

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13425

### Анионообменник на полимерной основе с адсорбированным слоем оксида графена: аналитическая и термодинамическая характеристика

Арсений Александрович Тимичев<sup>1</sup>, Екатерина Сергеевна Чичканова<sup>1</sup>,  
Александр Валерьевич Каплин<sup>1,2</sup>, Анастасия Владимировна Горбовская<sup>1</sup>,  
Андрей Владимирович Пирогов<sup>1</sup>, Олег Алексеевич Шпигун<sup>1</sup>,  
Анна Станиславовна Ужель<sup>1✉</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,  
anna\_uzhel@analyt.chem.msu.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

**Аннотация.** Целью данной работы стало получение новой неподвижной фазы для ионной хроматографии с адсорбированным оксидом графена и изучение её свойств. Для этого сополимер стирола и дивинилбензола модифицировали путем адсорбции на его поверхности слоя оксида графена и его дальнейшего восстановления. В качестве базового слоя выступал сополимер первичного амина с диэпоксидом, полученный *in situ* и электростатически закрепленный на поверхности модифицированной матрицы. Положительно заряженные ионообменные центры были получены путем алкилирования третичных аминогрупп базового полимера диэпоксидом и дальнейшего аминирования третичным амином.

Путем построения биогарифмических зависимостей факторов удерживания ионов от концентрации элюента исследован механизм удерживания некоторых аналитов. Показано, что использованный в работе подход к синтезу анионообменников приводит к реализации преимущественно ионообменного механизма удерживания не только поляризуемых ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ), но и сильно поляризуемых анионов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ). Для исследуемых аналитов рассчитаны кажущиеся константы ионного обмена или исправленные коэффициенты равновесия, а также показана близость рассчитанных с их помощью исправленных времен удерживания к экспериментальным данным.

Полученная неподвижная фаза показала значительное снижение селективности в парах  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$  и рост эффективности пиков бромид и нитрат ( $N(\text{NO}_3^-) = 42000$  ТТ/м) относительно описанных в литературе химически модифицированных сорбентов со схожей структурой ионообменного слоя. Это говорит о перспективности сочетания предварительной адсорбции оксида графена и электростатического закрепления ионообменного слоя на его поверхности с целью повышения гидрофильности сорбента и степени экранирования полимерной матрицы. Продемонстрирована возможность экспрессного разделения 7 стандартных неорганических анионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) за 7 мин в режиме градиентного элюирования с использованием гидроксидного элюента. Полученный сорбент успешно использован для анализа питьевой воды и почвы: показана высокая внутри- и межсуточная воспроизводимость, правильность подтверждена методом «введено-найдено».

**Ключевые слова:** ионная хроматография, анионообменник, полистирол-дивинилбензол, оксид графена, термодинамика.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00132.

**Для цитирования:** Тимичев А.А., Чичканова Е.С., Каплин А.В., Горбовская А.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Ужель А.С. Анионообменник на полимерной основе с адсорбированным слоем оксида графена: аналитическая и термодинамическая характеристика // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 5. С. 739-749. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13425>

Original article

## Polymer-based anion exchanger with adsorbed graphene oxide layer: analytical and thermodynamic characterization

Arsenii A. Timichev<sup>1</sup>, Ekaterina S. Chichkanova<sup>1</sup>, Alexander V. Kaplin<sup>1,2</sup>,  
Anastasiia V. Gorbovskaia<sup>1</sup>, Andrey V. Pirogov<sup>1</sup>,  
Oleg A. Shpigun<sup>1</sup>, Anna S. Uzhel<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, anna\_uzhel@analyt.chem.msu.ru✉

<sup>2</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow

**Abstract.** The aim of this work was to obtain a novel stationary phase for ion chromatography with an adsorbed graphene oxide and to study its properties. For this purpose, a copolymer of styrene and divinylbenzene was modified by adsorbing a layer of graphene oxide onto its surface followed by its reduction. A copolymer of a primary amine with a diepoxide obtained *in situ* and electrostatically fixed on the surface of the modified substrate served as a basement layer. The positively charged ion-exchange centers were obtained by alkylating the tertiary amino groups of the basement layer with diepoxide and further aminating with a tertiary amine.

The retention mechanism of some analytes was studied by constructing bilogarithmic dependences of ion retention factors on the eluent concentration. It was shown that the approach used in the work to the synthesis of anion exchangers leads to the implementation of a predominantly ion-exchange mechanism of retention of not only polarizable ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ), but also strongly polarizable anions ( $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ). For the studied analytes, the apparent ion-exchange constants or corrected equilibrium coefficients were calculated, and the closeness of the retention times calculated with their help to the experimental data was shown.

The obtained stationary phase showed a significant decrease in selectivity in  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$  pairs and an increase in the efficiency of the bromide and nitrate peaks ( $N(\text{NO}_3^-) = 42000 \text{ TP/m}$ ) relative to the chemically modified resins described in the literature with a similar structure of the ion-exchange layer. This indicates the prospects of preliminary adsorption of graphene oxide followed by electrostatic attachment of an ion-exchange layer on its surface in order to increase the hydrophilicity of the stationary phase and the shielding degree of the polymer substrate. The possibility of rapid separation of 7 standard inorganic anions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) in 7 min in the gradient elution mode using a hydroxide eluent was demonstrated. The obtained resin was successfully used for the analysis of drinking water and soil: high intra- and inter-day reproducibility was demonstrated and the accuracy was confirmed by the spike recovery experiment.

**Ke words:** ion chromatography, anion exchanger, polystyrene-divinylbenzene, graphene oxide, thermodynamics.

**Acknowledgments:** This work was supported by Russian Scientific Foundation through the grant № 25-13-00132.

**For citation:** Timichev A.A., Chichkanova E.S., Kaplin A.V., Gorbovskaia A.V., Pirogov A.V., Shpigun O.A., Uzhel A.S. Polymer-based anion exchanger with adsorbed graphene oxide layer: analytical and thermodynamic characterization. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(5): 739-749. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13425>

### Введение

Ионная хроматография (ИХ) в настоящее время находит широкое применение в пищевой промышленности, фармацевтике, экологическом мониторинге и других областях. Создание высокоэффективных и селективных ионообменных материалов является одной из ключевых задач, стоящих перед исследователями в последние годы. Основным типом матриц ионообменников являются органические полимеры, например, сополимер стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ). Он

отличается высокой механической и гидростатической стабильностью во всем диапазоне pH [1]. Однако практическое применение таких материалов имеет ряд ограничений, связанных с тем, что помимо ожидаемых ионообменных процессов, на хроматографическое поведение анионов значительное влияние оказывают гидрофобные и специфические взаимодействия ( $\pi$ - $\pi$  и анион- $\pi$  взаимодействия) с ароматической матрицей носителя. Это приводит к ряду нежелательных явлений, включая нелинейность изо-

термы сорбции, аномально высокое удерживание и ухудшение формы пиков поляризуемых анионов, что в конечном итоге снижает эффективность хроматографического разделения [1-3]. Традиционными методами борьбы с неионообменными взаимодействиями является пространственное удаление ионообменных центров от поверхности матрицы [4] и её экранирование за счет разветвленного [5] и гидрофильного [6] функционального слоя.

Эффективным дополнением к ранее используемым методам экранирования и гидрофилизации полимерной матрицы является закрепление более гидрофильных частиц на её поверхности [7]. Одним из таких материалов выступает оксид графена (ОГ), в последние годы активно используемый в качестве сорбционного материала [8]. Ранее ОГ уже использовался при синтезе неподвижных фаз как для газовой, так и для жидкостной хроматографии [9]. В работе [10] показана возможность использования ОГ для получения анионообменников. Так, авторы адсорбировали частицы ОГ на поверхности ПС-ДВБ, затем восстанавливали их реакцией с гидразин гидратом для увеличения стабильности адсорбции. В качестве базового функционального слоя был выбран линейный полиэтиленимин, на основе которого был получен гиперразветвленный функциональный слой путем последовательного чередования стадий обработки метиламином (МА) и 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ). Полученные неподвижные фазы продемонстрировали невысокую эффективность ( $N(\text{Cl}^-) = 15000 \text{ ТТ/м}$ ), однако стоит отметить высокую симметрию пиков поляризуемых бромида и нитрата, а также их высокую эффективность относительно хлорида. Данный факт, предположительно, свидетельствует о перспективности адсорбции оксида графена с дальнейшим электростатическим закреплением линейного полимера для повышения степени экранирования гидрофобной

матрицы. Поскольку использование линейного полиэтиленимина в качестве базового слоя значительно удорожает получение сорбента, в качестве альтернативы можно использовать сополимер МА и 1,4-БДДГЭ, полученный *in situ* [5].

Особую актуальность приобретают фундаментальные исследования механизмов сорбции ионов на новых типах неподвижных фаз, позволяющие совершенствовать методы модифицирования сорбционных материалов [11-13]. Теоретическое описание ионообменных процессов может базироваться на различных моделях: мембранном равновесии, осмотических явлениях или представлении о гетерогенной химической реакции обмена. Ключевым параметром, характеризующим ионообменные свойства материала, является константа ионного обмена. Однако при ее расчете возникают проблемы с определением коэффициентов активности компонентов, обменивающихся в ионите, обусловленные сложностью элементарных явлений, протекающих внутри зерна ионита на молекулярном уровне, и недостаточностью информации о них. Чаще в хроматографических работах опускают расчет коэффициентов активности анионов в неподвижной фазе и используют кажущиеся константы ионного обмена или, иначе, исправленные коэффициенты равновесия [14]. Их определение позволяет количественно оценить сродство сорбента к различным типам ионов, прогнозировать поведение аналитов в хроматографической системе, оптимизировать условия анализа, сокращая время разработки методик.

Таким образом, целью работы является получение сорбента на основе ПС-ДВБ с адсорбированным слоем ОГ, установление механизма удерживания поляризуемых анионов и расчет исправленных коэффициентов равновесия, а также изучение его хроматографических свойств и возможности применения для решения аналитических задач.

## Экспериментальная часть

**Приборы и материалы.** В качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали ПС-ДВБ, идентичный использованному в работах [15, 16]: степень сшивки 50%, средний диаметр зерен  $5.5 \pm 0.5$  мкм, площадь поверхности  $650 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний объем пор  $0.6 \text{ см}^3/\text{г}$  и средний диаметр пор 4 нм.

Для синтеза сорбента, приготовления подвижных фаз и растворов аналитов использовали деионизованную воду и реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. компаний «Компонент-Реактив», «Реахим», «Химмед», «Лабтех», «Сигма Тек», «Русхим» и «ALDOSА» (Россия), «Panreac» (Испания), «Merk» (Германия), «Aldrich» (США), TCI (Япония). Для синтеза ОГ был использован среднечешуйчатый графит (толщина 200 - 300 мкм) (Завальевское месторождение).

Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе Dionex ICS-3000 (ThermoFisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором, генератором элюента и электромембранным подавителем фонового сигнала; на жидкостном хроматографе 850 Professional IC (Metrohm, Швейцария) с изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и системой химического подавления фонового сигнала. Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения «Chromeleon 6.8» (ThermoFisher Scientific, США), «MagIC Net 3.0» (Metrohm, Швейцария). Тестирование колонок проводили при скорости потока  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температуре  $30^\circ\text{C}$ . Объем петли во всех экспериментах составлял 25 мкл.

В работе использовали стальные колонки размером  $50 \times 4$  мм. Для получения суспензии сорбента использовали деионизованную воду ( $20 \text{ см}^3$  на  $0.5 \text{ г}$  сорбента), а для упаковки колонок –  $15 \text{ mM}$  раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Введение суспензии в хроматографическую колонку, упаковку

и уплотнение частиц сорбента осуществляли при давлении 400 бар при помощи насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия).

**Синтез оксида графена.** Оксид графена был получен по модифицированному методу Хаммерса, описанному в [17].

**Синтез сорбента G-BTMA.** Адсорбцию и восстановление оксида графена проводили аналогично [10], но в оптимизированных условиях синтеза, описанных ниже. Для получения слоя оксида графена на поверхности ПС-ДВБ  $0.5 \text{ г}$  матрицы суспендировали в  $10 \text{ см}^3$  тетрагидрофурана. К полученной смеси добавили  $10 \text{ мл}$  водной суспензии ОГ ( $0.175 \text{ мг}/\text{см}^3$ ), что соответствует загрузке ОГ  $3.5 \text{ мг}/\text{г}$  матрицы. Суспензию перемешали в течении 1 ч, а затем упарили на роторном испарителе при  $50^\circ\text{C}$ . Для улучшения закрепления оксида графена на поверхности провели дополнительную стадию его восстановления. Полученные светло-серые частицы суспендировали в  $20 \text{ см}^3$  смеси этанол:вода 1:1, затем добавили  $27 \text{ мкл}$  гидразин гидрата и  $2.04 \text{ см}^3$  концентрированного водного раствора аммиака. Восстановление проводили при  $80^\circ\text{C}$  в течении 3 ч. Полученные темно-серые частицы отфильтровали и промыли последовательно дистиллированной водой и этанолом.

Для создания ионообменного слоя сначала на поверхности полученных частиц сформировали базовый слой путем реакции МА и 1,4-БДДГЭ [5,18]. Для этого  $0.5 \text{ г}$  частиц, полученных на предыдущей стадии, суспендировали в  $20 \text{ см}^3$  смеси этанол:вода 1:1, добавили  $212 \text{ мкл}$  95% 1,4-БДДГЭ,  $109 \text{ мкл}$  38% раствора МА и  $12.3 \text{ мг}$   $\text{NaNO}_3$ . Эту и последующие реакции проводили при  $60^\circ\text{C}$  в течении 3 ч. Полученные частицы отфильтровали и промыли дистиллированной водой, затем вновь суспендировали в  $20 \text{ см}^3$  воды, добавили  $212 \text{ мкл}$  1,4-БДДГЭ и  $12.3 \text{ мг}$   $\text{NaNO}_3$  для кватернизации аминогрупп в базовом слое. Полученные после фильтрации и промывки дистиллированной

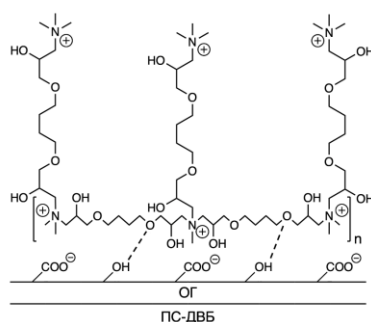


Рис. 1. Предполагаемая структура неподвижной фазы G-BTMA.

Fig. 1. Proposed structure of G-BTMA stationary phase.

водой частицы суспендировали в 20 см<sup>3</sup> воды и провели реакцию с 176 мкл 45% раствора ТМА и 12.3 мг NaNO<sub>3</sub> для создания дополнительных положительно заряженных ионообменных центров. Предполагаемая структура полученной неподвижной фазы представлена на рис. 1.

**Пробоподготовка почвы.** Для приготовления водной вытяжки к 5 г образца почвы было добавлено 25 см<sup>3</sup> деионизованной воды. Полученную смесь перемешивали на шейкере в течении 10 мин, а затем отфильтровали через фильтр «синяя лента». Для защиты прибора от загрязнений частичками почвы пробу водной вытяжки вводили через шприцевой фильтр с размером пор 0.45 мкм.

### Обсуждение результатов

В данной работе получена неподвижная фаза G-BTMA на основе полимерной матрицы с адсорбированным слоем ОГ и ионообменным функциональным слоем на его поверхности. Вместо электростатического закрепления линейного полиэтиленimina на поверхности ОГ с последующим формированием гиперразветвленного функционального слоя [10] на поверхности модифицированных частиц формировали сополимер МА и 1,4-БДДГЭ с последующей прививкой единичных ионообменных центров (рис. 1). Создание простого функционального слоя позволит проверить предположение о перспективности сочетания адсорбции оксида графена и электростатического за-

крепления линейного полимера для повышения степени экранирования ПС-ДВБ.

Известно, что повышение количества ОГ относительно ПС-ДВБ при синтезе приводит к повышению давления, создаваемого в хроматографической системе. Однако использование оптимального согласно [10] количества ОГ (10 мг/г матрицы) привело к получению высокого давления на колонке (~28 бар/см длины колонки). Уменьшение загрузки ОГ до 3.5 мг/г позволило снизить давление до 17 бар/см длины колонки.

Для оценки воспроизводимости анионообменник G-BTMA был синтезирован трижды. Показано, что относительные стандартные отклонения факторов удерживания  $k'$  пяти стандартных неорганических анионов (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) составили не более 3.0%, а эффективностей – не более 6.0%. Таким образом, синтез сорбентов на основе полимерной матрицы с адсорбированным ОГ характеризуется высокой воспроизводимостью.

### Термодинамическая характеристика

Как известно из литературных данных,  $\pi$ - $\pi$ , анион- $\pi$ , Ван-дер-Ваальсовы и другие неионообменные взаимодействия ведут к увеличению удерживания, а также к ухудшению симметрии и эффективности пиков поляризуемых анионов. Оценить вклад неионообменных взаимодействий в удерживание аналитов можно путем по-

Таблица 1. Коэффициенты наклона, коэффициенты корреляции линейных зависимостей  $y = -A \cdot x + B$  в координатах  $\lg k' - \lg C$  ( $k'$  – фактор удерживания анионов;  $C$  – концентрация элюента), и константы ионного обмена для поляризуемых и сильно поляризуемых анионов на сорбенте G-BTMA. Элюент: 2–10 мМ для  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ ; 10 – 18 мМ для  $\text{I}^-$ ; 20 – 40 мМ для  $\text{SCN}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$

Table 1. The slope coefficients, correlation coefficients of the linear dependencies  $y = -A \cdot x + B$  in the  $\lg k' - \lg C$  coordinates ( $k'$  – retention factor of analyte;  $C$  – concentration of eluting ion), and the ion-exchange constants for polarizable and highly polarizable anions on the G-BTMA resin. Eluent: 2–10 mM for  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{ClO}_3^-$ ; 10 – 18 mM for  $\text{I}^-$ ; 20 – 40 mM for  $\text{SCN}^-$  and  $\text{ClO}_4^-$

Анион	A	r	$\tilde{K}_{\text{An}^-/\text{OH}^-}$
$\text{Br}^-$	$0.95 \pm 0.01$	0.999	$0.89 \pm 0.04$
$\text{NO}_3^-$	$0.95 \pm 0.01$	0.999	$1.17 \pm 0.06$
$\text{ClO}_3^-$	$0.94 \pm 0.01$	0.999	$1.67 \pm 0.04$
$\text{I}^-$	$0.92 \pm 0.02$	0.999	$3.39 \pm 0.07$
$\text{SCN}^-$	$0.91 \pm 0.01$	0.999	$12.5 \pm 0.4$
$\text{ClO}_4^-$	$0.93 \pm 0.02$	0.999	$13.3 \pm 0.3$

строения зависимости фактора удерживания от концентрации элюента в бимолекулярных координатах. При разделении однозарядных анионов с помощью гидроксидного элюента коэффициент наклона, равный  $1.0 \pm 0.1$ , указывает на преимущественно ионообменный механизм удерживания [19]. Данные зависимости были получены для поляризуемых ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ) и сильно поляризуемых ( $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) анионов. Показано, что несмотря на слабое экранирование поверхности ПС-ДВБ за счет неразветвленного ионообменного слоя, коэффициенты наклона зависимостей « $\lg k' - \lg C$ » для всех исследуемых аналитов близки к единице (табл. 1). При этом в работе [19] сорбент с аналогичными функциональными группами, ковалентно привитыми на поверхность ацилированной матрицы, имел коэффициент наклона 0.78 для нитрата, что свидетельствует о наличии значительного вклада неионообменных взаимодействий в его удерживание. Таким образом, использованный в работе подход к синтезу анионообменников позволяет минимизировать негативный вклад неионообменных взаимодействий в удерживание аналитов.

Для прогнозирования времен удерживания часто рассчитывают кажущиеся

константы ионного обмена или исправленные коэффициенты равновесия, которые определяют по формуле:

$$\tilde{K}_{A/B} = \frac{c_B^{1/b} a_A^{1/a}}{c_A^{1/a} a_B^{1/b}},$$

где  $a_i$  и  $c_i$  – термодинамическая активность и концентрация иона в растворе,  $\bar{a}_i$  и  $\bar{c}_i$  – те же величины в ионите [14]. Данный коэффициент связан с основными хроматографическими параметрами соотношением [20]:

$$\tilde{K}_{A/B} = \frac{\gamma_A t'_R F C}{\gamma_B V_s Q},$$

где  $\gamma_i$  – коэффициенты активности ионов в подвижной фазе,  $t'_R$  – исправленное время удерживания ионов,  $F$  – скорость потока элюента,  $C$  – концентрация элюента,  $V_s$  – объем неподвижной фазы,  $Q$  – удельная ёмкость колонки.

Объем неподвижной фазы вычисляли в соответствии с формулой:  $V_s = V_{\text{колонки}} - V_0 + V_{\text{комм}}$ , где  $V_0$  – мёртвый объем колонки,  $V_{\text{комм}}$  – объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора,  $V_{\text{колонки}}$  – объем колонки.  $V_s$  в данной работе составил 0.51 см<sup>3</sup>. Удельную ёмкость колонки  $Q$  определяли динамическим методом [21], она составила 30.4 мМ.

Изучение удерживания поляризуемых анионов проводили при концентрации элюента от 2 до 10 мМ, в то время как для

Таблица 2. Экспериментальные и теоретически рассчитанные исправленные времена удерживания поляризуемых и сильно поляризуемых ионов на сорбенте G-BTMA

Table 2. The experimental and theoretically calculated corrected retention times of polarizable and highly polarizable ions on the G-BTMA resin

Анион	t' <sub>R</sub> , мин	C <sub>кон</sub> , мМ				
		2	4	6	8	10
Br <sup>-</sup>	t' <sub>R эксп</sub>	6.57	3.47	2.37	1.80	1.45
	t' <sub>R теор</sub>	6.59	3.50	2.33	1.75	1.40
Анион	t' <sub>R, мин</sub>	C <sub>кон</sub> , мМ				
		20	25	30	35	40
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	t' <sub>R эксп</sub>	10.14	8.40	6.94	5.99	5.38
	t' <sub>R теор</sub>	10.12	8.36	6.96	5.97	5.42

сильно поляризуемых анионов использовали более высокие концентрации (табл. 1). В связи с этим для расчетов коэффициентов активности исследуемых анионов использовали второе приближение Дебая-Хюккеля, учитывающее собственный размер ионов:

$$\lg \gamma_i = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}$$

где  $z_i$  – заряд иона,  $I$  – ионная сила раствора, которая определяется соотношением:  $I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2)$ ,  $A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$  [(л/моль)<sup>1/2</sup>·К<sup>3/2</sup>],  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная раствора,  $T$  – температура,  $B = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}}$  [м<sup>-1</sup>·(л/моль)<sup>1/2</sup>·К<sup>1/2</sup>],  $a$  – эффективные ионные радиусы Киланда.

Рассчитанный исправленный коэффициент равновесия для поляризуемого Br<sup>-</sup> оказался меньше единицы (табл. 1), что свидетельствует о большем сродстве гидроксид-иона к неподвижной фазе по сравнению с бромид-ионом, а следовательно, еще раз подтверждает эффективность адсорбции ОГ для эффективного экранирования ароматической матрицы.

Рассчитанные коэффициенты позволяют спрогнозировать исправленные времена удерживания конкурентных анионов и на основании этого подобрать приемлемые условия проведения анализа. В таблице 2 представлены теоретически рассчитанные и экспериментальные времена удерживания некоторых исследуемых анионов. Как видно из приведенных данных, теоретические расчеты хорошо

согласуются с экспериментальными данными. Максимальное расхождение исправленных времен удерживания составляет 3.6% для бромид-иона при концентрации элюента 10 мМ.

#### Аналитическая характеристика

Проведено сравнение полученного сорбента G-BTMA с ранее описанными в литературе неподвижными фазами со схожей структурой ковалентно закрепленного функционального слоя (табл. 3). Эффективность полученной неподвижной фазы по хлориду превосходит результаты для неподвижной фазы Б1 с фрагментами ТМА в функциональном слое на основе ацилированной матрицы [19], а также сравнимы для сорбентов Б2 [19] и E-BDMEA [15] с использованием более гидрофильного диметилэтанол-амина на основе ацилированной и эпокси-дированной матриц, соответственно. Однако эффективности пиков по поляризуемым бромиду и нитрату на новом анионообменнике значительно превосходят значения для ранее описанных в литературе неподвижных фаз с единичными функциональными группами. Это объясняется эффективным экранированием гидрофобной поверхности матрицы отрицательно заряженным слоем ОГ и коррелирует с выводами, сделанными при изучении механизма удерживания поляризуемых анионов. Сравнивая полученный сорбент с разветвленным анионообменником AE100-2 на основе полимерной матрицы с адсорбированным слоем ОГ из

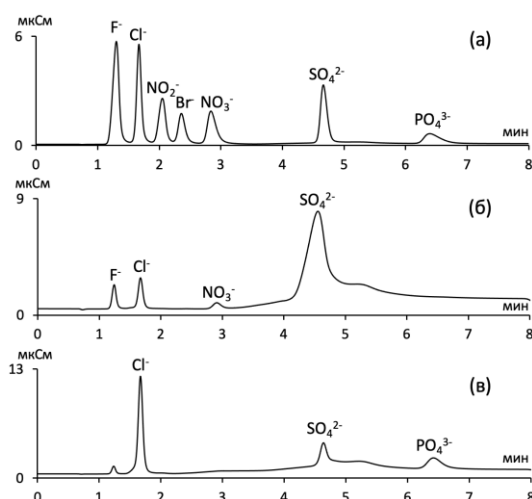


Рис. 2. Хроматограммы модельной смеси стандартных неорганических анионов (а), образцов питьевой воды (б) и водной вытяжки из почвы (в). Элюент: 0-2.5 мин – 8 мМ КОН, 2.5-4 мин – 8-20 мМ КОН. Скорость потока: 1 см<sup>3</sup>/мин.

Fig. 2. Chromatograms of model mixture of standard inorganic anions (a), drinking water (b) and soil aqueous extract samples (c). Eluent: 0-2.5 min – 8 mM KOH, 2.5-4 min – 8-20 mM KOH. Flow rate: 1 mL/min.

работы [10], можно отметить более высокую эффективность первого (табл. 3). Это связано с большей скоростью массопереноса через тонкий ионообменный слой (рис. 1) по сравнению с объемным разветвленным слоем.

О повышении гидрофильности ионообменного слоя можно судить по снижению селективности в парах  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$  [16], что наблюдается для полученного сорбента относительно ранее описанных в литературе ионообменников со схожей структурой ионообменного слоя [15, 19] (табл. 3). Вероятно, более высокая гидрофильность сорбента G-ВТМА связана с наличием базового гидрофильного слоя, полученного путем реакции диэпоксида и первичного амина (рис. 1). Снижение данных параметров относительно разветвленного сорбента с адсорбированным слоем ОГ (табл. 3) можно объяснить различиями в структуре функционального слоя, в частности возможными сшивками соседних цепей при разветвлении [5].

На полученной неподвижной фазе G-ВТМА удалось экспрессно разделить 7 стандартных неорганических анионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) за 7 мин в

режиме градиентного элюирования (рис. 2а), благодаря чему она была успешно применена для решения задач экологического мониторинга, таких как определение стандартных неорганических анионов в воде и почве. Хроматограммы проб питьевой воды «Черноголовка» и водной вытяжки из почвы представлены на рис. 2б и 2в, соответственно. Идентификацию стандартных неорганических анионов проводили по сравнению исправленных времен удерживаний с таковыми для стандартного раствора (рис. 2а). Количественный анализ проводили методом построения градуировочной зависимости площади пика от концентрации аналита. Диапазоны определяемых концентраций были выбраны согласно ГОСТ 31867-2012. Контроль внутри- и межсуточной воспроизводимости проводили путем повторных анализов проб. Так, стандартные отклонения времен удерживания в течение суток составили не более 1.2%, а между сутками – 1.9% ( $n=5$ ,  $P=0.95$ ). Диапазоны линейности, коэффициенты корреляции и пределы обнаружения определяемых анионов представлены в таблице 4.



Таблица 3. Абсолютная эффективность по хлориду, относительные эффективности ( $N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$ ) по поляризуемым ионам и коэффициенты селективности пар, отражающие степень гидрофилизации функционального слоя для сорбента G-BTMA, а также сорбентов Б1 и Б2 на основе ацилированной матрицы [19], E-BDMEA на основе эпоксицированной матрицы [15] и AE100-2 на основе матрицы с адсорбированным слоем ОГ [10]. Элюент: G-BTMA, E-BDMEA – 8 мМ КОН; Б1, Б2 – 5 мМ КОН; AE100-2 – 12 мМ КОН

Table 3. Absolute efficiency for chloride, relative efficiencies ( $N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$ ) of polarizable ions and selectivity coefficients for pairs reflecting the degree of functional layer hydrophilization on G-BTMA resin, as well as resin B1 and B2 based on acylated substrate [19], E-BDMEA based on epoxidized substrate [15] and AE100-2 based on substrate with adsorbed GO layer [10]. Eluent: G-BTMA, E-BDMEA – 8 mM KOH; B1, B2 – 5 mM KOH, AE100-2 – 12 mM KOH

Сорбент	$N(\text{Cl}^-)$ , ТТ/м	$N(\text{Br}^-)/N(\text{Cl}^-)$	$N(\text{NO}_3^-)/N(\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$
G-BTMA	43000	1.1	1.0	2.32	1.31
Б1 [19]	21000	0.5	0.5	3.96	1.76
Б2 [19]	40000	0.8	0.5	2.67	1.45
E-BDMEA [15]	41000	0.6	0.5	3.53	1.49
AE100-2 [10]	15200	0.9	0.8	3.95	1.44

Таблица 4. Диапазон линейности, коэффициенты корреляции и пределы обнаружения анионов для сорбента G-BTMA

Table 4. Range of calibration, correlation coefficients and limits of detection of anions for G-BTMA resin

Анион	Диапазон линейности градуировочной зависимости, мг/дм <sup>3</sup>	r	Предел обнаружения, мкг/дм <sup>3</sup>
F <sup>-</sup>	0.3-30	0.999	0.1
Cl <sup>-</sup>	0.5-50	0.999	0.1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.5-50	0.999	0.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.5-50	0.999	0.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5-50	0.999	0.1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.5-30	0.999	2

Таблица 5. Содержание анионов и оценка правильности определения анионов в питьевой воде и водной вытяжке из почвы

Table 5. Content of anions and assessment of method accuracy for drinking water and soil aqueous extract

Питьевая вода				
Анион	Обнаружено, мг/дм <sup>3</sup>	Введено, мг/л	Найдено, мг/дм <sup>3</sup>	
F <sup>-</sup>	0.3 ± 0.1	0.5	0.9 ± 0.2	
Cl <sup>-</sup>	1.2 ± 0.1	1	2.3 ± 0.7	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.6 ± 0.1	1	1.5 ± 0.2	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13 ± 1	12	25 ± 1	
Почва				
Анион	Обнаружено, мг/дм <sup>3</sup>	Введено, мг/дм <sup>3</sup>	Найдено, мг/дм <sup>3</sup>	Обнаружено в почве, мг/кг
Cl <sup>-</sup>	4.2 ± 0.8	4	8.2 ± 0.9	21 ± 4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.4 ± 0.2	2	4.4 ± 0.2	12 ± 1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.7 ± 0.1	2	5.6 ± 0.9	19 ± 1

Результаты количественного анализа и оценка правильности определения анионов в питьевой воде и почве методом

«введено-найденно» представлены в таблице 5. Содержания всех обнаруженных неорганических анионов лежат в пределах установленных ПДК (СанПиН

1.2.3685-21). Таким образом продемонстрировано, что полученный анионообменник с адсорбированным оксидом графена подходит для экспрессного определения стандартных неорганических анионов в пробах питьевой воды и почвы при экологическом мониторинге.

### Заключение

Таким образом, подход к синтезу сорбентов с использованием нанослоя адсорбированного ОГ на поверхности полимерной матрицы позволил получить высокоэффективную неподвижную фазу для ИХ. Впервые продемонстрирована возможность получения неподвижных фаз на данном типе модифицированной матрицы с электростатически закрепленным базовым слоем на основе сополимера МА и 1,4-БДДГЭ. За счет экранирования ПС-ДВБ с помощью ОГ и электростатически закрепленного ионообменного слоя получилось минимизировать вклад неионообменных взаимодействий в удерживание аналитов, в том числе поляризуемых и сильно поляризуемых анионов. Таким образом, дальнейшие исследова-

ния неподвижных фаз на основе полимерной матрицы с адсорбированным слоем ОГ для разделения сильнополяризуемых анионов являются перспективными. С помощью расчета кажущихся констант ионного обмена показана возможность прогнозирования времен удерживания исследуемых аналитов. Отмечена более высокая гидрофильность полученного сорбента относительно ранее описанных в литературе химически модифицированных неподвижных фаз со схожими функциональными группами [16, 19]. Продemonстрирована возможность использования синтезированного анионообменника для экспрессного определения стандартных неорганических анионов в объектах окружающей среды, таких как питьевая вода и почва. Показана высокая внутри- и межсуточная воспроизводимость, правильность подтверждена методом «введено-найдено».

### 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. 4 ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 1576 p. <https://doi.org/10.1002/9783527651610>
2. Pohl C.A., Stillian J.R., Jackson P.E. *J. Chromatogr. A*, 1997; 789(1-2): 29-41. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00705-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00705-X)
3. Ztirakha A.V., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. *Mosc. Univ. Chem. Bull.*, 2017; 72(6): 289-302. <https://doi.org/10.3103/S002713141801008X>
4. Shchukina O.I., Ztirakha A. V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A., *Chromatographia*, 2015; 78: 147-155. <https://doi.org/10.1007/s10337-014-2831-5>
5. Pohl C., Saini C., *J. Chromatogr. A*, 2008; 1213(1): 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.072>
6. Zhang K., Zhao Y., Ye M., Lou C., Zhu Y. *J. Chromatogr. A*, 2022; 1682: 463498. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463498>
7. Yu X., Lei X., Zhu Y., Zhao Q. *Microchim. Acta*, 2022; 189: 239. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05324-3>
8. Kaplin A.V., Rebrikova A.T., Eremina E.A., Chumakova N.A., Avramenko N.V., Korobov M.V. *Membranes*, 2023; 13: 53. <https://doi.org/10.3390/membranes13010053>
9. Liang X., Hou X., Chan J.H.M., Guo Y., Hilder E.F., *Trends Anal. Chem.*, 2018; 98: 149-160. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.11.008>
10. Zhang K., Cao M., Lou C., Wu S., Zhang P., Zhi M., Zhu Y. *Anal. Chim. Acta*, 2017; 970: 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.015>
11. McCalley D.V. *J. Chromatogr. A*, 2010; 1217(20): 3408-3417. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.011>
12. Schuster G., Lindner W., *J. Chromatogr. A*, 2013; 1301: 98-110. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.05.065>
13. Khrisanfova A., Smagina M., Maksimov G., Tsizin G., Shpigun O., Chernobrovkina A. J.



*Chromatogr. A*, 2025; 1758: 466201.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2025.466201>

14. Ivanov V.A., Karpyuk E.A., *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2015; 15(1): 19-34. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/251>

15. Gorbovskaia A.V., Talipova I.I., Timichev A.A., Uzhel A.S., Shpigun O.A., *Ind. Lab. Diagn. Mater.*, 2023; 89(10): 19-24. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-19-24>

16. Gorbovskaya A.V., Popkova E.K., Uzhel' A.S., Shpigun O.A., Zatirakha A.V. *J. Anal. Chem.*, 2023; 78: 748-758. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934823060060>

17. Marciano D.C., Kosynkin D. V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany

L.B., Lu W., Tour J.M. *ACS Nano*, 2010; 4(8): 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>

18. Shen Y., Zhu X., Zhang F., Yang B., *J. Chromatogr. A*, 2025; 1746: 465792. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2025.465792>

19. Uzhel A.S., Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. *Mosc. Univ. Chem. Bull.*, 2015; 70: 19-27. <https://doi.org/10.3103/S0027131415010083>

20. Chernova M.V., Shashnina G.V., Pirogov A.V., Shpigun O.A., *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2004; 45(1): 27-30.

21. Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., D'yachkov I.A., Shpigun O.A. *Univ. Chem. Bull.*, 2011; 52(5): 375-381.

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.А. Тимичев** – аспирант кафедры аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, [timsenin@gmail.com](mailto:timsenin@gmail.com)

**Е.С. Чичканова** – студент кафедры аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, [chichkanova.ekaterina@mail.ru](mailto:chichkanova.ekaterina@mail.ru)

**А.В. Каплин** – м.н.с. Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия; аспирант кафедры неорганической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, [alex1997kaplin@gmail.com](mailto:alex1997kaplin@gmail.com)

**А.В. Горбовская** – к.х.н., н.с. кафедры аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, [gorbovskaia\\_av@mail.ru](mailto:gorbovskaia_av@mail.ru)

**А.В. Пирогов** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, [newandry@mail.ru](mailto:newandry@mail.ru)

**О.А. Шпигун** – член-корр. РАН, д.х.н., г.н.с. кафедры аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, [shpiguno@yandex.ru](mailto:shpiguno@yandex.ru)

**А.С. Ужель** – к.х.н., с.н.с. кафедры аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, [anna\\_uzhel@analyt.chem.msu.ru](mailto:anna_uzhel@analyt.chem.msu.ru)

**A.A. Timichev** – the postgraduate student, department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, [timsenin@gmail.com](mailto:timsenin@gmail.com)

**E.S. Chichkanova** – student, department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, [chichkanova.ekaterina@mail.ru](mailto:chichkanova.ekaterina@mail.ru)

**A.V. Kaplin** – Junior Researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; the postgraduate student, department of Inorganic chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, [alex1997kaplin@gmail.com](mailto:alex1997kaplin@gmail.com)

**A.V. Gorbovskaia** – Researcher, Ph.D (chemistry), department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, [gorbovskaia\\_av@mail.ru](mailto:gorbovskaia_av@mail.ru)

**A.V. Pirogov** – prof., Dr. habil. (chemistry), department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, [newandry@mail.ru](mailto:newandry@mail.ru)

**O.A. Shpigun** – Chief Researcher, Dr. habil. (chemistry), department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, [shpiguno@yandex.ru](mailto:shpiguno@yandex.ru)

**A.S. Uzhel** – Senior Researcher, Ph.D (chemistry), department of Analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia, [anna\\_uzhel@analyt.chem.msu.ru](mailto:anna_uzhel@analyt.chem.msu.ru)

Статья поступила в редакцию 05.09.2025; одобрена после рецензирования 17.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 05.09.2025; approved after reviewing 17.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.