЭОП от относительной длины l/l_0 нейтрального полистирольного сегмента при переходе от колонки на основе ПСС с отрицательно заряженной поверхностью ($l/l_0 = 0$) к колонке на основе ПС

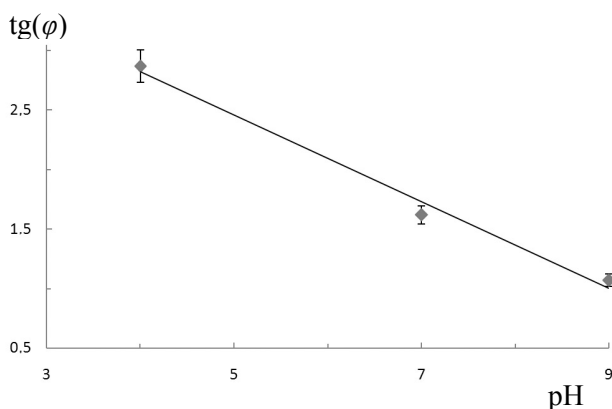


Рис. 6. Тангенс угла φ наклона прямых в координатах (скорость $\Delta\mu_{eo}$ маркера ДМСО—относительная длина $\Delta l/l_0$ полистирольного сегмента колонки) в зависимости от величины pH раствора электролита

с нейтральной поверхностью полимерного слоя сорбента ($l/l_0 = 1$).

Полученные данные согласуются с результатами количественного описания ЭОП в сопряженных набивных и монолитных капиллярных колонках, приведенными в работах [4–6]. Согласно [4], скорость μ_{eo} ЭОП в СКК, состоящей из двух монолитных капиллярных колонок, равна среднему значению собственных скоростей μ_{eo1} и μ_{eo2} для каждой колонки (рис. 5):

$$\mu_{eo} = (\mu_{eo1} l_1 + \mu_{eo2} l_2) / l_0, \quad (2)$$

где μ_{eo1} и μ_{eo2} — скорости ЭОП в колонках № 1 и 2 соответственно; l_1 , l_2 — длина сопряженных колонок (сегментов); l_0 — общая длина колонки.

Отметим, что тангенс угол наклона линейных корреляций $\mu_{eo}(l/l_0)$, равный $\Delta\mu / \Delta(l/l_0)$, линейно снижается с ростом величины pH в области 4–9, что соответствует представлениям о взаимной компенсации эффектов ионизации и блокирования центров адсорбции и полярных функциональных групп на поверхности полимерных сорбентов ПС и ПСС (рис. 6, табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучены функционально-химический состав и морфология поверхности модельных полимерных покрытий на кварце КУ-1, а также рассчитаны электрокинетические характеристики сегментированных кварцевых колонок с нейтральным и отрицательным электрическими зарядами полимерных сорбентов при соотношении длин сегментов 1:2 и 2:1.

Проведен сравнительный анализ электрокинетических характеристик полых сегментированных колонок с нейтральным и отрицательно заряжен-

ным полимерными сорбентами и с различным соотношением длин сегментов, а также характеристик исходного немодифицированного кварцевого капилляра.

Колонки с сегментами на основе покрытий ПС и отрицательно заряженной ПСС обладают высоким ЭОП, который слабо зависит от величины pH растворов электролита в области pH = 4–9 при соотношении длин соответствующих сегментов, равном 1:2.

Скорость ЭОП в сегментированных капиллярных колонках можно направленно регулировать изменением соотношения длин сегментов с покрытиями на основе нейтрального ПС и отрицательно заряженной ПСС. Селективность разделения полярных аналитов (например, катионов щелочных и щелочно-земельных металлов) на сегментированных колонках предопределяется абсолютной длиной нейтрального ПС сегмента и концентрацией полимера в растворе при осаждении на кварце.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00625.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. СПб.: Наука, 2009. 320 с.
2. Delgado A.V., Arroyo F.J. Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis / Ed. by A.V. Delgado. NY: Marcel Dekker, 2002. 580 p.
3. Liapis A.I., Grimes B.A. Modeling the velocity field of the electroosmotic flow in charged capillaries and in capillary columns packed with charged particles: interstitial and intraparticle velocities in capillary electrochromatography systems // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 877, no. 1-2. P. 181–215. Doi: 10.1016/S0021-9673(00)00185-0.
4. Rarenga S., El Rassi Z. Controlling retention, selectivity and magnitude of EOF by segmented monolithic columns consisting of octadecyl and naphthyl monolithic segments-applications to RP-CEC of both neutral and charged solutes // Electrophoresis. 2011. Vol. 32. P. 1033–1043.
5. Nashabeh W., El Rassi Z. Coupled fused silica capillaries for rapid capillary zone electrophoresis of proteins // J. High Resolut. Chromatogr. 1992. Vol. 15. P. 289–292.
6. Nashabeh W., El Rassi Z. Fundamental and practical aspects of coupled capillaries for the control of electroosmotic flow in capillary zone electrophoresis of proteins // J. Chromatogr. 1993. Vol. 632. P. 157–164.
7. Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Филиппов В.Н., Васильева И.В., Мякин С.В., Осмоловская Н.А., Борисова С.В., Курочкин В.Е. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфонокислоты на плавном кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 4. С. 51–58. URL: <http://213.170.69.26/mag/2009/abst4.php#abst6>.
8. Shmykov A.Yu., Krasovski A.N., Bubis N.A. et al.

- Electromigration properties of capillary columns with polystyrene coating as a stationary phase // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 89, no. 12. P. 1978–1984.
9. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 216 с.
 10. Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Осмоловская Н.А., Мякин С.В., Курочкин В.Е. ИК-спектры и структура поверхности покрытий полистирола и полистирол-сульфоокислоты на плавленом кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2014. Т. 24, № 2. С. 5–15.
 11. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 200 с.
 12. Bordwell F.G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution // Acc. Chem. Res. 1988. Vol. 21. P. 456–463.
 13. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. в 2 ч. Ч. 2. М.: Мир, 1982. 919 с.
 14. Itoh N., Stoneham A.M., Tanimura K. Transient defects and electronic excitation // Structure Imperfections Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide. Wiley, 2000. P. 329–347.
 15. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с. (Zundel G. Hydration and Intermolecular Interaction. NY and London: Academic Press, 1969. 382 p.).
 16. Krasovskii A.N., Novikov D.V., Osmolovskaya N.A., Borisova S.V. ATR IR spectra and structure of boundary layers of atactic polystyrene // Polymer Sci. Ser. A. 2012. Vol. 54, no. 6. P. 451–458.
 17. Krasovskii A.N., Lavrent'ev V.K., Novikov D.V., Osmolovskaya N.A. The coil → blob transition in atactic poly(styrene) films // Phys. Solid State. 2010. Vol. 52, no. 4. С. 862–867.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург (Шмыков А.Ю., Красовский А.Н.,
Бубис Н.А., Боридько Л.Ш., Курочкин В.Е.)**

**Санкт-Петербургский государственный технологи-
ческий институт (технический университет)
(Мякин С.В.)**

**Санкт-Петербургский государственный экономиче-
ский университет (Кузнецов Л.М.)**

Контакты: Шмыков Алексей Юрьевич,
shmykov.alexey@gmail.com

Материал поступил в редакцию: 23.06.2017

STUDY OF ELECTROKINETIC PROPERTIES OF SEGMENTED CAPILLARY COLUMNS WITH NEUTRAL AND NEGATIVELY CHARGED POLYMER SORBENTS

A. Yu. Shmykov¹, A. N. Krasovskii¹, N. A. Bubis¹, S. V. Mjakin²,
L. Sh. Boridko^{1,2}, L. M. Kuznetsov³, V. E. Kurochkin¹

¹Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia

²St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Russia

³St. Petersburg State University of Economics, Russia

Structure and trends of surface energy changes in model polymer coatings on fused silica are studied and electrokinetic properties are characterized for hollow segmented fused silica columns (SFSC) coated with atactic polystyrene and poly(styrenesulfonic acid) as non-polar and negatively charged segments with the ratios of their lengths 2:1 and 1:2. SFSC are shown to provide a high electroosmotic flow (EOF) almost independent on pH value of electrolyte solutions. Electrokinetic mobility of EOF marker (dimethylsulfoxide) in the studied columns is determined by the ratio of lengths between electrically neutral and negatively charged polymer sorbents.

Keywords: fused silica, segmented polystyrene and poly(styrenesulfonic acid) columns

REFERENCES

1. Belen'kij B.G. *Vysokoeffektivnyj kapillyarnyj ehlektroforez* [High performance capillary electrophoresis]. Saint Petersburg, Nauka Publ., 2009. 320 p. (In Russ.).
2. Delgado A.V., Arroyo F.J. *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*. Ed. by A.V. Delgado. NY, Marcel Dekker, 2002. 580 p.
3. Liapis A.I., Grimes B.A. Modeling the velocity field of the electroosmotic flow in charged capillaries and in capillary columns packed with charged particles: interstitial and intraparticle velocities in capillary electrochromatography systems. *J. Chromatogr. A*, 2000, vol. 877, no. 1–2, pp. 181–215. Doi: 10.1016/S0021-9673(00)00185-0.
4. Rarenga S., El Rassi Z. Controlling retention, selectivity and magnitude of EOF by segmented monolithic columns consisting of octadecyl and naphthyl monolithic segments-applications to RP-CEC of both neutral and charged solutes. *Electrophoresis*, 2011, vol. 32, pp. 1033–1043. Doi: 10.1002/elps.201000563.
5. Nashabeh W., El Rassi Z. Coupled fused silica capillaries for rapid capillary zone electrophoresis of proteins. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1992, vol. 15, pp. 289–292. Doi: 10.1002/jhrc.1240150503.
6. Nashabeh, W., El Rassi Z. Fundamental and practical aspects of coupled capillaries for the control of electroosmotic flow in capillary zone electrophoresis of proteins. *J. Chromatogr.*, 1993, vol. 632, pp. 157–164. Doi: 10.1016/0021-9673(93)80039-B.
7. Krasovsky A.N., Shmykov A.Yu., Filippov V.N., Vasiljeva I.V., Mjakin S.V., Osmolovskaya N.A., Borisova S.V., Kurochkin V.E. [Study of the surface properties of coatings comprising a mixture of polystyrene and poly(styrenesulfonic acid) on the fused silica glass]. *Nauchnoe Priboroostroenie* [Scientific Instrumentation], 2009, vol. 19, no. 4, pp. 51–58. (In Russ.). URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2009/abst4.php#abst6>.
8. Shmykov A.Yu., Krasovskii A.N., Bubis N.A., Bulyanitsa A.L., Esikova N.A., Kuznetsov L.M., Kurochkin V.E. Electromigration properties of capillary columns with polystyrene coating as a stationary phase. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol. 89, no. 12, pp. 1978–1984. Doi: 10.1134/S1070427216120089.
9. Zolotarev V.M., Morozov V.N., Smirnova E.V. *Opticheskie postoyannye prirodnyh i tekhnicheskikh sred* [Optical constants of natural and technical environments]. Leningrad, Chemistry Publ., 1984. 216 p. (In Russ.).
10. Krasovskii A.N., Shmykov A.Yu., Osmolovskaya N.A., Mjakin S.V., Kurochkin V.E. [IR spectra and surface structure of polystyrene and polystyrene sulfonic acid coatings on fused silica glass]. *Nauchnoe Priboroostroenie* [Scientific Instrumentation], 2014, vol. 24, no. 2, pp. 5–15. (In Russ.). URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2014/abst2.php#abst1>.
11. Pugachevich P.P., Beglyarov E.M., Lavygin I.A. *Poverhnostnye yavleniya v polimerah* [The surface phenomena in polymers]. Moscow, Chemistry Publ., 1982. 200 p. (In Russ.).
12. Bordwell F.G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. *Acc. Chem. Res.*, 1988, vol. 21, pp. 456–463. Doi: 10.1021/ar00156a004.
13. Iler R. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley, 1979. 896 p. (Russ. ed.: Ajler R. *Himiya kremnezema*. Vol. 2. Moscow, Mir Publ., 1982. 919 p.).
14. Itoh N., Stoneham A.M., Tanimura K. Transient defects and electronic excitation. *Structure Imperfections Amorph-*

- ous and Crystalline Silicon Dioxide*. Wiley, 2000, pp. 329–347.
15. Zundel G. *Hydration and Intermolecular Interaction*. NY and London: Academic Press, 1969. 382 p. (Russ. ed.: Cundel' G. *Gidrataciya i mezhmolekulyarnoe vzaimodejstvie*. Moscow, Mir Publ., 1972. 404 p.).
16. Krasovskii A.N., Novikov D.V., Osmolovskaya N.A., Borisova S.V. ATR IR spectra and structure of boundary layers of atactic polystyrene. *Polymer Sci. Ser. A.*, 2012, vol. 54, no. 6, pp. 451–458.
17. Krasovskii A.N., Lavrent'ev V.K., Novikov D.V., Osmolovskaya N.A. The coil → blob transition in atacticpoly(styrene) films. *Phys. Solid State*, 2010, vol. 52, no. 4, pp. 862–867.
Doi: 10.1134/S106378341004030X.

Contacts: *Shmykov Aleksey Yur'evich*,
shmykov.alexey@gmail.com

Article received in edition: 23.06.2017