



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13418

### **Закономерности удерживания неорганических ионов на аминированных неподвижных фазах на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола в среде с высоким содержанием ацетонитрила**

**Мария Алексеевна Смагина, Анна Олеговна Хрисанфова, Елизавета Дмитриевна Иванова, Элина Алексеевна Каринская, Михаил Александрович Статкус, Олег Алексеевич Шпигун, Алла Валерьевна Чернобровкина** 

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,  
chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru 

**Аннотация.** В данной работе изучали закономерности удерживания семи неорганических ионов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) на четырёх полярных неподвижных фазах на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола, содержащих аминогруппы разной степени замещённости, используя элюенты с содержанием ацетонитрила более 80 об.%. Летучий аммонийно-ацетатный буферный раствор с рН 4.7 в подвижной фазе обеспечивал постоянство степени диссоциации групп сорбентов и позволял регистрировать пики ионов с помощью испарительного детектора по светорассеянию.

Порядок элюирования как анионов, так и катионов, был одинаков на всех рассматриваемых сорбентах с анионообменной ёмкостью от 16 до 90 мкмоль/1 см<sup>3</sup> колонки и противоположен типичному для ионной хроматографии. Увеличение концентрации буферного раствора ожидаемо приводило к уменьшению удерживания анионов и возрастанию для катионов, а увеличение содержания ацетонитрила в элюенте – к росту факторов удерживания катионов, снижению для нитрата и U-образной кривой удерживания для хлорида. Данные закономерности свидетельствовали, что для нитрата и хлорида реализуется ионный обмен наряду с адсорбцией и распределением в приповерхностный водный слой сорбентов. Значительные факторы удерживания катионов, подверженных электростатическому отталкиванию от аминированных фаз, обусловлены распределением, а также комплексообразованием ионов щелочноземельных металлов с азот- и кислородсодержащими группами сорбентов. Руководствуясь установленными закономерностями, а также влиянием гидрофильности, анионообменной ёмкости и комплексообразующих свойств неподвижных фаз на удерживание ионов, возможен выбор условий разделения неорганических ионов даже на анионообменниках с ёмкостью порядка 90 мкмоль/1 см<sup>3</sup> колонки.

**Ключевые слова:** гидрофильная хроматография, неорганические ионы, ионный обмен, электростатическое отталкивание, распределение.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00132, 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. Авторы выражают благодарность н.с. Горбовской А.В. за любезно предоставленные сорбенты на основе полистирол-дивинилбензола.

**Для цитирования:** Смагина М.А., Хрисанфова А.О., Иванова Е.Д., Каринская Э.А., Статкус М.А., Шпигун О.А., Чернобровкина А.В. Закономерности удерживания неорганических ионов на аминированных неподвижных фазах на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола в среде с высоким содержанием ацетонитрила // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 5. С. 687-696. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13418>

Original article

## Retention trends for inorganic ions on aminated silica and poly(styrene-divinylbenzene)-based stationary phases in acetonitrile-rich mobile phases

Mariia A. Smagina, Anna O. Khrisanfova, Elizaveta D. Ivanova,

Elina A. Karinskaia, Mikhail A. Statkus, Oleg A. Shpigun, Alla V. Chernobrovkina 

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru 

**Abstract.** In this work, we studied the retention trends for seven inorganic ions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) on four polar stationary phases based on silica and poly(styrene-divinylbenzene) containing amino groups of various substitution degree. Mobile phases contained more than 80 vol.% of acetonitrile. A volatile ammonium acetate buffer solution pH 4.7 was added in the eluent to ensure a constant ionization state of the adsorbent groups and allowed us to use an evaporative light scattering detector. Columns possessed an anion exchange capacity from 16 to 90  $\mu\text{mol}$  per 1  $\text{cm}^3$  of the column. The elution order of both anions and cations was the same for all the stationary phases and opposite to the one typical for ion chromatography. As expected, an increase in the buffer solution concentration led to a decreased retention of anions and increased one for cations. Increasing acetonitrile content in the eluent resulted in increased retention factors for cations, but decreased one for nitrate and a U-shaped retention curve for chloride. These patterns indicated that ion exchange is realized for nitrate and chloride along with adsorption and partitioning to the surface water layer of adsorbent. Significant retention factors of cations resulted from partitioning and complexation of alkaline earth cations with nitrogen- and oxygen-containing groups of adsorbents despite electrostatic repulsion from protonated amino groups. Guided by the established patterns, it is possible to select the conditions for simultaneous separation of inorganic ions even on anion exchangers with a capacity of about 90  $\mu\text{mol}/1 \text{ cm}^3$  of the column accounting for the influence of hydrophilicity, anion-exchange capacity, and complexing properties of stationary phases on ion's retention.

**Keywords:** hydrophilic interaction liquid chromatography, inorganic ions, ion exchange, electrostatic interactions, partitioning.

**Acknowledgments:** the work was carried out with the support of the Russian Science Foundation, grant No. 25-13-00132, using the equipment of the MSU CCP "Technologies for obtaining new nanostructured materials and their integrated research", acquired by MSU under the instrument base upgrade program within the framework of the national project "Science" and as part of the MSU Development Program. The authors would like to thank Gorbovskaya A.V. for kindly providing sorbents based on poly(styrene-divinylbenzene).

**For citation:** Smagina M.A., Khrisanfova A.O., Ivanova E.D., Karinskaia E.A., Statkus M.A., Shpigun O.A., Chernobrovkina A.V. Retention trends for inorganic ions on aminated silica and poly(styrene-divinylbenzene)-based stationary phases in acetonitrile-rich mobile phases. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(5): 687-696. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13418>

### Введение

Определение ионов в различных реальных объектах чаще всего проводят в водной среде методом ионной хроматографии (ИХ) [1]. Одновременное разделение катионов и анионов требует использования специальных материалов и приёмов [2], например, неподвижных фаз, имеющих в структуре как положительно, так и отрицательно заряженные ионообменные центры [3], или введения в

элюент лигандов для связывания катионов в комплексные частицы, удерживающиеся на анионообменниках [4].

Альтернативным способом является использование в качестве подвижной фазы смеси воды с высоким содержанием ацетонитрила. В таком случае реализуется режим гидрофильной хроматографии (ГИХ), ключевой особенностью которого является проявление дополнительного механизма удерживания – распределения между элюентом и слоем воды, адсорбированным на полярной по-



верхности сорбента, имеющего заряженные группы. В данных условиях отмечают удерживание разноименно заряженных аналитов не только на сорбентах с привитыми цвиттер-ионными функциональными группами [5-7], но и с группами одного типа (кислотными или основными). В последнем случае удерживание иона на неподвижной фазе с одноименным зарядом происходит за счёт механизма распределения, несмотря на электростатическое отталкивание [8]. В большинстве работ авторы наблюдали данный эффект для высокогидрофильных органических ионов, кислот и оснований, например, пептидов [8], тиамин [9], никотиновой и аскорбиновой кислот [9], бензойной кислоты и ксантина [10]. Поскольку информация об удерживании неорганических катионов и анионов на основных неподвижных фазах, обеспечивающих высокие факторы удерживания многих полярных нейтральных аналитов [11], практически не представлена, то целью данной работы являлось изучение закономерностей удерживания ионов на аминированных сорбентах на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола. Потенциальная возможность одновременного разделения ионов разного знака заряда и нейтральных соединений привлекательна для решения сложных аналитических задач, связанных с анализом смесей из компонентов органической и неорганической природы, таких как фармпрепараты [5,7,12,13].

### Экспериментальная часть

**Оборудование и реактивы.** Жидкостной хроматограф Shimadzu Prominence состоял из следующих блоков: насоса высокого давления LC-20AD с четырехканальным градиентным смесителем на стороне низкого давления, дегазатора DGU-20A5R, управляющего модуля CBM 20A, ручного инжектора Rheodyne 7725i, детектора по светорассеянию 35 ELSD-LT II. Сжатый воздух для детектора получали с помощью компрессора

Jun-Air OF302-25B. Давление сжатого воздуха для детектора составляло 350 кПа. Температуру нагрева испарителя и усиление детектора выбирали, исходя из высоты пиков на хроматограмме в ходе эксперимента. Объем пробы – 20 мкл. Хроматограммы регистрировали с помощью персонального компьютера и программного пакета LabSolutions (Shimadzu, Япония). Система ГХ-МС Agilent GC (8890)-MS (5977B) (Agilent Technologies, США), состоящая из моноквадрупольного МС детектора с источником электронной ионизации, термостата колонки, охлаждаемого узла ввода пробы, термодесорбера (TDU 2) и автоматической роботизированной системы ввода пробы (Gerstel, Германия) и линии подачи газов (He, 1 см<sup>3</sup>/мин), оснащенная двумя соединенными последовательно колонками HP-5MS 15 м × 0.25 мм, 0.25 мкм (Agilent Technologies, США), стеклянными термодесорбционными трубками (5 × 0.5 см) с кварцевой стекловатой ЧДА (TRAJAN, Австралия) использовалась для контроля синтеза и характеристики структуры неподвижных фаз.

Для отбора точной аликвоты использовали автоматические дозаторы LABMATE объемом 10-100, 20-200, 100-1000 и 1000-5000 мкл с пределом допустимой погрешности измерения не более ±5% («HTL», Польша). Взятие навесок проводили на весах Explorer Pro («Ohaus Corporation», США), точность которых составляла 0.0001 г. Измерение pH проводили при помощи pH-метра «pH-420» («Аквилон», Россия), калиброванного по трем стандартным водным растворам со значениями pH 4.01, 6.86 и 9.18. Для очистки воды использовали деионизатор Milli-Q Elix Millipore («Milford», США).

Использовали следующие реактивы: толуол, х.ч; ацетонитрил для ВЭЖХ («Компонент-Реактив», Россия); хлорид калия, >99%; хлорид натрия, >99% (CDH, Индия); нитрат натрия, >99% (Merck, Германия);

Таблица 1. Функциональный слой используемых в работе неподвижных фаз и характеристики колонок

Table 1. Functional layer of the stationary phases and columns' characteristics

Название	Коммерческое название/название в других работах	Матрица	Функциональный слой	Размер частиц, мкм	Размер пор, нм	Размер колонки, мм	Ёмкость, мкмоль / 1 см <sup>3</sup> колонки*	Гидрофильность ( $k'$ (уридин))**	Производитель/ссылка
C1	Диасфер-110-Амин/М4	силикагель	3-аминопропил	5	11	3×100	33	3.8	ЗАО «Био-Хим МакСТ» [11]
C2	-/С-М		амидные группы, остаточные 3-аминопропильные группы				16	2.2	[16]
П1	-/ВРЕI-DMA	аминированный ПС-ДВБ	привитой полиэтиленимин и полиэлектролитный слой из 1,4-бутандиолдиглицидолового эфира и диметиламина	5.5	4	4×100	90	2.1	[14]
П2	-/ВРЕI-G1 80°C		привитой полиэтиленимин с кватернизацией NH <sub>2</sub> -групп глицидолом				49	1.1	[15]

\* Измерена методом ионной хроматографии в элюате путём заполнения колонки 20 мМ водным раствором NaCl и вытеснения 10 мМ водным раствором NaNO<sub>3</sub>. Для колонок на силикагеле заполнение проводили при pH 3.5.

\*\* Измерена в условиях теста Танака [17]: 20 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор pH 4.7 / CH<sub>3</sub>CN 10/90 об.%.

хлорид лития, >98%; ацетат магния 4-водный, >98%; хлорид кальция, >98% («Реахим», Россия); кислота уксусная ледяная, 99.5% («Panreac», Испания); аммиак водный, ос.ч. («Сигма Тек», Россия).

**Неподвижные фазы.** Структура и характеристики неподвижных фаз на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ), используемых в работе, представлены в табл. 1. Синтез и свойства сорбентов С2, П1 и П2 были описаны в работах [14-16]. С2 был получен модифицированием 3-аминопропилсиликагеля нейтральными функциональными группами, проявление анионообменных свойств для него ожидали за счёт непрореагировавших в результате синтеза аминогрупп. Факторы удерживания

ионов, полученные на аминированных неподвижных фазах, сравнивали с такими на силикагеле (марка Kromasil, размер частиц 5 мкм, размер пор 11 нм, размер колонки 100×3 мм).

В работе поддерживали постоянной линейную скорость потока, равную 19.6 см/мин. Объёмная скорость потока для колонок диаметром 3 мм составляла 1.0 см<sup>3</sup>/мин, для колонок диаметром 4 мм – 1.8 см<sup>3</sup>/мин. Для определения мёртвого времени колонок на основе силикагеля использовали толуол, на основе полистирол-дивинилбензола – деионизованную воду.

**Подвижная фаза.** Аммонийно-ацетатный буферный раствор (ААБ) pH 4.7 готовили путем доведения pH раствора ук-

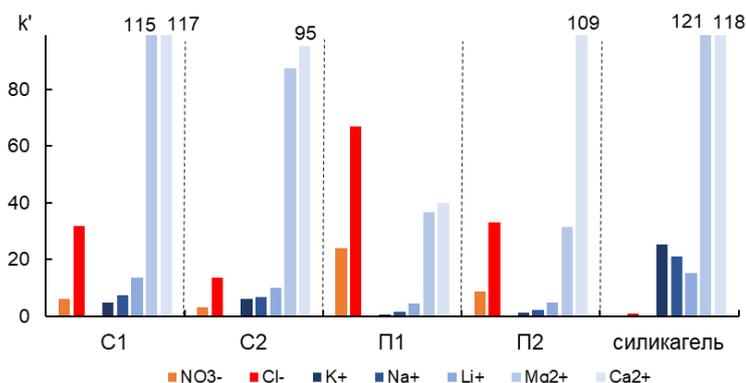


Рис. 1. Факторы удерживания ионов на силикагеле и колонках С1, С2, П1, П2.  
 Подвижная фаза: 100 мМ ААБ рН 4.7 / CH<sub>3</sub>CN 10/90 об.%.  
 Fig. 1. Retention factors for ions on silica and S1, S2, P1, and P2 stationary phases.  
 Mobile phase: 100 mM ammonium acetate buffer pH 4.7 / CH<sub>3</sub>CN 10/90 v/v.

сусной кислоты водным раствором аммиака до требуемого значения, используя рН-метр. Концентрация буферного раствора в водной части элюента составляла 50, 75, 100, 150, 200 мМ, что соответствовало 5, 7.5, 10, 15, 20 мМ концентрации ААБ в подвижной фазе, содержащей 90 об.% ацетонитрила. Для подвижных фаз с 6.7, 10, 12.5, 15.4, 18.2 и 20 об.% водной компоненты готовили буферный раствор с концентрациями 150, 100, 80, 65, 55 и 50 мМ, соответственно, что эквивалентно 10 мМ концентрации ААБ в элюенте.

### Обсуждение результатов

Изучение закономерностей удерживания неорганических ионов (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) проводили на четырех неподвижных фазах с преобладающими анионообменными свойствами (табл. 1), применение которых в режиме гидрофильной хроматографии было описано ранее [11,14-16]. Фазы имеют различные функциональные слои, содержащие аминокислоты разной степени замещенности, закрепленные на силикагеле (фазы С1 и С2) и полистирол-дивинилбензоле (П1 и П2). Последние представляют собой многофункциональные сорбенты, также пригодные для работы в режиме ионной и обращенно-фазовой

хроматографии [14,15]. В качестве подвижной фазы использовали смесь летучего аммонийно-ацетатного буферного раствора рН 4.7 и ацетонитрила, содержание которого составляло более 80 об.%. рН элюента поддерживали постоянным с целью обеспечения стабильности степени диссоциации групп сорбентов для получения воспроизводимых времён удерживания ионов. Высокая летучесть компонентов подвижной фазы позволяла использовать для регистрации пиков испарительный детектор по светорассеянию.

Порядок элюирования анионов: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup>, и катионов: K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> < Mg<sup>2+</sup> ≤ Ca<sup>2+</sup>, при 80-93.3 об.% ацетонитрила и 5-20 мМ ААБ в элюенте был одинаков на всех аминированных неподвижных фазах (рис. 1) и противоположен порядку выхода, типичному для анионо- и катионообменной хроматографии в водной среде [1], а также согласовался с порядком элюирования на цвиттер-ионном сорбенте на основе полимера в режиме гидрофильной хроматографии [6]. Изменение селективности по сравнению с ИХ вызвано влиянием высокого содержания органического растворителя в подвижной фазе, приводящего к изменению характера взаимодействий между ионами и неподвижной фазой. Однако стоит отметить, что традиционный для ИХ порядок выхода однозарядных катионов соблюдался на

немодифицированном силикагеле в тех же условиях (рис. 1), свидетельствуя о преобладании ионообменного механизма удерживания, тогда как на аминированных фазах он согласовался с величинами их гидратированных радиусов ( $r_{\text{гидр}}(\text{Li}^+)=0.382$  нм,  $r_{\text{гидр}}(\text{Na}^+)=0.358$  нм,  $r_{\text{гидр}}(\text{K}^+)=0.331$  нм [18]). Можно заключить, что гидратная оболочка, сохраняющаяся даже в среде с высоким содержанием органического растворителя [19], способствует удерживанию катионов в иммобилизованном водном слое сорбента, несмотря на их ожидаемое отталкивание от протонированных аминогрупп. Чем она больше, тем меньше отталкивание катиона от одноименно заряженной неподвижной фазы. Для катионов кальция и магния факторы удерживания были сопоставимы с таковыми на немодифицированном силикагеле, в ряде условий значительно превышали таковые для анионов, а их симбатность с величинами гидратированных радиусов ( $r_{\text{гидр}}(\text{Ca}^{2+})=0.412$  нм,  $r_{\text{гидр}}(\text{Mg}^{2+})=0.428$  нм [18]) нарушалась, что, вероятно, вызвано влиянием комплексообразования с азот- и кислородсодержащими группами сорбентов. Меньшее удерживание нитрата по сравнению с хлоридом было обусловлено его большей гидрофобностью [13].

Структура неподвижной фазы влияла на абсолютные величины факторов удерживания и селективность разделения ионов разного заряда. Меньшие факторы удерживания катионов ожидаемо получены на сорбентах на основе ПС-ДВБ, имеющих большее число положительно заряженных центров, чем сорбенты на силикагеле, характеризующиеся также высокой гидрофильностью (табл. 1) и, следовательно, большей толщиной приповерхностного водного слоя. Исключением являлось значительное удерживание  $\text{Ca}^{2+}$  на колонке П2, вызванное, по видимому, присутствием в структуре функционального слоя сорбента хелатообразующих фрагментов этиленгликоля и этилендиамина (табл. 1). На фазах С1 и

С2 дополнительно возможно удерживание катионов на диссоциированных остаточных силанольных группах матрицы, что также обеспечивает сопоставимые факторы удерживания однозарядных ионов.

Влияние концентрации буферного раствора на удерживание ионов. Для выяснения механизма удерживания катионов и анионов на аминированных неподвижных фазах на основе силикагеля и полимерной матрицы в условиях, типичных для гидрофильной хроматографии, проводили варьирование концентрации буферного раствора в подвижной фазе, содержащей 90 об.% ацетонитрила, и доли воды при постоянной концентрации буферного раствора в элюенте (10 мМ). В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости фактора удерживания ионов от данных параметров подвижной фазы, полученные на колонке П2. Для остальных фаз зависимости имели похожий вид, отличающиеся по абсолютным величинам факторов удерживания и в ряде случаев углом наклона (табл. 2).

Увеличение концентрации буферного раствора в подвижной фазе с 5 до 20 мМ приводило к существенному снижению факторов удерживания  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  и возрастанию для  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  на всех рассматриваемых сорбентах (рис. 2А, табл. 2). Полученные данные интерпретировали, используя бипологарифмическую модель для ионного обмена:

$$\lg k' = s \lg [C] + \text{constant},$$

где угловой коэффициент  $s$  отражает вклад ионного обмена и силу электростатического отталкивания [20]. Стоит отметить, что в данном уравнении фигурирует концентрация элюирующего иона  $[C]$  (в данном случае ацетата), однако для используемого буферного раствора нет возможности достоверно её установить из-за возникающего в среде с высоким содержанием ацетонитрила равновесия аммоний-аммиак [20,21]. Для получения зависимостей использовали общую концентрацию буферного раствора в элюенте  $C$ ,

которая прямо пропорциональна концентрации ацетата.

нием влияния электростатического отталкивания на их удерживание, реализу-

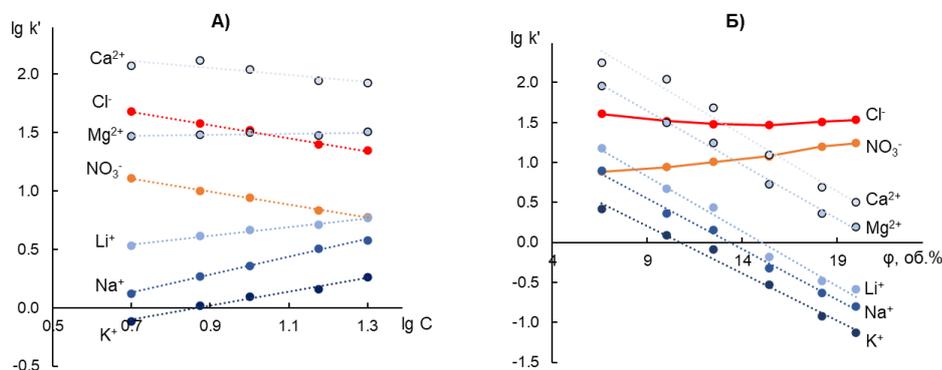


Рис. 2. Зависимость логарифмов факторов удерживания ионов на колонке П2 от А) логарифма концентрации буферного раствора в элюенте, подвижная фаза: ААБ pH 4.7 / CH<sub>3</sub>CN 10/90 об.%, диапазон варьирования концентрации буферного раствора в элюенте от 5 до 20 мМ; Б) доли водной компоненты в элюенте, подвижная фаза: ААБ pH 4.7 / CH<sub>3</sub>CN, концентрации буферного раствора в элюенте 10 мМ, диапазон варьирования доли воды от 6.7 до 20 об.%.  
 Fig. 2. The dependence of the logarithms of the ion retention factors on the P2 column on А) the logarithm of the buffer concentration in the eluent, mobile phase: ammonium acetate buffer pH 4.7 / CH<sub>3</sub>CN 10/90 v/v, the range of the buffer concentration in the eluent was from 5 to 20 mM; B) the water proportion in the eluent, mobile phase: ammonium acetate buffer pH 4.7 / CH<sub>3</sub>CN, the buffer concentration in the eluent was 10 mM, the range of the water proportion was from 6.7 to 20 vol.%.

Table 2. The slope coefficients of the dependences of the retention factor on the buffer concentration *C* and the water proportion in the eluent  $\varphi$ . Correlation coefficient  $r > 0.87$ . The conditions are shown in Fig. 2

Таблица 2. Угловые коэффициенты зависимостей фактора удерживания от концентрации буферного раствора *C* и доли воды в элюенте  $\varphi$ . Коэффициент корреляции  $r > 0.87$ . Условия приведены на рис. 2

Table 2. The slope coefficients of the dependences of the retention factor on the buffer concentration *C* and the water proportion in the eluent  $\varphi$ . Correlation coefficient  $r > 0.87$ . The conditions are shown in Fig. 2

Угловой коэффициент.	$\lg k' - \lg C$				$\lg k' - \varphi$			
	C1	C2	П1	П2	C1	C2	П1	П2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.69	-0.46	-0.74	-0.55	0.02	0.02	0.03	0.03
Cl <sup>-</sup>	-0.65	-0.54	-0.72	-0.56	-0.01*	0	-0.008**	-0.02**
K <sup>+</sup>	0.59	0.46	0.93	0.60	-0.06	-0.07	-0.14	-0.11
Na <sup>+</sup>	0.74	0.54	0.81	0.77	-0.08	-0.08	-0.13	-0.13
Li <sup>+</sup>	0.57	0.41	0.51	0.38	-0.10	-0.10	-0.15	-0.14
Mg <sup>2+</sup>	0.22	0.27	0.13	0	-0.12	-0.12	-0.15	-0.14
Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.33	0.11	-0.30	-0.12	-0.12	-0.15	-0.14

\* в диапазоне  $\varphi$  от 6.7 до 18.2 об.%; \*\* в диапазоне  $\varphi$  от 6.7 до 15.4 об.%.  
 \* in the range of  $\varphi$  from 6.7 to 18.2 vol.%; \*\* in the range of  $\varphi$  from 6.7 to 15.4 vol.%.

Было показано, что на всех неподвижных фазах угловой коэффициент *s* для анионов отличен от -1 (табл. 2), что свидетельствовало о реализации не только ионообменного механизма удерживания, но и иных типов взаимодействий с неподвижной фазой. Полученные для однозарядных катионов положительные угловые коэффициенты служили подтвержде-

ющего в меньшей степени для Li<sup>+</sup> с большим радиусом гидратной оболочки. Наибольшее влияние концентрации буферного раствора на удерживание ионов (наибольшие абсолютные значения угловых коэффициентов *s*) одновременно с наибольшими факторами удерживания анионов и наименьшими для катионов было показано на колонке П1 с самой вы-

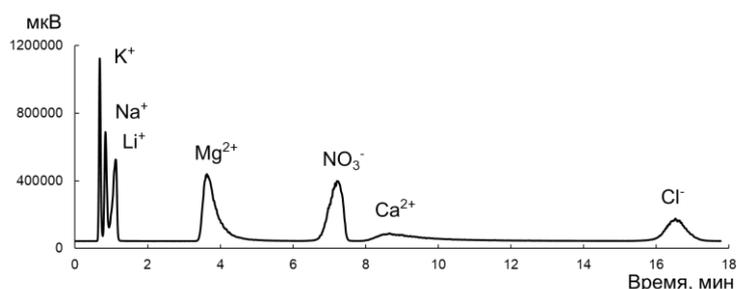


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси семи неорганических ионов на колонке П2. Условия: 65 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор pH 4.7/CH<sub>3</sub>CN 15.4/84.6 об.%, размер колонки 100×4 мм, скорость потока 1.8 см<sup>3</sup>/мин, испарительный детектор по светорассеянию. Концентрации аналитов: K<sup>+</sup> – 60 мг/дм<sup>3</sup>, Na<sup>+</sup> – 50 мг/дм<sup>3</sup>, Li<sup>+</sup> – 30 мг/дм<sup>3</sup>, Mg<sup>2+</sup> – 60 мг/дм<sup>3</sup>, Ca<sup>2+</sup> – 120 мг/дм<sup>3</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 500 мг/дм<sup>3</sup>, Cl<sup>-</sup> – 570 мг/дм<sup>3</sup>.

Fig. 3. The chromatogram of the model mixture of seven inorganic ions on the P2 column. Conditions: 65 mM ammonium acetate buffer pH 4.7/CH<sub>3</sub>CN 15.4/84.6 v/v, column size 100×4 mm, flow rate 1.8 mL/min, evaporative light scattering detector. Analyte concentrations: K<sup>+</sup> – 60 mg/L, Na<sup>+</sup> – 50 mg/L, Li<sup>+</sup> – 30 mg/L, Mg<sup>2+</sup> – 60 mg/L, Ca<sup>2+</sup> – 120 mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 500 mg/L, Cl<sup>-</sup> – 570 mg/L.

сокой ёмкостью (табл. 1), демонстрирующее существенную роль данного свойства сорбента в удерживании ионов в элюенте с высоким содержанием ацетонитрила. Удерживание ионов Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> в меньшей степени зависело от концентрации аммонийно-ацетатного буферного раствора, чем удерживание однозарядных ионов. Данное наблюдение может служить подтверждением предположения о вкладе комплексообразования в их удерживание.

Влияние доли воды в элюенте на удерживание ионов. При увеличении доли воды в подвижной фазе как сильного растворителя в режиме ГИХ с 6.7 до 20 об.%, т.е. при уменьшении содержания ацетонитрила, наблюдали существенное снижение факторов удерживания всех рассматриваемых катионов (рис. 2Б, табл. 2) вплоть до  $k'=0$  для K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> на колонке П1 при 20 об.% водной компоненты в элюенте. Данный тренд является характерным для механизма распределения аналита между подвижной фазой и адсорбированным на поверхности сорбента слоем воды в режиме гидрофильной хроматографии. Реализация распределения для катионов на всех рассматриваемых фазах была подтверждена по линейности зависимости фактора удерживания от доли сильного растворителя в элюенте

( $\varphi$ ) в координатах  $\lg k'$  от  $\varphi$  (табл. 2). Подобные выводы ранее были сделаны для катионов только на сорбентах, имеющих в функциональном слое одновременно положительную и отрицательные группы [13].

Удерживание нитрата возросло при увеличении содержания воды на всех неподвижных фазах, а хлорида изменялось нелинейно (рис. 2Б, табл. 2). В более узком диапазоне долей воды (от 6.7 до 18.2 или 15.4 об.%) в элюенте было отмечено проявление распределительного механизма удерживания для хлорида (табл. 2), однако при дальнейшем увеличении до 20 об.% также наблюдали рост фактора удерживания (рис. 2Б). Данный тренд напоминает U-образную кривую перехода от одного режима хроматографии к другому [13,22]. Возрастание удерживания анионов с увеличением доли воды в элюенте связано с рядом факторов, вытекающих из влияния ацетонитрила на диэлектрическую проницаемость среды, константы диссоциации и ионного обмена, а также толщину приповерхностного водного слоя. Уменьшение содержания ацетонитрила может приводить к увеличению степени протонирования первичных, вторичных и третичных аминогрупп сорбентов за счёт влияния органического растворителя на их pK<sub>a</sub> [21] и,

как следствие, возрастанию силы притяжения анионов. Отмеченные факторы в результате приводят к увеличению вклада ионного обмена в удерживание, как было показано для аниона п-толуолсульфоната на силикагеле, модифицированном эремомицином [20]. Возрастание удерживания нитрата во всём рассматриваемом диапазоне долей воды также обусловлено его большей гидрофобностью по сравнению с хлоридом [13]. Вероятно, в рассматриваемых условиях нитрат удерживается по смешанному механизму, включающему ионный обмен и адсорбцию.

Таким образом, зависимости, представленные на рис. 2, наглядно демонстрируют воздействие на селективность разделения ионов варьированием концентрации буферного раствора и доли воды в подвижной фазе в условиях гидрофильной хроматографии. На основании данных трендов возможен выбор условий экспрессного разделения смеси семи неорганических катионов и анионов на аминированных неподвижных фазах (рис. 3).

### Заключение

На четырёх неподвижных фазах на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола с преобладающими анионообменными свойствами установлены механизмы удерживания неорганических анионов и катионов в условиях, соответствующих режиму гидрофильной хроматографии. В качестве подвижной фазы использовали смесь аммонийно-ацетатного водного буферного раствора pH 4.7 и ацетонитрила, совместимую с испарительным детектором по светорассеянию,

соотношение компонентов которой варьировали. Было показано, что угловые коэффициенты билогарифмической зависимости  $\lg k' - \lg C$  для анионов составляли от -0.46 до -0.74 при 90 об.% ацетонитрила в подвижной фазе, подтверждая существенный вклад неэлектростатических взаимодействий в их удерживание. Меньшая гидрофильность нитрата по сравнению с хлоридом определяла его меньшие факторы удерживания, а также их возрастание с уменьшением содержания ацетонитрила в элюенте, свидетельствующее в пользу реализации адсорбции в дополнение к ионному обмену. Для хлорида также был отмечен вклад механизма распределения. Было установлено, что высокие факторы удерживания катионов: до 8 для  $K^+$ , 15 для  $Na^+$ , 40 для  $Li^+$  и до 140 для  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  на фазах с анионообменными свойствами в рассматриваемых условиях, получены за счёт реализации распределительного механизма удерживания, а также комплексообразования ионов щелочноземельных металлов с донорными атомами в функциональном слое сорбентов. Одновременная реализация нескольких механизмов удерживания на гидрофильных неподвижных фазах, содержащих аминогруппы, в среде с высоким содержанием ацетонитрила даёт уникальную возможность определения неорганических катионов и анионов в одном анализе, что невозможно в водной среде.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Weiss J. Handbook of Ion Chromatography. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 1553 p.
2. Nesterenko P.N. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2001; 20(6-7): 311-319.
3. Nesterenko E.P., Nesterenko P.N., Paull B. *Anal. Chim. Acta.* 2009; 652(1-2): 3-21.

4. IeGras C.A. *Analyst.* 1993; 118: 1035-1041.
5. Risley D.S., Pack B.W. *LCGC North Am.* 2006; 24(9): 82-90.
6. Liu X., Jiang Y., Zhang F., Li Z., Yang B. *J. Chromatogr. A.* 2021; 1649: 462229.
7. Huang Z., Richards M.A., Zha Y., Francis R., Lozano R., Ruan J. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2009; 50(5): 809-814.



8. Alpert A.J. *Anal. Chem.* 2008; 80(1): 62-76.
9. Karatapanis A.E., Fiamegos Y.C., Stalikas C.D. *J. Chromatogr. A.* 2011; 1218(20): 2871-2879.
10. Shemiakina A., Xie A., Maksimov G., Chernobrovkina A. *LCGC Int.* 2024: 8-18.
11. Chikurova N.Y., Shemiakina A.O., Kryzhanovskaya D.S., Shpigun O.A., Chernobrovkina A.V. *Lomonosov Chem. J.* 2023; 64(3): 245-255.
12. Zhang K., Dai L., Chetwyn N.P. *J. Chromatogr. A.* 2010; 1217(37): 5776-5784.
13. Liu X., Pohl C.A. *J. Sep. Sci.* 2010; 33(6-7): 779-786.
14. Gorbovskaia A.V., Kvachenok I.K., Chikurova N.Y., Chernobrovkina A.V., Uzhel A.S., Shpigun O.A. *Microchem. J.* 2024; 207: 111802.
15. Gorbovskaia A.V., Popkova E.K., Uzhel A.S., Shpigun O.A., Zatirakha A.V. *J. Anal. Chem.* 2023; 78(6): 507-519.
16. Chikurova N.Y., Gorbovskaia A.V., Stavrianidi A.N., Fedorova E.S., Shemyakina A.O., Buryak A.K., Uzhel A.S., Chernobrovkina A.V., Shpigun O.A. *J. Anal. Chem.* 2023; 78(7): 637-647.
17. Kawachi Y., Ikegami T., Takubo H., Ikegami Y., Miyamoto M., Tanaka N. *J. Chromatogr. A.* 2011; 1218(35): 5903-5919.
18. Volkov A.G., Paula S., Deamer D.W. *Bioelectrochemistry Bioenerg.* 1997; 42(2): 153-160.
19. Osakai T., Ogata A., Ebina K. *J. Phys. Chem. B.* 1997; 101(41): 8341-8348.
20. Khrisanfova A., Smagina M., Maksimov G., Tszin G., Shpigun O., Chernobrovkina A. *J. Chromatogr. A.* 2025; 1758: 466201.
21. Alvarez-Segura T., Subirats X., Rosés M. *Anal. Chim. Acta.* 2019; 1050: 176-184.
22. Ibrahim M.E.A., Lucy C.A. *Talanta.* 2012; 100: 313-319.

### Информация об авторах / Information about the authors

**М.А. Смагина** – студент кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

**А.О. Хрисанфова** – аспирант, м.н.с. кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

**Е.Д. Иванова** – студент кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

**Э.А. Каринская** – студент кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

**М.А. Статкус** – д.х.н., в.н.с. кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

**О.А. Шпигун** – чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

**А.В. Чернобровкина** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

**M.A. Smagina** – student, department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

**A.O. Khrisanfova** – the postgraduate student, Junior Researcher, department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

**E.D. Ivanova** – student, department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

**E.A. Karinskaia** – student, department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

**M.A. Statkus** – Leading Researcher, Dr.Sci. (chemistry), department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

**O.A. Shpigun** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor, Dr.Sci. (chemistry), department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

**A.V. Chernobrovkina** – associate prof., Ph.D (chemistry), department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, E-mail: chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.