



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11576

Применение цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Виктория Дмитриевна Лузанова, Нина Борисовна Рожманова,
Сергей Николаевич Ланин, Павел Николаевич Нестеренко**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Аннотация. Неорганические цеолиты или микропористые кристаллические алюмосиликаты обладают высокой пористостью, развитой удельной поверхностью, однородными по размеру порами и ионообменными свойствами, что определяет их молекулярно-ситовые и адсорбционные свойства. Широко известно применение цеолитов в качестве катализаторов, осушителей растворителей и газов, селективных сорбентов для разделения низкомолекулярных соединений. Достаточно широко цеолиты используются в качестве наполнителей хроматографических колонок в газо-адсорбционной хроматографии. Мало известно о применении цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), и о механизме удерживания сорбатов на этих сорбентах. В зависимости от свойств сорбатов, удерживание определяется совокупностью ионообменных, адсорбционных, молекулярно-ситовым эффектом, а также кинетической селективностью. Из-за сольватации поверхности сорбента в ВЭЖХ изменяются термодинамические параметры взаимодействия сорбатов с цеолитом, уменьшается эффективный размер пор и затрудняется диффузия разделяемых соединений в поры сорбента.

Тем не менее, цеолиты являются перспективными адсорбентами, поскольку строго определенный размер ($d_{\text{пор}}$) и геометрия пор цеолитов, а также возможность выбора цеолитов с определенной полярностью обуславливает высокую селективность разделения низкомолекулярных соединений. Наибольший интерес для ВЭЖХ представляют широкопористые цеолиты, $d_{\text{пор}}$ (0.6-0.8 нм) с 8, 10, 12 и 14- членными кольцевыми каналами.

В данном обзоре приведены краткие сведения о классификации, составе, структуре цеолитов и их влиянии на их адсорбционные свойства, а также систематизированы данные по применению цеолитов в ВЭЖХ.

Ключевые слова: цеолиты, адсорбция, ионный обмен, эксклюзия, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00584а).

Для цитирования: Лузанова В.Д., Рожманова Н.Б., Ланин С.Н., Нестеренко П.Н. Применение цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 4. С. 691-704. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11576>

Original article

Application of zeolites in high-performance liquid chromatography

Viktoria D. Luzanova, Nina B. Rozhmanova, Sergey N. Lanin, Pavel N. Nesterenko

Lomonov Moscow State University, Moscow, Russia, p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Abstract. Inorganic zeolites or microporous crystalline aluminosilicates have high porosity, developed specific surface area, uniform pore size and ion exchange properties, which determines their molecular sieve and adsorption properties. The use of zeolites as catalysts, dryers of solvents and gases, and selective sorbents for the separation of low molecular weight compounds is widely known. Zeolites are widely used as fillers for chromatographic columns in gas adsorption chromatography.



Little is known about the use of zeolites in high-performance liquid chromatography (HPLC) and the mechanism of sorbate retention on these sorbents. Depending on the properties of sorbates, retention is determined by a combination of ion exchange, adsorption, molecular sieve effect, as well as kinetic selectivity. Due to solvation of the sorbent surface in HPLC, the thermodynamic parameters of the interaction of sorbates with zeolite change, the effective pore size decreases, and the diffusion of separated compounds into the pores of the sorbent becomes more difficult.

Nevertheless, zeolites are promising adsorbents, since specific size (d_{pore}) and the pore geometry of zeolites, as well as the possibility of selecting zeolites with a certain polarity, determines the high selectivity of the separation of low molecular weight compounds. Wide-pore zeolites with d_{pore} (0.6-0.8 nm) with 8, 10, 12, and 14-membered ring channels are of greatest interest for HPLC.

This review provides brief information about the classification, composition, structure of zeolites and their effect on their adsorption properties, as well as systematizes data on the use of zeolites in HPLC.

Keywords: zeolites, adsorption, ion exchange, exclusion, high performance liquid chromatography

Acknowledgments: the study was carried was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 20-03-00584a).

For citation: Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. Application of zeolites in high-performance liquid chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(4): 691-704. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11576>

Введение

Обычно, цеолиты представляют собой микропористые природные и синтетические кристаллические алюмосиликаты, реже алюмофосфаты, и галлофосфаты. Из-за наличия высокоупорядоченной структуры в последнее время к классическим неорганическим цеолитам часто относят гибридные микропористые сорбенты типа металлорганических каркасов (metal-organic frameworks, MOF) и координационных органических каркасов (covalent organic frameworks, COF) [1]. Неорганические цеолиты отличает высокая пористость, развитая поверхность, и наличие однородных по размеру и геометрии микропор, размер которых соизмерим с размерами молекул соединений с М.м. < 200-300 у.е. Это обуславливает их способность эффективно и селективно извлекать низкомолекулярные компоненты, включая фенолы [2], фармацевтические препараты [2, 3], добавки к топливу (метил-трет-бутиловый эфир, МТВЕ), нитрозамины [3], токсичные металлы [4] и ряда других соединений, из сложных по составу жидких образцов, таких как природные и сточные воды.

Несмотря на широкое применение цеолитов для адсорбционного извлечения различных соединений из жидких растворов, возможность их применения в

жидкостной хроматографии мало изучена, в отличие от родственных им MOF [5] и COF [6]. Целью настоящего обзора является анализ имеющихся работ по применению цеолитов в качестве неподвижной фазы (НФ) в различных вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Свойства цеолитов

Общие сведения о цеолитах. Структура классических цеолитов образована тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (TO_4), объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами, в которых локализованы протоны, катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, аммония, алкиламмония, компенсирующие отрицательный заряд $[\text{AlO}_4]^{5-}$ [7]. Химическая формула цеолита с катионом М может быть представлена как $\text{M}_y^{z+}[\text{Si}_x\text{Al}_x\text{O}_2]^{x-}$, где $x=yz$, при этом в согласно правилу Левенштейна, запрещающему связи Al-O-Al, для большинства цеолитов, значение x варьируется в пределах от 0 до 0.5, что соответствует $\text{Si}/\text{Al} \geq 1$ [8].

В настоящее время известно около 600 цеолитов, 52 из них относится к природным. Первоначально тип структуры синтетического цеолита обозначался латинскими буквами: А и X, а также Y ($\text{Si}/\text{Al} > 1.5$), который изоструктурен X ($1 \leq \text{Si}/\text{Al}$

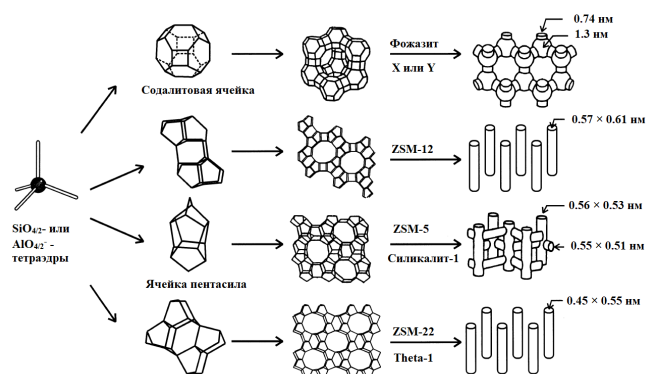


Рис.1. Структура цеолитов, образованных из ячеек содалита и пентасила [9].

Fig. 1. Structure of zeolites formed from sodalite and pentasil cells [9].

≤ 1.5), но содержит меньше алюминия [9]. Перед буквой, обозначающей тип структуры, указывают либо символ катиона металла, входящего в состав цеолита, либо максимальный размер полости (в ангстремах), цеолита. Так, фожазит может обозначаться как NaX, NaY и 13X. Согласно номенклатуре Международной цеолитной ассоциации (IZA) для обозначения цеолитов используют трехбуквенный код, определяющий топологию каркаса материала природного аналога [10]: FAU (фожазит), MOR (морденит), FER (ферририт) и т.д. Однако чаще всего для обозначения конкретных цеолитов используют акронимы: ZSM-5, ZK4, EU-1, FU-1, Nu-1, ITQ-37 и др.

Структура цеолитов. Тетраэдры TO_4 рассматривают как первичные строительные блоки (ПСБ) цеолитового каркаса. ПСБ соединяются через атомы кислорода, образуя вторичные строительные блоки (ВСБ) или более сложные составные строительные блоки (ССБ) [11]. Простейшими примерами ВСБ являются кольца. В общем случае кольцо, содержащее n тетраэдров, называется n -членным кольцом или порой. Наиболее распространенные кольца образованы 4, 5, 6, 8, 10, или 12 тетраэдрами. Соединяя кольца разных размеров в многогранники, можно получить разные ячейки и полости. Грани ячеек состоят менее чем из 6 тетраэдров и не пропускают молекулы, превышающие по размеру молекулу

воды. Если хотя бы одна грань каркасного многогранника цеолита имеет более 6 тетраэдров, то такие структурные элементы называют полостями. ВСБ соединяются между собой, образуя систему одно-, двух- и трехмерных каналов. Канал можно представить как бесконечную, по крайней мере в одном измерении, пору с минимальным размером отверстия ($n > 6$), достаточным для проникновения и диффузии сорбатов. В 1-мерной системе каналов возможно движение молекул только по параллельным, не связанным друг с другом каналам. В 2-мерной системе молекулы и ионы продвигаются в плоскости из соединенных друг с другом параллельных и поперечных каналов. В 3-мерной системе все каналы связаны между собой, создавая разветвленную сеть, что позволяет соединениям проникать в любую точку кристалла.

Если 24 тетраэдра соединить вместе, получится усеченный октаэдр, также называемый содалитовой ячейкой или β -ячейкой (рис. 1). Соединение содалитовых ячеек через гексагональные призмы с образованием суперполости, доступной через 3-мерную систему каналов, образуемую 12-членными кольцами, приводит к созданию структуры фожазита (FAU). Цеолит ZSM-5 (MFI) и его цельнокремнеземный аналог силикалит-1 ($Si/Al = \infty$) изготовлены из пентасильных ССБ, состоящих из восьми 5-членных колец, сформированных, в основном, из тетраэдров

SiO₄. Из-за низкого содержания Al в каркасе формируется 2-мерная система каналов: прямых эллиптических, сечение которых представляет собой десятичленное кольцо, и зигзагообразных. Примером цеолита с одномерными 12-членными эллиптическими каналами является цеолит ZSM-12 (рис. 1).

К числу уникальных свойств цеолитов является наличие строго определенного размера пор ($d_{\text{пор}}$), соизмеримого с размерами низкомолекулярных соединений. Цеолиты представляют собой микропористые сорбенты ($d_{\text{пор}} \leq 2$ нм). По минимальному размеру окон для наибольших пор цеолиты дополнительно подразделяют на [11]:

- узкопористые с минимальным размером пор в интервале от 0.3 до 0.5 нм, что соответствует кольцам, состоящим из 6-8 TO₄;

- среднепористые с минимальным размером пор от 0.5 до 0.6 нм, что соответствует кольцам, состоящим из 10 TO₄;

- широкопористые с минимальным размером пор от 0.6 до 0.75 нм, что соответствует кольцам, состоящим из 12 TO₄;

- ультраширокопористые с минимальным размером пор более 0.75 нм, что соответствует кольцам, состоящим из более чем 12 TO₄.

Свободный диаметр ($d_{\text{пор}}$) или эффективная ширина каналов, определяющая максимальный размер сорбатов, которые могут проникать в микропоры с внешней стороны кристалла цеолита, оценивают вычитанием 0.27 нм (диаметр иона O²⁻) из кристаллографического расстояния между атомами кислорода на противоположных сторонах поры. Молекулы адсорбатов, перемещаясь внутри цеолитных каналов и полостей, в основном находятся в ван-дер-ваальсовом контакте с O²⁻ группами каркаса, стерически экранирующими T-атомы каркаса. Адсорбаты также могут взаимодействовать с катионами, координированными O²⁻ группами каркаса.

В литературе описано применение в ВЭЖХ цеолитов с одно-, дву- и трехмерной системами каналов, образованными 8-, 10- или 12-членными кольцами с диаметром от 0.40 до 0.77 нм (табл. 1), но отсутствует информация о применении ультраширокопористых цеолитов. Более широко в ВЭЖХ используются похожие на цеолиты алюмосиликаты, например MCM-41, с высокоупорядоченной мезопористой структурой, но имеющие диаметр пор от 3.5 до 4.1 в зависимости от природы темплата [12, 13]

Следует отметить, что значения $d_{\text{пор}}$ дают лишь приблизительную оценку проницаемости пор. Точные $d_{\text{пор}}$ варьируются в зависимости от конкретной структуры и состава рассматриваемого цеолита: катионы часто координируются в окнах канала, уменьшая эффективный размер пор, и в некоторых случаях могут блокировать диффузию молекул в кристалл и из него.

Химический состав и свойства цеолитов. Соотношение Si/Al определяет полярность алюмосиликатного цеолита, среди которых выделяют высокополярные ($1 < \text{Si}/\text{Al} < 2$), среднеполярные ($2 < \text{Si}/\text{Al} < 5$), и малополярные с высоким содержанием кремния ($\text{Si}/\text{Al} > 5$) [14]. Содержание каркасного алюминия определяет плотность отрицательных зарядов каркаса и кислотных центров Бренстеда, ионообменную способность, прочность, термостабильность, химическую устойчивость, гидрофильность поверхности и размеры элементарной ячейки [9].

Высококремнеземные цеолиты являются гидрофобными, что позволяет их использование в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Структура, содержащая только тетраэдры [SiO₄]⁴⁻, нейтральна, поскольку заряд 4⁺ на атоме кремния компенсируется четырьмя ионами O²⁻, одновременно принадлежащих двум тетраэдрам. По мере увеличения содержания алюминия в каркасе возрастает полярность и гидрофильность цеолита. Замена



Таблица 1. Свойства цеолитов, использованных в качестве НФ для ВЭЖХ.

Table 1. Properties of zeolites used as SP for HPLC.

Тип и пористая структура, нм ^a	Цеолит	Si/Al	Обменный катион	D, мкм	Литература
8-членные окна					
LTA (***) , поры 0.4 (Na ⁺) и 0.5 (Ca ²⁺), полости 1.1;	5A	1	Ca/Na		[18]
10-членные окна					
MFI (***) , каналы прямые: 0.56×0.53; синусоидальные: 0.54±0.02	Силикалит	400	Na	10	[35-38]
		∞	отсутствует	5-20	[27, 29]
	ZSM-5	13, 40, 137	Na		[27]
		150	Na	10	[35-38]
		55	Na	1-5	[24]
EUO (*), каналы 0.57×0.41; карманы 0.58×0.68	EU-1	104.8, 99.4	H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Zn	30 ^b	[31]
TON (*), каналы 0.46×0.57	NU-10	186.6, 198.8	H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Zn		[31]
	ZSM-22	30	Na		[27]
12-членные окна					
BEA (***) , каналы: прямые: 0.55×0.57, синусоидальные: 0.66×0.77; полости: 0.76	CP814E	12.5		1	[37]
	Beta	55.8, 67.2	H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Zn	30 ^b	[31]
		12.5	H	1	[27]
FAU (***) , полости 1.12-1.23, окна 0.735	Y	2.4	Na, K, Ca, Sr	20	[32]
	DAY	130	Na	20	[32, 33]
	CBV-780	40	Na	0.5	[35-38]
	10X	1.5	Ca	30-44	[18]
	13X	1.13	Na	5	[25, 26]
	Na-USY	30	Na		[27]
MOR (**), каналы 0.65×0.70	Морденит		H	74-88	[19]
		8.84	H	30-44	[18]
		7.5, 14, 73.5	Na	20	[32]

^aколичество * в скобках означает размерность системы каналов в цеолите; ^bсорбенты получены с использованием связующего материала Ludox AS-40.

одного атома Si на Al приводит к появлению в тетраэдре заряда 1⁻, нейтрализованного протоном или катионом металла. Протоны всегда координированы с одним из каркасных атомов кислорода, образующего кислотные центры Бренстеда. Эти протоны ответственны за кислотные и ионообменные свойства цеолита. Каркасные атомы кислорода являются довольно основными и служат акцепторами водородных связей для молекул воды и

других соединений. С увеличением содержания алюминия термическая и химическая устойчивость цеолитов снижается, а ионообменная способность растет [9, 14]. Для большинства цеолитов погружение в воду не приводит к разрушению структуры, которая также стабильна в разбавленных щелочных растворах. Кристаллический алюмосиликатный каркас разрушается под воздействием сильных кислот.

Адсорбционные центры в цеолитах. Многие из ключевых свойств цеолитов существенным образом зависят от расположения и природы катионов в каркасе цеолита. Каркас изменяется в зависимости от размера катионов и количества катионов на элементарную ячейку, число которых зависит от соотношения Si/Al. Положение катионов зависит от природы и заряда катиона, степени гидратации цеолита и может изменяться в процессе адсорбции. Например, при переходе от NaA к CaA количество катионов в ячейках уменьшается, а $d_{\text{пор}}$ увеличивается приблизительно с 0.4 нм до 0.5 нм, что значительно влияет на молекулярно-ситовой эффект [15].

Кислотность. Свойства цеолитов зависят от наличия в сорбентах кислотных центров Бренстеда и Льюиса. Центр Бренстеда представляет протон, связанный с каркасными атомами кислорода, а центр Льюиса - тетраэдрически координированный атом Al, несущий отрицательный заряд, который компенсируется катионами, влияющими на размер пор в структуре и ионообменные свойства цеолита [7]. С ростом содержания Si кислотность алюмосиликатных цеолитов падает и, наоборот, с увеличением Al – возрастает [9].

Ионообменные свойства. Ионообменные свойства цеолитов давно известны и хорошо изучены. В подробных обзорах [16, 17] рассмотрены изотермы ионного обмена катионов металлов и приведены данные по ионообменной селективности природных и синтетических цеолитов, имеющих структуру LTA, FAU, MOR, MFI и многих других. В целом, можно выделить следующие закономерности ионного обмена в цеолитах:

- Цеолиты с высоким содержанием кремния обладают повышенным сродством к крупным однозарядным катионам с низкой плотностью заряда, тогда как цеолиты с низким содержанием крем-

ния предпочитают небольшие многозарядные катионы с высокой плотностью заряда.

- Отмечены замедленная кинетика ионного обмена для катионов с высокими значениями теплот гидратации, например, Li^+ or Mg^{2+} .

- Катионы переходных металлов имеют более низкое сродство по сравнению с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

В работе [18] отмечена возможность разделения катионов аммония, натрия и калия на пелликулярных сорбентах Pellisieve при использовании 0.5 M LiCl в качестве элюента при 75° C. Колонка с морденитом была использована для разделения и определения нитрит и нитрат ионов в воде методом ион-эксклюзионной хроматографии с использованием 10 mM серной кислоты в качестве элюента [19].

Закономерности удерживания на цеолитах

Согласно рассмотренным выше характеристикам цеолитов, их адсорбционные свойства могут быть реализованы в жидкостной хроматографии по трем условным механизмам:

а) Стандартный механизм, в основе которого лежит термодинамика равновесных адсорбционных и ионообменных взаимодействий в хроматографической системе, а разделение определяется разницей в энергии взаимодействий сорбата-сорбент. Следует учитывать разницу в энергиях взаимодействия сорбата с внешней поверхностью и внутриворончатой поверхностью цеолитов.

б) Неравновесный механизм, где кинетическая селективность, связана с различиями в скорости диффузии сорбата в НФ [20, 21].

в) Молекулярно-ситовой механизм, проявляющийся в дискриминации сорбата по форме и размеру молекул при диффузии в поры цеолита. В определенных

Таблица 2. Характеристики сорбатов с различной полярностью по Снайдеру (P')
 Table 2. Characteristics of sorbates with different polarities according to Snyder (P')

Вещество	P' [40]	n_{d20}	d_k , нм
изооктан	0.1	1.392	–
<i>n</i> -гексан	0.1	1.376	0.58
<i>n</i> -пентан	0.2	1.358	0.51
<i>n</i> -гептан	0.2	1.388	–
толуол	2.4	1.497	0.585
<i>n</i> -ксилол	2.5	1.496	0.585
бензол	2.7	1.501	0.585
хлористый метилен	3.1	1.424	0.33
<i>n</i> -гексанол	3.4-3.5	1.418	0.5
2-пентанол	3.5	1.406	–
<i>n</i> -пентанол	–	1.410	0.5
трет-бутанол	3.6	1.388	0.6
2-бутанол	–	1.397	0.5
<i>n</i> -бутанол	3.9	1.399	0.5
2-пропанол	3.9	1.377	0.47
<i>n</i> -пропанол	4.0	1.386	0.47
этанол	4.3	1.361	0.43
метилэтилкетон	4.7	–	0.52
диоксан	4.8	1.422	–
ацетон	5.1	1.359	0.47
метанол	5.1	1.328	0.38
ацетонитрил	5.8	1.341	0.34
нитрометан	6.0	1.382	–
ДМФА	6.4	1.427	–
ДМСО	7.2	1.477	0.5
вода	10.2	1.333	0.27

случаях может совпадать с эффектами кинетической селективности.

В ВЭЖХ известны единичные случаи применения цеолитов в качестве НФ. В большинстве работ механизм удерживания сорбатов на цеолитах не обсуждается. В общем случае в ВЭЖХ нужно учитывать совокупность межмолекулярных взаимодействий сорбатов с НФ и подвижной фазой (ПФ), а также взаимодействия сорбат-сорбат [22]. С точки зрения термодинамики, механизм удерживания и разделительная способность определяются гидрофобностью сорбента, полярностью элюента, а также температурой колонки. К кинетическим параметрам относят соотношением $d_{пор}$ сорбента и d_k сорбата, влияющие на скорость диффузии сорбатов, структура сорбента, а также скорость ПФ.

Молекулярно-ситовой эффект. Для цеолитов вклад молекулярно-ситового эффекта в удерживание сорбатов селективность разделения зависит не только от соотношения $d_{пор}$ цеолита и размера молекулы сорбата, но и от пространственной конфигурации молекулы, что отчасти учитывается соответствующим значением кинетического диаметра (d_k) (табл. 2). В отличие от обычной эксклюзионной хроматографии, только полное соответствие геометрии пор цеолитов (поперечного сечения каналов) и минимальных размеров молекулы сорбата по двум координатам обеспечивает диффузию в поры и максимальное удерживание сорбатов. Движение сорбатов в цеолите описывается конфигурационной диффузией [23], учитывающей столкновение молекул со стенками узких пор, при этом

найден, что адсорбция и диффузия сорбатов зависят от размеров молекул растворителя [24].

Показано [25, 26], соединения с $d_k < d_{\text{пор}}$ сорбента могут проникать в поры цеолита 13X в Na^+ форме (табл. 1, 2). В работе [27] проведено сравнение удерживания и селективность разделения *n*-алканов (C5-C16) для на колонках, заполненных цеолитами Na-USY (FAU), силикалитом и ZSM-5 (MFI), Beta (BEA) и ZSM-22 (TON), при использовании метанола в качестве ПФ. Найден, что слишком маленькие поры ZSM-22 (0.45×0.55 нм) ограничивают диффузию алканов в поры, что приводит к отсутствию их удерживания на колонке. Для других сорбентов наблюдали удерживание алканов, при этом максимальное взаимодействие с изученными *n*-алканами ($d_k \geq 0.43$ нм) получено для цеолитов с топологией MFI (0.56×0.53 нм), а не для более крупнопористых цеолитов FAU и BEA. Показано, что в зависимости от размеров пор цеолита адсорбция линейных и изомерных алканов может происходить, как внутри пор, так и с внешней стороны на окнах пор [28]

Удерживание фенолов на гидрофобном силикалите возрастает с увеличением гидрофобности или количества заместителей в молекуле: 2-хлорфенол ($\log P$ 2.15) < 2,3-дихлорфенол ($\log P$ 2.84) < 2,3,5-трихлорфенол ($\log P$ 3.84). Однако, слишком крупные молекулы пентахлорфенола ($\log P$ 5.12) проникнуть в поры не могут и удерживаются слабее менее гидрофобного 2-хлорфенола [29]. В работе [30] показана возможность использования данного сорбента в варианте ограниченного доступа внутрипористого пространства сорбента (Restricted Access Area) для прямого определения лекарственных препаратов в биологических жидкостях (плазма, моча) без удаления белков из пробы (рис. 2,А).

Результаты по разделению спиртов на пелликулярных сорбентах Pellisieve 5A, 8A, 8АН с размером частиц 30-44 мкм и

удельной поверхностью 5-15 м²/г, полученных нанесением соответственно цеолитов 5A, 10X, Norton Zeolon 100H (MOR) в виде пленок толщиной 2-4 мкм на стеклянные шарики, также отражает влияние $d_{\text{пор}}$ сорбентов на удерживание. На сорбенте с узкопористым цеолитом 5A были разделены только метанол и этанол; а на сорбенте со среднепористым цеолитом 8A разделяются метанол, этанол и 2-пропанол; и на сорбенте 8АН удалось разделить смесь нормальных (C1, C2, C4, C5) и изомерных (*трет*-бутанол, изопропанол) спиртов (рис. 2,Б) [18]. Следует отметить, что порядок элюирования пентанол < бутанол < этанол < метанол, полученный для нормальных спиртов, соответствует механизму эксклюзионной хроматографии.

Как известно, на $d_{\text{пор}}$ сильно зависит от катионной формы цеолите. Порядки удерживания диметил-, диэтил- и дихлорбензолов на цеолитах *BEA и EUO близки для различных классов сорбатов в силу схожести свойств заместителей. Практически для всех одновалентных форм *BEA и EUO получены одинаковые порядки элюирования изомера, соответственно, *мета* < *орто* < *пара* и *мета* < *пара* < *орто*. Данный эффект можно объяснить наименьшими d_k для *n*-изомеров, наиболее коррелирующим с $d_{\text{пор}}$ цеолита *BEA, и способностью молекул *о*-изомеров легче адсорбироваться в боковых карманах каналов EUO. Для двухвалентных катионных форм порядок элюирования несколько менялся, что авторы объясняли стерическим эффектом, создаваемым катионами в высококремнеземных цеолитах, когда катионы занимают только мостиковые участки, контролируемые распределением атомов алюминия в каркасе цеолита [31].

При хроматографии углеводов на гидрофильном Y-цеолита в K^+ или Ca^{2+} форме или гидрофобном MOR найден, что дисахариды не могут проникнуть в поры цеолитов из-за стерических препят

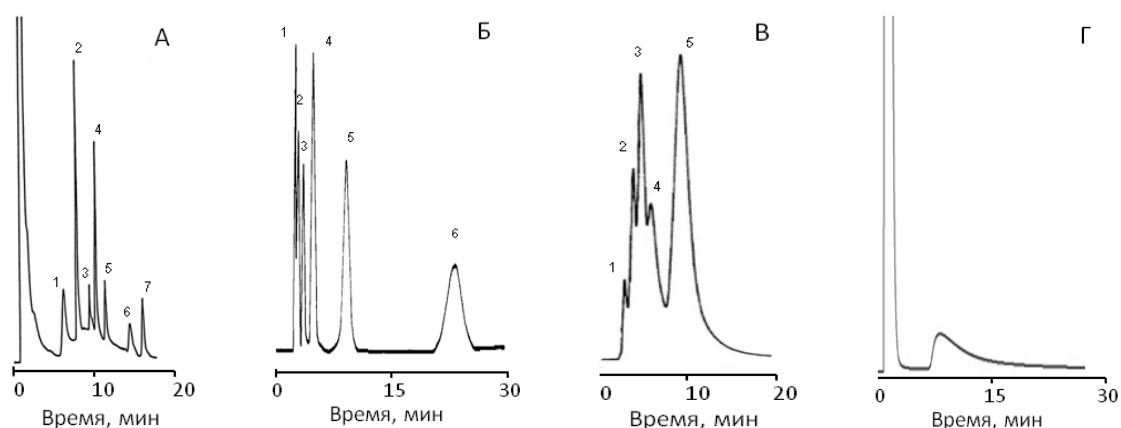


Рис. 2. Хроматограммы: А: плазмы крови с добавками (1) ацетаминофена, (2) барбитала, (3) примидона, (4) фенобарбитала, (5) фенитоина, (6) сульфаридина, (7) карбамазепина на колонке 100x4.6 мм с силикалитом (5-8 мкм), элюент: 20 мМ фосфатный буфер (рН 6.9) с градиентом ацетонитрила, 1 см³/мин [30]; Б: смеси спиртов: (1) *n*-пентанола, (2) *n*-бутанола, (3) *tert*-бутанола, (4) изопропанола, (5) этанола и (6) метанола на колонке 1000 x 2.1 мм с сорбентом Pellisieve 8АН (30-44 мкм), элюент: 50:45:5 бензол:циклогексан:этилацетат; 0.5 см³/мин [18]; В: смеси полисахаридов (1), глюкозы (2), фруктозы (3), изомальтулозы (4), трегалулозы (5), сахарозы (6) на колонке 125x4 мм с цеолитом DAY; элюент: вода, 0.5 см³/мин; 80°C [32]; Г: воды в ацетонитриле, на колонке 50x4.6 мм с цеолитом 13Х (5 мкм), элюент: метанол, 0.5 см³/мин; 35°C [25].

Fig. 2. Chromatograms: A: blood plasma supplemented with (1) acetaminophen, (2) barbital, (3) primidone, (4) phenobarbital, (5) phenytoin, (6) sulpharidine, (7) carbamazepine on a 100x4.6 mm column with silicalite (5-8 μm), eluent: 20 mM phosphate buffer (pH 6.9) with acetonitrile gradient, 1 cm³/min [30]; B: mixtures of alcohols: (1) *n*-pentanol, (2) *n*-butanol, (3) *tert*-butanol, (4) isopropanol, (5) ethanol and (6) methanol on a 1000 x 2.1 mm column with Pellisieve 8AN sorbent (30-44 μm), eluent: 50:45:5 benzene:cyclohexane:ethyl acetate; 0.5 cm³/min [18]; C: mixtures of polysaccharides (1), glucose (2), fructose (3), isomaltulose (4), trehalulose (5), sucrose (6) on column 125x4 mm with DAY zeolite; eluent: water, 0.5 cm³/min; 80°C [32]; D: water in acetonitrile, on a 50x4.6 mm column with 13X zeolite (5 μm), eluent: methanol, 0.5 cm³/min; 35°C [25].

ствий, поэтому разделения были получены только для моносахаридов [32]. Для гидрофобного цеолита DAY найдены более высокое сродство и селективность к дисахаридам по сравнению с моносахаридами, что может быть связано, в том числе, с некоторым увеличением размеров пор в отсутствие катионов металлов (рис. 2, В) [32]. Результаты данного исследования использованы в препаративной жидкостной колоночной хроматографии [33, 34].

В соответствии с гидродинамическими объемами макромолекулы полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) не могут проникать в поры цеолитов из-за стерических затруднений [35-38]. Однако линейные размеры поперечного сечения макромолекул полимеров близки к $d_{\text{пор}}$

сорбентов, что способствовало частичному проникновению концевых участков полимерных цепей в узкие поры цеолитов. Адсорбция внутри пор требует серьезных изменений в конформации ПЭ: из клубков в практически линейную структуру. Более короткие полимерные цепочки с меньшими молекулярными массами легче изменяют свою конформацию. Авторы предположили, что при изменении конформации макромолекулы сворачиваются в спираль, частично проходят в поры и адсорбируются в «цветкообразной конформации». В этом случае часть макромолекулы, входящая в узкую пору, выглядит как стебель, в то время как остальная часть спирали, локализованная вокруг входа в пору, напоминает

корону цветка. Отмечена заметная разница в удерживании ПЭ и ПП и показана возможность их разделения.

Соотношение Si/Al. Адсорбция веществ внутри пор зависит от соотношения Si/Al. Высокое содержание Si придает гидрофобность, высокое содержание Al способствует гидрофильному взаимодействию, а различные взаимозаменяемые противоионы могут благоприятствовать образованию специфических связей.

На поверхности полярного сорбента 13X (табл. 1) могут удерживаться только соединения с близкой к нему или более высокой полярностью (*P*) (табл. 2), способные к образованию специфических связей [25, 26]. Удерживание *n*-алканов на цеолите ZSM-5 и силикалите растет с увеличением соотношения Si/Al в сорбенте и длины цепи *n*-алкана [27]. Удерживание алкилметилкетонов и замещенных фенолов на силикалите увеличивалось с ростом длины цепи алкильного заместителя или количества заместителей [29], что может быть обусловлено более сильным взаимодействием алкильных заместителей с гидрофобными поверхностями цеолитов. Цеолит TON с наименьшим содержанием Al в структуре изученных сорбентов [31] проявил разделяющую способность к ксилолам только для K^+ , Rb^+ , Sr^{2+} катионных форм, что связано с возможным нахождением этих катионов в узлах решетки цеолита. В работе [32], отмечено, что ионы металлов, компенсирующие отрицательный заряд каркаса цеолита, могут вызывать комплексобразование, в то время как в случае dealюминированных цеолитов преобладает гидрофобное взаимодействие.

На MOR проводили разделение нормальных спиртов вплоть до *n*-амилового спирта, тогда как на более полярном 10X было получено только разделение метанола, этанола и 2-пропанола [18]. Цеолит MOR наиболее полярный среди всех цеолитов, изученных в работах [35-38], поэтому для него не наблюдали адсорбции

неполярных полимеров ПЭ и ПП ни в одном из изученных элюентов (табл. 3). ПЭ и ПП имеют повышенное сродство к неполярным фазам ZSM-5, силикалиту и Beta. Авторы предполагали, что ПЭ и ПП цепочки частично проникают в поры и удерживаются благодаря дисперсионным взаимодействиям со стенками цеолита. Однако соотношение Si/Al не определяет адсорбцию полимеров, большую роль играет полярность элюента.

Влияние состава подвижной фазы на удерживание. ПЭ лучше адсорбируется из декалина на более полярном цеолите ZSM-5, чем на силикалите. Однако с увеличением полярности элюента адсорбция ПЭ на ZSM-5 уменьшается [35-38]. Удерживание *n*-алканов на ZSM-5 возрастает с увеличением полярности ПФ: *n*-гексан < ацетон < ацетонитрил < пропанол < этанол < метанол, что связано с падением сродства неполярных адсорбатов к полярной ПФ [27]. При использовании смеси бензола, циклогексана и этилацетата в качестве элюентов на MOR проводили селективное разделение смеси спиртов [18].

Высокая полярность метанола способствовала его сильной элюирующей способности по отношению к цеолиту 13X и возможности элюирования воды [25, 26] (рис. 2,Г). Соответственно, менее полярные по сравнению с метанолом соединения (табл. 2) не удерживались на сорбенте. Полярные апротонные ацетонитрил, *N,N*-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), нитрометан не способны образовывать межмолекулярные водородные или ионные связи также слабо удерживаются на цеолите 13X (табл. 2). Сильная адсорбция воды и высокая элюирующая способность метанола объясняются образованием ионных или водородных связей между ОН-группами и катионами в цеолитах. Энергия водородной связи составляет 20-160 кДж/моль, а энергия ионной связи ~ 300-

Таблица 3. Применение цеолитов в ВЭЖХ
 Table 3. Application of zeolites in HPLC

Сорбаты	Сорбент	Подвижная фаза	Лит-ра
Алканы (C ₅ -C ₇), ксилолы, бензол, ацетонитрил, вода, нитрометан, 1,4-диоксан, ДМСО, ДМФА, хлористый метилен, спирты (C ₂ , C ₃), кетоны (C ₃ , C ₄)	13X	Метанол	[25, 26]
<i>n</i> -алканы	Na-USY, ZSM-5, силикалит, Beta, ZSM-22	ацетонитрил, ацетон, гексан, изооктан, спирты (C ₁ -C ₃)	[27]
<i>орто</i> - и <i>пара</i> -ксилолы	ZSM-5	декалин	[24]
Хлоралкены, алкилфенолы, фенолы, хлорфенолы, кетоны, непредельные спирты, нитрилы,	силикалит	Ацетонитрил-вода, метанол – вода (95:5)	[29]
Алкилбензолы, динитробензальдегиды, ди-хлор- и динитробензолы; динитро-, хлор- и гидрокситолуолы; хлор- и нитрофенолы, хлор- и нитроанилины	EUO, TON, BEA	Гептан-этанол	[31]
Моно-, ди- и трисахариды; изомальтит, сорбит, ангидриды сахаридов, диангидриды дисахаридов	13X, 10X, Y, MOR, DAY	Вода	[32]
ПЭ, ПП изотактический	ZSM-5, силикалит, CP814E, CBV-780	Спирты; алкилбензолы; хлорбензолы; сложные эфиры уксусной к-ты; циклические кетоны; циклоалканы; хлор-алканы и алкены; дифениловый эфир; декалин; тетралин	[35-38]
Ацетофенон, алканола (C ₁ -C ₅), анилин, фенол, ди- и тринитробензойная к-ты	5A, 10X, MOR	ТГФ, гексан, бензол, циклогексан, этилацетат	[18]
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	MOR	10 mM H ₂ SO ₄	[19]
Лекарственные препараты в биологических жидкостях	силикалит	0.02 M NaH ₂ PO ₄ (pH 6.9) с градиентом ацетонитрила	[30]

700 кДж/моль, поэтому образование ионных связей является предпочтительным [39].

Влияние температуры. Температура колонки часто используется для повышения эффективности и изменения селективности разделения. Так, повышение температуры привело к улучшению разделения сахаров на цеолитах DAY и MOR при уменьшении времен удерживания. Оптимальное разделение получено при 80°C (рис. 2,В). Ускорение диффузии в микропорах приводит к увеличению эффективности колонок. Однако, срок

службы хроматографических колонок при высоких температурах ограничен термической стабильностью цеолитов в горячей воде [32]. Увеличение температуры колонки от комнатной до 60°C для фожазита 13X не влияет на удерживание воды в метаноле [25, 26]. Разделение ПЭ и ПП проводили при повышенной температуре 135-145°C из-за низкой растворимости ПЭ и ПП в большинстве используемых растворителей [35-38].

Эффективность. Для цеолитов характерны невысокие значения эффективности из-за медленной диффузии в НФ. Так,

число теоретических тарелок (ЧТТ) для 10 см колонки, заполненной силикалитом с размером частиц 5-20 мкм, не превышает 1000 теоретических тарелок (10000 тт/м) [29]. Для цеолита 13X значение ЧТТ для бензола в изооктане составило 3200 тт/м, а для воды значительно ниже – 1500 тт/м (рис. 2,Д). Авторы связывают низкие значения эффективности с медленной диффузией кнудсеновского типа для небольших молекул внутрь пор цеолита [25, 26].

Для описанных выше пелликулярных сорбентов Pellisieve скорость массообмена выше, поскольку толщина пористого слоя цеолита составляет 2-4 мкм, что приводит к пологому наклону кривой ван Демтера при высоких скоростях потока ПФ и обеспечивает быстрое разделение при относительно небольшом снижении эффективности колонны (рис. 2,Б). Минимальное значение ВЭТТ составляет 0.2 мм при скорости ПФ 0.2 см/сек, что соответствует 5000 тт/м для сорбентов размером 30-44 мкм [18].

Заключение

В обзоре рассмотрены адсорбционные свойства и применение цеолитов в ВЭЖХ. Соотношение Si/Al оказывает влияние на полярность цеолита, катионный состав влияет на эффективный размер пор и адсорбционные свойства, размер пор позволяет использовать молекулярно-ситовой эффект. Изменив один или несколько параметров, можно подобрать сорбент, чувствительный к определенному классу сорбатов, что имеет

огромное практическое значение. Однако свойства, которые делают цеолиты чрезвычайно полезными в ВЭЖХ, использованы не в полной мере. Ограниченность применения цеолитов в ВЭЖХ связана со сложным характером взаимодействия молекул адсорбатов и адсорбентов между собой и друг с другом. В жидкой фазе возникает конкурентная сорбция, при этом изменяются термодинамические параметры взаимодействия веществ с цеолитом. В такой ситуации молекулы растворителя также могут адсорбироваться на поверхности, из-за чего возникает конкуренция между адсорбатами и растворителем за адсорбционные центры цеолита. Сольватация растворителем адсорбента также влияет на эффективный размер пор сорбента и затрудняет диффузию разделяемых соединений в поры сорбента. В целом, цеолиты являются перспективными сорбентами и представляют отличную альтернативу металлоорганическим каркасам и ковалентным органическим каркасам для использования в ВЭЖХ, однако необходимы дальнейшее изучение механизма адсорбции соединений на современных цеолитах. Отсутствуют работы в области изучения и использования кинетической селективности цеолитов в жидкостной хроматографии [41].

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. Blay V., Bobadilla L.F., Cabrera-Garcia A. *Zeolites and Metal-Organic Frameworks*. University Press, Amsterdam, 2018, 342 p.
2. Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 2020; 235: 116152-116195.

3. Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. *Water Res.* 2018; 144: 145-161.

4. Velarde L., Nabavi M. S., Escalera E., Anti M.-L., Akhtar F. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere.* 2023; 328: 138508-123523.

5. Shaikhutdinov I.K., Ryazanova T.K., Limareva L.V., Sokolov A.V. Application of Metal-Organic Frameworks to High-



- Performance Liquid Chromatography. *J. Anal. Chem.* 2023; 78: 1-17.
6. Wang Z., Zhang S., Chen Y., Zhang Z., Ma S. Covalent organic frameworks for separation applications. *Chem. Soc. Rev.* 2020; 49: 708-735.
7. Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chem. Rev.* 2022; 122: 17647-17695.
8. Loewenstein W., Lowenstein M., São P. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* 1954; 39: 92-96.
9. Weitkamp J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ion.* 2000; 131: 175-188.
10. Baerlocher C., McCusker L. Database of Zeolite Structures. Available at: <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed 09 May 2023).
11. Moshoeshe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *Am. J. Sci.* 2017; 7: 196-221.
12. Grün M., Kurganov A.A., Schacht S., Schüth F., Unger K.K. Comparison of an ordered mesoporous aluminosilicate, silica, alumina, titania and zirconia in normal-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1996; 740: 1-9.
13. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F., Gul'bin S.S., Belanova N.A., Borodina E.V., Korabel'nikova E.O., Krizhanovskaya O.O., Nedosekina I.V. Perspektivy sinteza i ispol'zovaniya uporyadochennyh mezoporistyh materialov pri sorbtsionno-hromatograficheskom analize, razdelenii i koncentrirovanii fiziologicheskii aktivnyh veshchestv (obzor). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2013; 13(2): 125-140. (In Russ.)
14. Flanigen E.M., Broach R.W., Wilson S.T., Kulprathipanja S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010: 1-26.
15. Traa Y., Sealy S., Weitkamp J. Characterization of the pore size of molecular sieves using molecular probes, Characterization II. Molecular Sieves. Springer Berlin, Heidelberg, 2006; 5: 103-154.
16. Townsend R.P., Coker E.N. Chapter 11 Ion exchange in zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, 2001; 137: 467-524.
17. Dyer A. Chapter 16 Ion-exchange properties of zeolites and related materials. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, 2007; 168: 525-553.
18. McNair H.M., Chandler C.D. Molecular Sieves as Pellicular Films for Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 1973; 45: 1117-1120.
19. Glöd B. K., Perez G., Tomlinson A.A.G. Use of mordenite columns in ion-exclusion chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1997; 760: 292-294.
20. Peristy A., Nesterenko P.N., Das A., D'Alessandro D.M., Hilder E.F., Arrua R.D. Flow-dependent separation selectivity for organic molecules on metal-organic frameworks containing adsorbents. *ChemComm.* 2016; 52: 5301-5304.
21. Arrua R. D., Peristy A., Nesterenko P.N., Das A., D'Alessandro D.M., Hilder E.F. UiO-66@ SiO₂ core-shell microparticles as stationary phases for the separation of small organic molecules. *Analyst.* 2017; 142: 517-524.
22. Lanin S. N., Ledenkova M.Y., Nikitin Yu.S. Influence of the concentration of adsorbate and modifier in the mobile phase on retention in high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1998; 797: 3-9.
23. Roque-Malherbe R.M.A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, 2018, 318 p.
24. Kurganov A., Marme St., Unger K. Effect of size of solvent molecule on the adsorption of p- and o-xylene on ZSM-5 type zeolites and mechanism of adsorption. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994; 84: 1299-1306.
25. Luzanova V. D., Rozhmanova N.B., Volgin Y.V., Nesterenko P.N. The use of zeolite 13X as a stationary phase for direct determination of water in organic solvents by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 2023; 1239: 340697-340705.
26. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Nesterenko P.N. Primenenie ul'tramikroporistyh sorbentov v vysokoeffektivnoj zhidkostnoy hromatografii. «Sovremen-nye aspekty himii», Sbornik materialov IX molodezhnoj konferencii, 2-4 iyunya, 2022 g., Perm', 67-71. (In Russ.)
27. Denayer J. F.M., van der Beken S., De Meyer K.M.A., Martens J.A, Baron G.V. Chromatographic liquid phase separation of n-alkane mixtures using zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, 2004; 154: 1944-1949.



28. Denayer J.F., Ocaoglu A.R., Huybrechts W., Martens J.A., Thybaut J.W., Marin G.B., Baron G.V. Pore mouth versus intracrystalline adsorption of isoalkanes on ZSM-22 and ZSM-23 zeolites under vapour and liquid phase conditions. *ChemComm.* 2003; 3: 1880-1881.
29. Dumont P.J., Fritz J.S. Silicalite as a Stationary Phase for HPLC. *J. High Resol. Chromatogr.* 1996; 19: 691-695.
30. Ambrose D. L., Fritz J.S. High-performance liquid chromatographic determination of drugs and metabolites in human serum and urine using direct injection and a unique molecular sieve. *J. Chromatogr. B, Biomed. Appl.* 1998; 709: 89-96.
31. Dyer A., Emms T.I. Liquid phase separations of organic isomers on high silica zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007; 104: 137-144.
32. Wach W., Fornefett I., Buttersack C., Buchholz K. Adsorption and HPLC of carbohydrates and related hydroxy compounds on zeolites. *Anal. Methods.* 2018; 10: 1817-1832.
33. Wach W., Buttersack C., Buchholz K. Chromatography of mono- and disaccharides on granulated pellets of hydrophobic zeolites. *J. Chromatogr. A.* 2018; 1576: 101-112.
34. Wach W., Fornefett I., Buttersack C., Buchholz K. Chromatographic separation of saccharide mixtures on zeolites. *Food Bioprod. Process.* 2019; 114: 286-297.
35. Macko T., Pasch H., Denayer J.F. Adsorption of polyethylene standards from decalin on liquid chromatography column packings. *J. Chromatogr. A.* 2003; 1002: 55-62.
36. Macko T., Denayer J.F., Pasch H., Baron G.V. Adsorption of polyethylene from thermodynamically good solvents on a zeolite stationary phase. *J. Sep. Sci.* 2003; 26: 1569-1574.
37. Macko T., Denayer J.F., Pasch H., Pan L., Li J., Raphael A. Adsorption of Polypropylene and Polyethylene on Liquid Chromatographic Column Packings. *Chromatographia.* 2004; 59: 461-467.
38. Macko T., Pasch H., Denayer J.F. Adsorption of polypropylene from dilute solutions on a zeolite column packing. *J. Sep. Sci.* 2005; 28: 59-64.
39. Geodakyan K.T., Kiselev A.V., Lygin V.I. Infekrasnye spektry metanola i acetona, adsorbiruyemykh na kationirovannykh i dekhationirovannykh ceolitakh. *ZHurn. fiz. himii.* 1967; 41(2): 457-464. (In Russ.)
40. Snyder L.R., Kirkland J.J. Introduction to Modern Liquid Chromatography. 2-d edition. John Wiley & Sons Inc., New York, 1979, 863 p.
41. Nestepenko P.N. Kineticheskii selektivnaya hromatografiya. *Laboratoriya i proizvodstvo.* 2022; 1-2: 92-100.

Информация об авторах / Information about the authors

В.Д. Лузанова – студент, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Н.Б. Рожманова – к.х.н., химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

С.Н. Ланин – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

П.Н. Нестеренко – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

V.D. Luzanova – student, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, e-mail: viktorialuzanova.1998@gmail.com

N.B. Rozhmanova – PhD in Chemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, e-mail: nb.rozhmanova@mail.ru

S.N. Lanin – prof., grand PhD in Chemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, e-mail: silica2012@gmail.com

P.N. Nesterenko – prof., grand PhD in Chemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, e-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Статья поступила в редакцию 10.05.2023; одобрена после рецензирования 24.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 10.05.2023; approved after reviewing 24.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.