



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.5.068.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13280

Полимерные хромато-десорбционные системы для создания водных сред с известным содержанием аналита

Игорь Артемьевич Платонов[✉],

Ирина Михайловна Муханова, Максим Юрьевич Лабаев

Самарский национально-исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара,
Россия, pia@ssau.ru[✉]

Аннотация. В данной работе изучаются полимерные хромато-десорбционные системы (ХДС), предназначенные для создания водных сред с известным содержанием аналита. Актуальность исследования обусловлена потребностью в новых методах стандартизации аналитических измерений, обеспечивающих более высокую правильность, точность и прецизионность выполняемых измерений.

Разработанные ХДС представляют собой композитные материалы на основе эпоксидной смолы, содержащие сорбированный на нанодисперсном диоксиде кремния аналит – синтетический краситель. Основная задача работы заключалась в исследовании высвобождения аналита в воду при статических условиях. Для этого проводился эксперимент, включающий ежедневную замену воды, в которой находились образцы ХДС, с последующим анализом концентрации десорбированного аналита методом ВЭЖХ.

Результаты показали, что процесс десорбции аналита подчиняется степенной зависимости, что позволяет прогнозировать концентрацию аналита в водной среде на разных этапах работы ХДС. Установлено, что ключевыми факторами, влияющими на скорость и степень высвобождения аналита, являются его химическая структура, гидрофильность, начальная доступность и взаимодействие с полимерной матрицей. Наибольшее высвобождение аналита наблюдалось у Хиолинового желтого и Понсо 4R, наименьшей скоростью десорбции характеризовались менее полярные трифенилметановые красители, что объясняется их молекулярными особенностями.

Разработанные ХДС обладают высокой стабильностью и могут использоваться в качестве стандартных образцов для калибровки хроматографического оборудования. Их применение в аналитической химии позволит повысить точность количественного определения различных соединений, особенно в условиях сложных матричных сред. Перспективы дальнейших исследований связаны с оптимизацией состава ХДС, а также с изучением их поведения в динамических условиях как в идеальных, так и неидеальных водных средах.

Ключевые слова: хромато-десорбционные системы (ХДС), стандартные образцы, статические условия, градуировочные смеси.

Для цитирования: Платонов И.А., Муханова И.М., Лабаев М.Ю. Полимерные хромато-десорбционные системы для создания водных сред с известным содержанием аналита // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 4. С. 520-539. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13280>

Original article

Polymer chromato-desorption systems for creating aqueous media with a specific analytical concentration

Igor A. Platonov[✉], Irina M. Mukhanova, Maksim Yu. Labaev

Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation, pia@ssau.ru[✉]

Abstract. In this paper, we study polymer chromato-desorption systems (CDS) designed to create aqueous media with a known analyte content. The relevance of the study is due to the need for new methods of standardization of analytical measurements, ensuring higher correctness, accuracy and precision of the measurements performed.

The developed CDS are composite materials based on epoxy resin containing an analyte - a synthetic dye - sorbed on nanodispersed silicon dioxide. The main objective of the work was to study the kinetics of analyte release into water under static conditions. For this purpose, an experiment was conducted that included daily replacement of the water in which the CDS samples were located, followed by analysis of the concentration of the desorbed analyte by HPLC.

The results showed that the analyte desorption process obeys a power dependence, which allows predicting the concentration of the analyte in the aqueous medium at different stages of the CDS operation. It was found that the key factors influencing the rate and extent of analyte release are its chemical structure, hydrophilicity, initial availability and interaction with the polymer matrix. The highest analyte release was observed for Quinoline Yellow and Ponceau 4R, the lowest desorption rate was characterized by less polar triphenylmethane dyes, which is explained by their molecular features. The developed CDSs are highly stable and can be used as standard samples for calibrating chromatographic equipment. Their use in analytical chemistry will improve the accuracy of quantitative determination of various compounds, especially in complex matrix environments. Prospects for further research are related to optimizing the composition of CDSs, as well as studying their behavior under dynamic conditions in both ideal and non-ideal aqueous environments.

Keywords: chromato-desorption systems (CDS), standard samples, static conditions, calibration mixtures.

For citation: Platonov I.A., Mukhanova I.M., Labaev M.Y. Polymer chromato-desorption systems for creating aqueous media with a specific analytical concentration. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(4): 520-539. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13280>

Введение

В XXI веке в лабораторной практике наблюдается нарастающая проблема обеспечения стандартными образцами, что становится особенно актуальным в условиях стремительного развития измерительной техники. С увеличением возможностей измерительных приборов усложняется процесс создания стандартных образцов, соответствующих необходимой точности. Высокая стоимость таких образцов негативно сказывается на развитии как промышленности, так и науки, что подчеркивает необходимость разработки новых, более экономичных стандартных образцов для градуировки высокотехнологичных средств измерений.

Градуировка средств измерения в хроматографии является критически важным этапом для обеспечения точности и воспроизводимости аналитических результатов. Одним из ключевых компонентов этого процесса является использование стандартных образцов, которые служат эталонами для калибровки и валидации методов. Стандартный образец – материал, достаточно однородный и стабиль-

ный по отношению к одному или нескольким определённым свойствам, которые были установлены для того, чтобы использовать его по назначению в измерительном процессе [1].

Стандартные образцы должны удовлетворять следующим требованиям [2]:

1. Концентрация компонентов смеси должна быть точно известна, при этом точность приготовления смеси должна быть в 2-3 раза выше точности калибруемого прибора. Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 под точностью понимается степень близости результата измерений к принятому опорному значению [3]. При проведении серии результатов измерений точность включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности [4].

2. Стабильность концентраций компонентов смеси в течение определенного времени. Под стабильностью образцов сравнения понимается такое его качество, когда изменение концентрации определяемых веществ, включая форму, в которой они находятся (если она влияет на результат анализа) от момента аттестации образца до момента применения

мало по сравнению с погрешностью образца сравнения. Для обеспечения стабильности образцов сравнения во многих случаях требуется специальная их обработка. Так, в растворы органических веществ добавляют вещества, препятствующие их окислению или имеющие бактерицидные свойства (например, растворы глюкозы стабилизируют бензойной кислотой). Если готовят образцы сравнения сложного состава биологического происхождения, из них почти всегда удаляют воду (высушиванием или лиофилизацией, при которой вещество охлаждают до температуры – 10°C или ниже, а вода удаляется за счет сублимации). Жидкости во избежание испарения герметично изолируют (например, запаивают в ампулы), а емкости с порошкообразными образцами плотно закрывают крышками для предотвращения загрязнения. Нестабильные пробы хранят или пересылают при пониженной температуре, запаивают в ампулы, заполненные инертным газом. Стабильность образца сравнения обычно выражают в виде срока его годности, т.е. времени, в течение которого погрешность, связанная с нестабильностью, не превышает допустимого значения [5].

3. Адекватность исследуемым рутинным пробам. Адекватность требуется обычно от образцов сравнения сложного состава и заключается в том, что содержание определяемого вещества (веществ) в них, содержание других веществ (матрица) и физико-химические свойства близки к таким же показателям рутинных проб. Понятно, что такое определение не является строгим, поскольку в реальности анализируется множество отличающихся друг от друга рутинных проб [1].

Разработка новых стандартных образцов имеет критическое значение для обеспечения сопоставимости измерений, что подчеркивается в ГОСТ ISO Guide 34-2014 [6]. Эти образцы служат основой для калибровки и верификации измерительных систем, что позволяет получать

сопоставимые результаты между различными лабораториями и методами, что особенно важно для научных исследований и промышленных процессов. Кроме того, согласно ГОСТ 8.315-2019, использование сертифицированных стандартных образцов способствует повышению качества и надежности результатов измерений, минимизируя систематические ошибки и укрепляя доверие к получаемым данным [2]. Также стоит отметить, что разработка новых стандартных образцов позволяет более точно оценивать и контролировать неопределенность измерений, как указано в ISO Guide 35, что особенно актуально в областях с высокими требованиями к точности, таких как фармацевтика и экология [1].

Для решения задач создания новых типов стандартных образцов, перспективными являются специальные материалы с контролируемым высвобождением веществ. Данные материалы, могут представлять из себя композит, где в качестве матрицы используется высокомолекулярное соединение, а в качестве дисперсионной среды используются различные полезные для конкретных применений вещества. Данные материалы способны постепенно выделять целевые компоненты в небольших количествах в используемую среду [7-10].

Также в последние годы значительное внимание уделяется разработке полимерных композитов с функциональными наполнителями для управления физико-химическими свойствами матрицы. Особый интерес представляют системы с контролируемым высвобождением веществ, такие как наноконтейнеры на основе мезопористого диоксида кремния (SiO_2), внедрённые в эпоксидные матрицы для защиты стали от коррозии [11] или доставки активных компонентов [12]. Такие системы обеспечивают пролонгированное и воспроизводимое высвобождение аналитов под действием внешних факторов, таких как влажность, pH или механическое повреждение [13].

Использование нанодисперсного SiO_2 в эпоксидных смолах показало эффективность при модификации морфологии, повышении термостойкости и формировании дефектов в структуре, служащих каналами для диффузии [14,15]. Например, в [16] продемонстрировали, что загрузка антикоррозионного агента в мезопористый SiO_2 и его включение в эпоксидное покрытие обеспечивает контролируемое высвобождение при повреждении поверхности. Аналогично, в работе [15] показали, что добавление мезопористого SiO_2 в эпоксидную смолу приводит к значительному повышению термостабильности за счёт создания барьеров для деградационных процессов, что подчёркивает потенциал таких композитов для долгосрочного хранения веществ.

Кроме того, исследования [16] подтверждают, что введение функциональных наполнителей, таких как цеолит-подобные имидазолатные каркасы (ZIF-8), позволяет модифицировать кинетику процессов в эпоксидных системах, что открывает возможности для создания «умных» материалов с управляемыми свойствами. Однако применение подобных подходов в аналитической метрологии, в частности для создания стандартных образцов состава с контролируемым высвобождением аналитов, остаётся малоизученным.

В этой связи перспективным подходом является использование материалов с контролируемым высвобождением веществ, адаптированных к задачам аналитической химии и метрологии, в частности – для создания долговременно стабильных источников аналитов.

Предлагаемые в данной работе хромато-десорбционные системы (ХДС) на основе эпоксидной смолы и нанодисперсного аэросила представляют собой новый тип композитов, сочетающих стабильность, простоту изготовления и возможность *in situ* генерации водных растворов с известной концентрацией. Это делает их перспек-

тивными для разработки долговечных, экономичных и легко масштабируемых стандартных образцов нового типа.

Другим примером применения материалов с контролируемым высвобождением является медицина, где используются различные биоразлагаемые материалы, в которые помещают лекарственный препарат. Применение подобных композитов позволяет адресно доставлять лекарственные препараты к нужному органу, также такое решение позволяет оказывать пролонгированный эффект от препарата, не приводя к передозировке и интоксикации [17-19].

Аналогичные подходы находят применение и в нефтегазовой отрасли, где системы с контролируемым высвобождением используются для доставки интеллектуальных трассеров, поверхностно-активных веществ (ПАВ), ингибиторов отложений и катализаторов в условия эксплуатации скважин. Так, разработаны микрокапсулированные системы, способные постепенно высвобождать ПАВ для деликвации газовых скважин, что обеспечивает длительное действие при однократном введении [20]. Важным направлением является применение так называемых «интеллектуальных трассеров» — веществ с контролируемым высвобождением, которые встраиваются в проппанты или вводятся в гидроразрывные жидкости и позволяют в течение длительного времени мониторить динамику притока флюида по стволу горизонтальной скважины [21-25]. Такие системы основаны на математических моделях кинетики высвобождения, учитывающих скорость фильтрации жидкости, диффузию и процессы десорбции, что делает их перспективными для точного картирования продуктивных зон [24].

Эти примеры демонстрируют, что принципы контролируемого высвобождения успешно реализуются в экстремальных условиях (высокие давления, температуры, агрессивные среды), что подчёркивает их потенциал для создания

устойчивых и долговременных источников веществ в аналитических системах. Таким образом, опыт нефтегазовой промышленности может служить ценным источником решений при разработке новых типов стандартных образцов и калибровочных систем, особенно в условиях, где требуется автономность и стабильность на протяжении длительного времени.

С недавнего времени, материалы с контролируемым высвобождением всё чаще применяются для решения более широкого круга задач, например, капсулы с контролируемым высвобождением удобрений используются в сельском хозяйстве [26, 27]. Похожие принципы реализуются в текстильной промышленности [28, 29], пищевой промышленности [30-32], дорожностроительной промышленности [33].

Для задач, связанных с созданием потоков известной концентрации аналита, перспективным решением может стать применение хромато-десорбционных систем, которые хорошо зарекомендовали себя для создания газовых потоков аналита постоянного состава.

Хромато-десорбционный способ создания газовых сред с известным содержанием аналита реализуется в две стадии: 1) хромато-сорбционная заключается в равновесном насыщении хромато-десорбционной системы ЛОС при температуре выше рабочих температур системы. 2) хромато-десорбционная заключается в десорбции ЛОС при прохождении через систему инертного газа при температуре ниже температуры насыщения. В данном случае хромато-десорбционная система представляет из себя проточную трубку, заполненную сорбентом [34].

Целью настоящей работы являлось изучение процесса десорбции синтетических красителей из полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы в водную фазу, для создания градуировочных смесей при разработке методов анализа окружающей среды, в токсикологических ис-

следованиях, а также в различных отраслях промышленности, где необходимо создание постоянных во времени концентраций аналита [7-10].

Также предлагаемые ХДС решают ключевые проблемы традиционных жидких стандартных образцов, такие как нестабильность во времени (испарение растворителя, деградация аналита, микробиологическая деградация), необходимость в герметичной упаковке и сложных условиях хранения (низкие температуры, инертная атмосфера). В отличие от них, ХДС позволяют генерировать растворы с известной концентрацией по мере необходимости, непосредственно в лаборатории, что повышает метрологическую надёжность и снижает неопределённость измерений. Благодаря высокой стабильности матрицы и защите аналита от внешних воздействий, такие системы могут длительное время храниться при комнатной температуре без потери свойств.

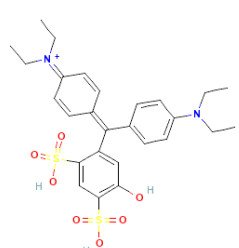
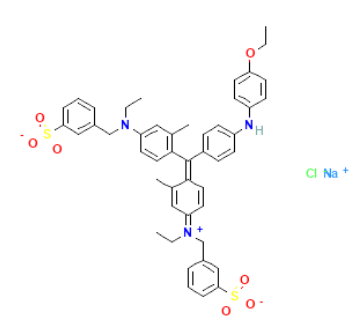
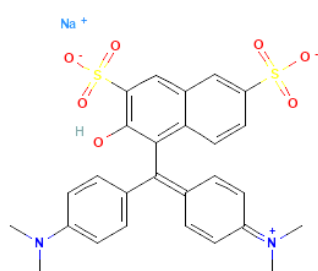
Таким образом, разработка ХДС представляет собой шаг к созданию новых типов стандартных образцов, сочетающих простоту обращения, долгосрочную стабильность и возможность многократного или одноразового использования, что особенно актуально для аналитических лабораторий, работающих в условиях ограниченного бюджета или в удалённых районах.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись хромато-десорбционные системы (ХДС), изготовленные на основе эпоксидной смолы, нанодисперсного адсорбента диоксида кремния и сорбированного на его поверхности аналита – синтетического красителя (пищевых добавок Е 102, Е 104, Е 110, Е 122, Е 124, Е 129, Е 131, Е 133, Е 142). В различных видах ХДС использовались по одному аналиту. Структурные формулы и тривиальные названия используемых аналитов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные формулы и тривиальные названия используемых аналитов [31]
Table 1. Structural formulas and trivial names of the used analytes [31]

Аналит	Структурная формула	Наименование по ЮПАК
E102 - Тартразин		5-Окси-1-(п-сульфофенил)-4-[(п-сульфофенил)-азо]-пиразол-3-карбоновой кислоты тринатриевая соль
E104 – Жёлтый хинолиновый		2-(2-Хинолил)-1,3-индан-диондисульфоновой кислоты динатриевая соль
E110 - Жёлтый солнечный закат		Нафталинсульфокислота, 6-гидрокси-5-((4-сульфофенил)азо)-, динатриевая соль
E122 - Кармуазин или азорубин		4-Гидрокси-3-((4-сульфо-1-нафталинил)азо)-1-нафталинсульфокислота, динатриевая соль
E124 - Понсо 4 R		7-гидрокси-8-((4-сульфонатафталин-1-ил)дiazенил)нафталин-1,3-дисульфонат натрия
E129 - Красный очаровательный АС		6-гидрокси-5-((2-метокси-5-метил-4-сульфонатофенил) diaзенил)нафталин-2-сульфонат натрия

E131 - Патентованный синий		[4-[[4-(диэтиламино)фенил]-(5-гидрокси-2,4-дисульфофенил)метилен]циклогекса-2,5-диен-1-илиден]-диэтилазаний
E133 - Синий блестящий (бриллиантовый)		3-[[4-[(Z)-[4-(4-этоксифенил)фенил]-[4-этил-(3-сульфофенил)метил]азаниумелиден]-2-метилциклогекса-2,5-диен-1-илиден]метил]-N-этил-3-метиланилино]метил]бензолсульфонат
E142 - Зелёный S		4-((4-(диметиламино)фенил)(4-(диметилимино)циклогекса-2,5-диен-1-илиден)метил)-3-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфонат натрия

Выбор пищевых красителей обусловлен их практической значимостью как контролируемых веществ в аналитической практике, а также широким спектром химических свойств. Исследуемые соединения представлены азокрасителями, трифенилметановыми и хинофталоновым красителем, что позволяет оценить влияние структуры, полярности и наличия функциональных групп на кинетику десорбции. Высокая растворимость в водных средах и выраженные спектральные свойства обеспечивают количественное определение методом ВЭЖХ, что делает их оптимальными модельными аналитами для изучения ХДС.

Реактивы, материалы, оборудование

– Стеклопосуда лабораторная, по ГОСТ 25336-82;

– весы лабораторные ВЛ-210 аналитические, по ГОСТ 24104-88;

– пластиковая тара с крышкой объемом 150 см³;

– ВЭЖХ система Azura с диодно-матричным детектором производства Knauer, Германия.

Процесс приготовления хромато-десорбционных систем

Создание хромато-десорбционных систем (ХДС) проводили в два этапа.

1. Нанесение аналита на поверхность нанодисперсного диоксида кремния. Синтетический краситель растворяли в дистиллированной воде, после чего добавляли нанодисперсный диоксид кремния. Из полученной суспензии упаривали водную фазу с последующей сушкой остатка в сушильном шкафу до постоянной массы. Данный подход основан

Таблица 2. Массы ХДС используемых для создания растворов известных концентраций в статическом режиме

Table 2. Masses of CDS used to create solutions of known concentrations in static mode

Аналит используемый, в составе ХДС	Масса ХДС, г		
	1 образец	2 образец	3 образец
E 102	1.37±0.01	1.35±0.01	1.34±0.01
E104	1.39±0.01	1.43±0.01	1.45±0.01
E 110	1.38±0.01	1.40±0.01	1.39±0.01
E 122	1.44±0.01	1.43±0.01	1.44±0.01
E 124	1.36±0.01	1.38±0.01	1.42±0.01
E129	1.39±0.01	1.36±0.01	1.37±0.01
E 131	1.33±0.01	1.34±0.01	1.31±0.01
E133	1.43±0.01	1.39±0.01	1.40±0.01
E142	1.47±0.01	1.47±0.01	1.45±0.01

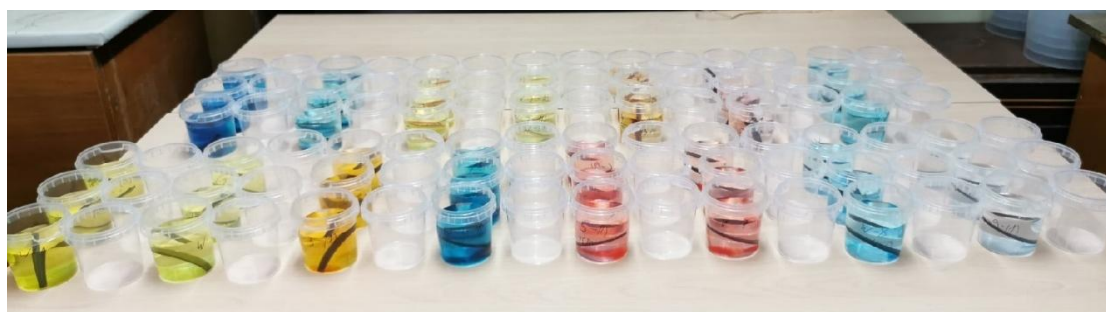


Рис. 1. Статическая экстракция аналитов из хромото-десорбционных систем

Fig. 1. Static extraction of analytes from chromato-desorption systems

на методе испарения растворителя, используемом при приготовлении неподвижных фаз для газовой хроматографии [35]. Учитывая отсутствие химических активирующих агентов и невысокие температуры обработки, предполагается, что закрепление аналитов на поверхности аэросила происходит за счёт физической адсорбции, включающей водородные связи и ион-дипольные взаимодействия между полярными функциональными группами молекул красителей (сульфо-, амино- и карбоксильными) и силанольными группами ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) поверхности диоксида кремния.

2. Формирование полимерной матрицы. Полученный порошок (аэросил с сорбированным аналитом) вносили в жидкую эпоксидную смолу и тщательно перемешивали. Затем добавляли отвердитель в соответствии с рекомендациями производителя, после чего полученную композицию заливали в предварительно

подготовленные формы и выдерживали до полного отверждения.

Проведение статической экстракции аналитов. Для оценки сорбционных характеристик, длительности работы хромото-десорбционных систем, а также возможности создания растворов известной концентрации на протяжении длительного времени, была проведена статическая экстракция образцов. Она заключалась в погружении известной навески испытуемых хромото-десорбционных систем в 100 см³ дистиллированной воды и ежедневной её замене на протяжении 22 дней. Эксперимент проводился параллельно с 3 близкими по массам хромото-десорбционными системами каждого типа. Растворитель после контакта с ХДС на протяжении 24 часов подвергался ВЭЖХ анализу на содержание аналита в растворе. Изократический режим элюирования 50% ацетонитрила, 50% 1М раствора ацетата аммония, неподвижная фаза – колонка с привитыми группами C18.

Массы исследуемых в эксперименте ХДС представлены в таблице 2.

ХДС помещались в пластиковую ёмкость объёмом 150 см³, далее в эту ёмкость наливали 100 см³ дистиллированной воды. Закрывали крышкой и выдерживали 24 часа. По истечению 24 часов жидкость переливалась в тару для анализа, а ёмкости с ХДС заполнялись новой дистиллированной водой. Фото получаемых растворов представлено на рисунке 1.

Обсуждение результатов

Эпоксидная смола обладает гидрофобными свойствами благодаря своей структуре, состоящей преимущественно из гидрофобных компонентов, таких как ароматические кольца (бисфенол-А) и алифатические фрагменты. Тем не менее, небольшое количество полярных функциональных групп (гидроксильные и эпоксидные), остающихся после отверждения, обуславливает ограниченное взаимодействие материала с водой.

В процессе отверждения эпоксидной смолы частицы аэросила, а также частицы, покрытые анализом, могут быть окружены полимерной матрицей, что затрудняет доступ воды к анализу. Аэросил (диоксид кремния) имеет развитую поверхность с активными силанольными группами ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), которые обеспечивают способность адсорбировать красители в том числе благодаря водородным связям и другим межмолекулярным взаимодействиям.

Добавление гидрофильного диоксида кремния в эпоксидную матрицу может способствовать формированию микропористой структуры, обусловленной неполной дисперсией агломератов наночастиц и наличием межфазных дефектов. Поверхность таких пор, богатая силанольными группами ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), является гидрофильной, что способствует адсорбции воды и её капиллярной диффузии через композит. Как показано в исследовании [37], такие интерфазные зоны действуют

как транспортные пути для влаги, увеличивая общее водопоглощение материала. Аэросил играет роль шаблона для образования микропор, а также способствует удержанию анализа в полимерной матрице, что может влиять на динамику взаимодействия с растворителем.

На рисунке 2 приведены снимки срезов композитных ХДС, полученных на оптическом модуле микроскопа «НаноСкан-3D» до (2а) и после (2б) проведения испытаний по статической экстракции. На изображении 2а хорошо различимы границы агломератов нанодисперсного диоксида кремния (аэросила), окруженные тонким слоем эпоксидной смолы, что характерно для структуры отвержденного композита. После контакта с водой (2б) наблюдается снижение контрастности этих границ и увеличение однородности структуры матрицы. Это явление можно объяснить проникновением воды в поры и микротрещины, образованные агломератами аэросила.

Для оценки динамики десорбции различных красителей во времени был проведен эксперимент по статической экстракции, предусматривающий ежедневную замену раствора экстрагента. Эксперимент проводился с тремя идентичными и близкими по массам ХДС каждого вида. На основе анализа растворов, полученных в ходе эксперимента, были построены зависимости изменения массы выделяющегося анализа от времени эксплуатации ХДС (рисунок 3).

По результатам регрессионного анализа экспериментальных данных был сделан вывод, что наилучшим образом экспериментальную зависимость для каждого анализа описывает степенная функция, соответствующие уравнения и коэффициенты детерминации приведены в таблице 3.

Анализ степенной зависимости $y = ax^{-k}$, где y – масса извлечённого анализа, x – время десорбции, a – эмпирический коэффициент, условно характеризующий



Рис. 2. Фотографии срезов ХДС до (а) и после испытаний (б), сделанных с помощью оптического модуля микроскопа «Наноскан-3D»
Fig. 2. Photographs of CDS sections before (a) and after the tests (b), taken using the optical module of the Nanoscan-3D microscope

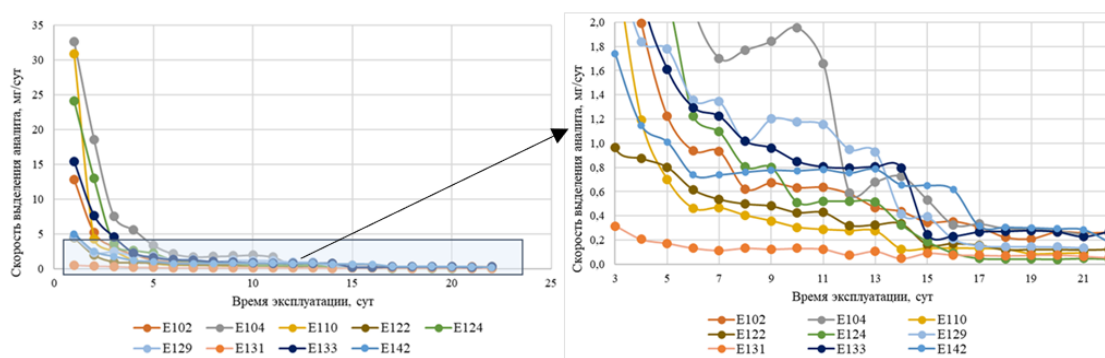


Рис. 3. Результаты статической экстракции ХДС с различными аналитами
Fig. 3. Results of static CDS extraction with various analytes

Таблица 3. Уравнения изменения скорости выделения аналита от времени эксплуатации
Table 3. Equations for the change in the rate of analyte release over time of operation

Аналит	Уравнение зависимости	Коэффициент детерминации	a	$-k$
Е 102	$y=11.786x^{-1.289}$	$R^2=0.9982$	11.786	1.289
Е104	$y=50.732x^{-1.691}$	$R^2=0.9444$	50.732	1.691
Е 110	$y=17.515x^{-1.775}$	$R^2=0.9752$	17.515	1.775
Е 122	$y=4.779x^{-1.161}$	$R^2=0.9906$	4.779	1.161
Е 124	$y=57.014x^{-2.206}$	$R^2=0.9158$	57.014	2.206
Е129	$y=9.0516x^{-1.189}$	$R^2=0.8346$	9.0516	1.189
Е 131	$y=0.5613x^{-0.716}$	$R^2=0.9509$	0.5613	0.716
Е133	$y=18.319x^{-1.401}$	$R^2=0.9834$	18.319	1.401
Е142	$y=4.6854x^{-0.866}$	$R^2=0.9734$	4.6854	0.866

*Коэффициент a в уравнении $y = a \cdot x^{-k}$ является эмпирическим параметром, условно характеризующим интенсивность десорбции аналита на начальной стадии процесса (начальную доступность). Показатель степени k отражает скорость снижения интенсивности высвобождения аналита во времени: чем выше значение k , тем быстрее происходит замедление десорбции. Оба коэффициента получены в результате аппроксимации экспериментальных данных степенной функцией и служат для описания процесса высвобождения.

интенсивность выделения аналита на начальной стадии процесса, а k – показатель степени, отражающий скорость снижения интенсивности десорбции, отра-

жающий как равномерность скорости высвобождения аналитов, так и распределение молекул в полимерной матрице.

Следует отметить, что значение коэффициента a не является прямым измерением концентрации аналита на поверхности, а отражает совокупное влияние таких факторов, как распределение аналита в матрице, его взаимодействие с аэросилом и полимером, а также скорость диффузии через гидрофобную среду. В рамках данной работы для краткости он условно интерпретируется как «начальная доступность», понимая, что это — модельная характеристика, а не абсолютная физическая величина.

Роль начальной доступности аналита (коэффициент a). Коэффициент a характеризует массу аналита, извлекаемого из ХДС в наиболее активной фазе экстракции, то есть в первые сутки взаимодействия с водой. Из таблицы видно, что коэффициенты a варьировались от 0.5613 (E131) до 57.014 (E124), что указывает на существенные различия в начальной доступности и химической природе красителей.

Скорость десорбции аналита (показатель k). Значение показателя k отражает скорость замедления десорбции аналита. Высокие значения (k) характерны для красителей, которые быстро высвобождаются из ХДС в первый день, после чего их десорбция резко замедляется. Например, для E124 ($k=2.206$) наблюдается наиболее выраженная динамика интенсивного вымывания в первые сутки с последующим значительным снижением доступности.

Напротив, низкие значения k , как у E131 ($k=0.716$) и E142 ($k=0.866$), указывают на более равномерный характер экстракции. Это связано с тем, что значительная часть аналита расположена глубоко в полимерной матрице и диффундирует к поверхности более медленно. Кроме того, меньшая растворимость этих аналитов в воде также может влиять на кинетику процесса.

Азокрасители. Группа азокрасителей характеризуется обязательным присутствием одной или нескольких азогрупп

(-N=N-), которые выступают в качестве хромофоров для данных соединений. В рамках данной работы используются кислотные азокрасители, структура которых включает как минимум две сульфогруппы (-SO₃H). Наличие этих функциональных групп обеспечивает высокую растворимость красителей в воде.

Среди исследованных азокрасителей по своей структуре выделяется Тартразин (E102). Его молекула, помимо двух сульфогрупп, содержит и карбоксильную оксогруппы, которые связаны с пиразольным кольцом. Эти структурные элементы определяют наиболее выраженную гидрофильность E102 по сравнению с другими используемыми аналитами. Кроме того, благодаря специфической пространственной конфигурации молекулы, обусловленной наличием азогруппы, молекула E102 занимает больше объема. Это затрудняет выход аналита из полимерной матрицы. Вследствие данных факторов для аналита E102 наблюдаются умеренная скорость десорбции и средний уровень начальной доступности, несмотря на его высокую гидрофильность.

Красители E110, E122, E124 и E129 имеют схожую молекулярную структуру: азогруппа делит молекулу на две части, каждая из которых представляет собой либо фенильный, либо нафталиновый фрагмент, содержащий сульфогруппу и другие заместители. Однако скорость десорбции из ХДС для этих аналитов значительно различается.

Красители E110 и E129 отличаются друг от друга наличием у последнего метильной и метоксигрупп у сульфофенильного кольца. E110 имеет практически плоскую структуру, что должно способствовать хорошему закреплению и более глубокому проникновению в поры аэросила, но данная особенность также способствует более быстрому высвобождению аналита из полимерной матрицы. Он имеет повышенную начальную доступность ($a=17.515$), и достаточно высо-

кую скорость десорбции ($k=1.775$). Краситель E129 за счёт наличия дополнительных функциональных групп занимает в пространстве больше места, за счёт чего хуже адсорбируется на аэросиле, но в тоже время наличие данных групп нарушают плоское строение молекулы и усиливают взаимодействие с неполярной полимерной матрицей. В связи с вышесказанным E129 имеет невысокую начальную доступность ($a=9.509$) и умеренную скорость десорбции ($k=1.189$).

Кармуазин (E122) характеризуется низкой начальной доступностью ($a=4.779$) и умеренной скоростью десорбции ($k=1.161$). Его структурные особенности включают плоское строение молекулы, что способствует формированию устойчивого адсорбционного слоя на поверхности диоксида кремния. Большое количество ароматических колец уменьшает гидрофильность молекулы, что усиливает её взаимодействие с гидрофобной матрицей и замедляет процесс десорбции. Эти структурные особенности объясняют низкие значения коэффициентов степенной зависимости.

Краситель E124 отличается от E122 наличием дополнительной сульфогруппы на основном нафталиновом фрагменте. Эта структурная особенность обуславливает наибольшую начальную доступность ($a=57.014$) и самую высокую скорость десорбции ($k=2.206$) среди всех исследованных соединений. Наличие трёх сульфогрупп ($-SO_3H$) приводит к нарушению плоской структуры молекулы, что ухудшает её адсорбцию на аэросиле. Высокая полярность молекулы, вероятно, вызывает расслоение полимерной матрицы и свободного аналита в процессе полимеризации. Это приводит к образованию слабозакреплённого избыточного слоя аналита на поверхности ХДС, который вносит значительный вклад в расчёт коэффициентов степенной зависимости, отражая характерные особенности поведения E124.

Хинофталоновый краситель. Краситель E104 – единственный представитель класса хинофталоновых красителей, представленных в данном исследовании. Высокая начальная доступность ($a=50.713$) может свидетельствовать о скоплении аналита на поверхности полимерной ХДС. Высокая растворимость в воде данного соединения способствует достаточно высокой скорости десорбции ($k=1.691$), также пространственные затруднения при нанесении аналита на аэросил делают вклад в сторону более высокой скорости десорбции. Все эти факторы способствовали повышению коэффициентов степенной зависимости для данного аналита.

Трифенилметановые красители. Трифенилметановые красители – красители, молекулы которых являются производными трифенилметана. Все используемые в данной работе красители этого класса (E131, E133, E142) имеют сложную объёмную структуру, из-за которой диффузия данных веществ из полимерной матрицы затруднена. Красители E131 и E142 имеют наименьшую скорость десорбции ($k=0.716$; $k=0.866$, соответственно). Также эти аналиты характеризуются низкой начальной доступностью аналита ($a=0.5613$; $a=4.6854$, соответственно). Низкая начальная доступность аналита, а также умеренная скорость десорбции показывает, что распределение аналита по полимерной матрице получилось достаточно равномерным, без явных скоплений аналита в поверхностных слоях ХДС. Чего нельзя сказать о красителе E133, высокий уровень начальной доступности ($a=18.319$) и высокая скорость десорбции ($k=1.401$). Молекула данного аналита состоит из 6 ароматических колец, а также большого количества метильных и этильных заместителей. Данное строение способствует наиболее слабому закреплению аналита на поверхности аэросила, что могло негативно повлиять на равномерность распределения аналита по объёму полимерной матрицы,

и соответственно могло привести к рас- слоению свободного аналита и полимер- ной матрицы в процессе создания ХДС. Однако повышенная гидрофобность дан- ной молекулы за счет большого количе- ства ароматических фрагментов и метиль- ных и этильных заместителей не позво- лили добиться настолько высоких значе- ний коэффициентов, как в случае с более гидрофильными аналитами E104 и E124.

Роль матрицы ХДС. Аэросил форми- рует развитую пористую структуру в объ- ёме эпоксидной матрицы [37]. Однако низкая гидрофильность самой эпоксид- ной смолы замедляет проникновение воды вглубь материала, что увеличивает время, необходимое для диффузии воды к сорбированным молекулам аналита. Этот фактор является одной из ключевых причин, по которой скорость высвобож- дения большинства аналитов описыва- ется степенной зависимостью, характери- зующейся резким снижением скорости экстракции уже в первые сутки контакта с водой.

Высокая устойчивость эпоксидной матрицы к внешним воздействиям, вклю- чая влагу и температурные колебания, подтверждается исследованиями клима- тической стойкости полимерных компо- зиционных материалов на её основе. В частности, в диссертационной работе Старцева В.О. [38] показано, что эпок- сидные системы, отвержденные диами- нодифенилсульфоном (ДАДФС), сохра- няют свою структурную целостность и механические свойства даже после дли- тельного экспонирования в условиях умеренно-теплого климата. Автор отме- чает низкий уровень водопоглощения (до 2.7%) и сохранение динамического мо- дуля сдвига в стеклообразном состоянии, что свидетельствует о высокой барьерной способности матрицы и её устойчивости к пластифицирующему действию влаги.

Эти данные косвенно подтверждают, что эпоксидная матрица, используемая в ХДС, способна обеспечить долгосроч- ную стабильность аналита, защищая его

от преждевременной десорбции и дегра- дации. Благодаря низкой скорости диф- фузии воды и высокой химической инертности, такая матрица создаёт усло- вия для контролируемого и предсказуе- мого высвобождения вещества, что явля- ется необходимым условием для приме- нения ХДС в качестве стандартных об- разцов. Таким образом, сочетание пори- стой структуры, созданной аэросилом, и высокой стабильности эпоксидного свя- зующего определяет эффективность ХДС как системы для создания водных сред с известной концентрацией аналита.

Квазистационарные уровни выделения массы аналита. В работе [39] исследован динамический способ создания газовых смесей известных концентраций поли- барботажным методом. Авторы анализи- руют характеристики выходных концен- траций газов в контексте их квазистацио- нарности. Под квазипостоянной концен- трацией понимают состояние, при кото- ром в потоке подвижной фазы содержа- ние целевого вещества сохраняется прак- тически неизменным в течение продол- жительного временного интервала благо- даря установлению динамического рав- новесия между процессами поступления и удаления вещества, при этом ее колеба- ния не превышают заданного уровня от- носительной погрешности δ [39].

Такое состояние характерно для от- крытых или проточных систем, в которых скорость поступления вещества компен- сируется его расходом, преобразо- ванием или удалением, обеспечивая ста- бильный уровень концентрации в преде- лах $\pm\delta$, %. $\pm\delta$ определяется требованиями к точности процесса приготовления стан- дартного раствора [40].

Полимерные хромато-десорбционные системы могут рассматриваться как ана- логичные открытым или проточным си- стемам. Это обусловлено тем, что ско- рость высвобождения аналита определя- ется лимитирующими стадиями: десорб- цией с поверхности аэросила и диффу- зией через гидрофобную полимерную

Таблица 4. Интерпретация графических данных квазистационарных уровней выделения массы аналита

Table 4. Interpretation of graphical data of quasi-stationary levels of analyte mass release

Аналит	Первый участок, дни	Средняя масса, мг	Второй участок, дни	Средняя масса, мг	Третий участок, дни	Средняя масса, мг	Сумма, дни
E102	8-12	0.63	18-22	0.25	-	-	10
E104	7-11	1.79	12-15	0.58	16-20	0.30	14
E110	10-13	0.29	14-18	0.13	19-22	0.09	13
E122	12-14	0.33	15-17	0.16	18-22	0.12	11
E124	10-13	0.52	17-22	0.04	-	-	10
E129	8-13	1.07	17-21	0.14	-	-	11
E131	6-13	0.12	16-21	0.07	-	-	15
E133	10-14	0.81	15-22	0.25	-	-	13
E142	6-13	0.76	14-16	0.64	17-21	0.30	17

матрицу. После достижения стадии свободной миграции аналита в раствор, характеризующейся ускоренной диффузией в жидкой фазе, система переходит в режим динамического перераспределения вещества в объеме раствора. Данный процесс обеспечивает стабилизацию концентрации аналита в пределах допустимой погрешности ($\pm \delta$).

Для удобства сопоставления с результатами динамической экстракции, запланированной в последующих исследованиях, в рамках настоящей работы концентрации выделяемых веществ были преобразованы в количество извлекаемой массы анализируемого вещества в единицу времени (сутки).

Более детальный анализ высвобождения анализируемого вещества из ХДС требует рассмотрения второй части степенной зависимости, характеризующейся пролонгированным высвобождением вещества. На этом участке кривой можно определить уровни квазистационарных концентраций, выделяемых из ХДС (рис. 4-12), что имеет ключевое значение для последующего изучения динамических характеристик.

В рамках настоящего исследования максимальное значение δ для каждого анализируемого вещества на всех квазистационарных участках не превышало

10%, что соответствует критериям воспроизводимости, принятым для данного класса аналитических задач.

Как видно из представленных графических зависимостей, степенная модель демонстрирует недостаточную точность при описании экспериментальных данных в области, где хромато-десорбционные системы (ХДС) начинают выделять квазистационарные количества анализируемого вещества. В связи с этим для более точного определения выделяемых концентраций целесообразно проводить анализ уровней квазистационарного выделения массы каждого аналита.

По анализу графических данных была составлена сводная таблица, таблица 4.

Используемые азокрасители на первом квазистационарном уровне все выделяют массу не более 0.65 мг, кроме E129. Как ранее указывалось, группа азокрасителей характеризуется высокой гидрофильностью за счёт наличия в структуре полярных функциональных групп ($-\text{SO}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$). Особенностью строения E129 является наличие неполярных метильной и метоксигрупп у фенильного кольца, которые могут мешать сорбции E129 на аэросиле, за счёт чего данному аналиту легче десорбироваться из ХДС,

это объясняет достаточно высокую выделяемую массу на первом квазистационарном уровне для E129.

Наибольшие значения массы выделения наблюдаются для красителя E104 (1.79 мг), что связано с его высокой полярностью и начальной доступностью (коэффициент a). Характеристикой этого красителя является большой период квазистационарных выделений аналита (14 дней) и скачкообразные переходы между выделяемыми массами (при переходе на второй квазистационарный уровень выделяемая масса упала более чем на 1 мг/сут). Для данных ХДС характерна слоистая структура, и при детальном рассмотрении результатов становится видно, как происходят истощения диффузионных слоёв, и после этого начинает работать новый слой. Это объясняет резкие изменения скорости выделяемой массы аналита, которые наблюдаются как в первые несколько суток (высокий коэффициент a), так и при переходах на новые квазистационарные уровни (11 и 16 дни).

Для трифенилметановых красителей E131, E142, как уже было отмечено, характерна равномерная десорбция аналита (невысокие коэффициенты a и k). В связи с чем они демонстрируют наибольшие периоды стабильной скорости выделения, составляющие 15 и 17 дней, соответственно. Большое количество ароматических колец в структуре этих аналитов обеспечивают лучшее взаимодействие с полимерной матрицей, в связи с чем наблюдается более продолжительный выход близких по своим значениям масс аналита. Для красителя E133 наблюдается достаточно поздний выход на квазистационарный режим (10 сутки). Гидрофобные функциональные группы (3 этильные и 2 метильные) способствуют уменьшению плотности адсорбционного слоя этого аналита на аэросиле. В то же время наличие amino- и сульфогрупп увеличивает полярность молекулы. Сочетание этих факторов в данном случае

привело длительному периоду нестабильной работы данных ХДС.

Общие выводы. В процессе десорбции аналита в воду ключевыми аспектами выступают следующие параметры:

1. Гидрофобность/гидрофильность системы. Эпоксидная смола, как гидрофобный материал, сильно ограничивает диффузию воды вглубь структуры матрицы. Аналиты, окружённые слоями смолы, десорбируются только тогда, когда образуются поры или трещины, либо если аналит находится на границах полимерной матрицы.

Аэросил добавляет гидрофильность ввиду наличия поверхностных -ОН групп, что частично компенсирует гидрофобность матрицы, делая поры доступными для воды. Таким образом, крупные молекулы красителей, адсорбированные на аэросиле, могут десорбироваться быстрее, если располагаются в более доступных поверхностных слоях.

2. Размер молекул аналита. Красители, используемые в эксперименте, имеют различные молекулярные массы и размеры. Молекулы с развитой структурой ароматических колец, как правило, диффундируют через полимерную матрицу медленнее, что замедляет их вымывание.

Молекулы меньшего размера и массы, обладающие большей гидрофильностью, легче проникают через поры и взаимодействуют с водой, демонстрируя высокий коэффициент a .

Единство противоположных факторов здесь важно: вещества с более сложной молекулярной структурой экстрагируются медленно и в меньших количествах, а молекулы с менее развитой структурой – могут быстро вымываться.

3. Прочность закрепления аналитов на аэросиле. Аэросил удерживает вещества на своей поверхности за счёт адсорбции. Тип связи физическая адсорбция, а также активные функциональные группы аналитов (например, ароматические кольца, диазогруппы) влияют на этот процесс. Красители с высокой поверхностной

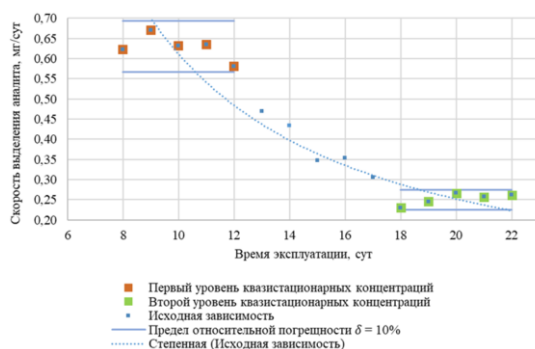


Рис. 4. Зависимость скорости выделения аналита E102 от времени эксплуатации
Fig. 4. Dependence of the rate of release of analyte E102 on the operating time

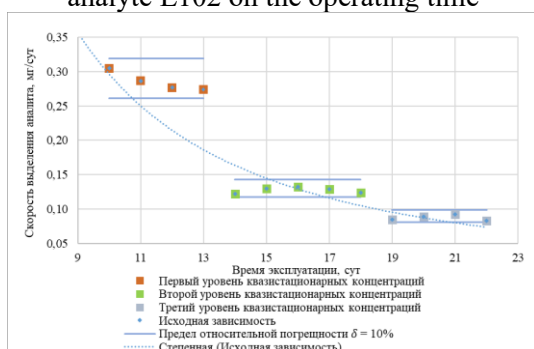


Рис. 6. Зависимость скорости выделения аналита E110 от времени эксплуатации
Fig. 6. Dependence of the rate of release of analyte E110 on the operating time

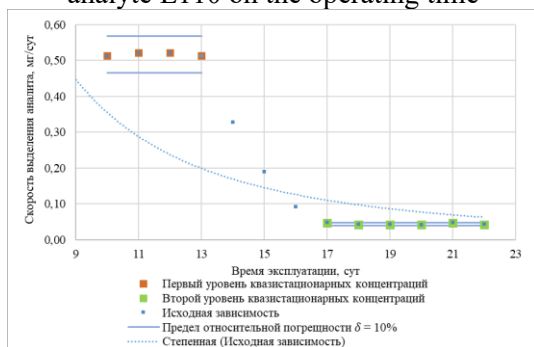


Рис. 8. Зависимость скорости выделения аналита E124 от времени эксплуатации
Fig. 8. Dependence of the rate of release of analyte E124 on the operating time

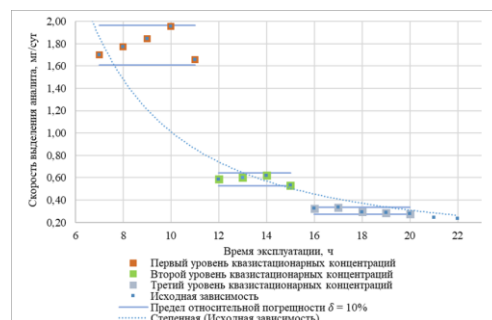


Рис. 5. Зависимость скорости выделения аналита E104 от времени эксплуатации
Fig. 5. Dependence of the rate of release of analyte E104 on the operating time

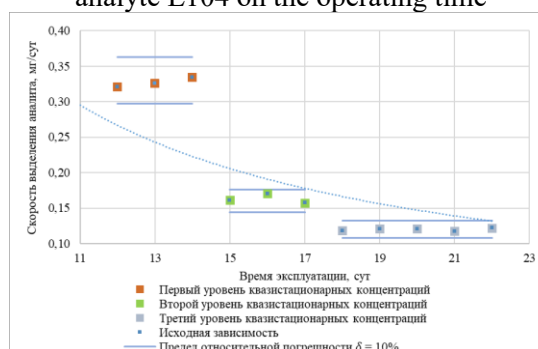


Рис. 7. Зависимость скорости выделения аналита E122 от времени эксплуатации
Fig. 7. Dependence of the rate of release of analyte E122 on the operating time

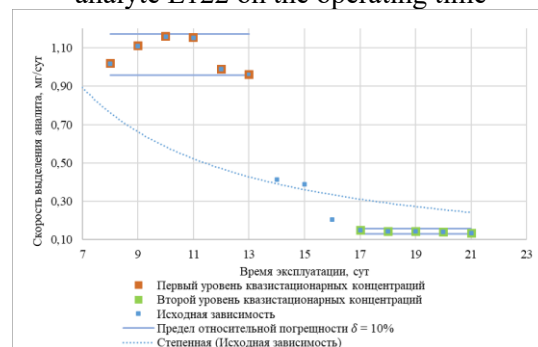


Рис. 9. Зависимость скорости выделения аналита E129 от времени эксплуатации
Fig. 9. Dependence of the rate of release of analyte E129 on the operating time

энергией (например, обладающие большим количеством ароматических групп) могут сильнее связываться с аэросилом, затрудняя экстракцию. Также, за счёт образования водородных связей, наличие сульфогрупп в молекуле аналита усиливает связывание с аэросилом.

4. Пористость полимера. Аэросил создаёт пористую структуру в эпоксидной

матрице. Однако из-за низкой гидрофильности самой эпоксидной смолы на доступ воды к молекулам аналита уходит больше времени. Это объясняет наличие степенной зависимости у большинства аналитов, где скорость процессов резко падает уже после первых суток.

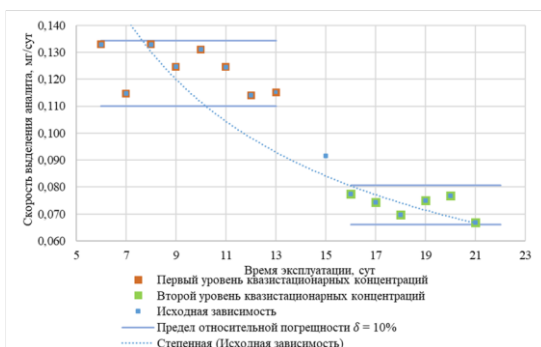


Рис. 10. Зависимость скорости выделения аналита E131 от времени эксплуатации
Fig. 10. Dependence of the rate of release of analyte E131 on the operating time

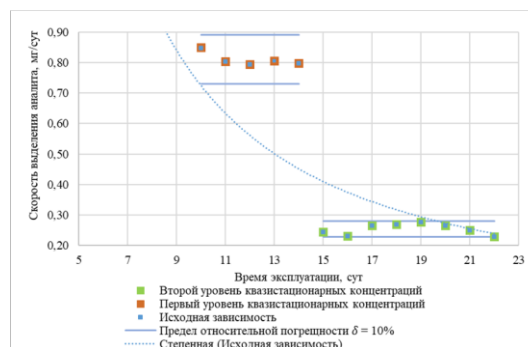


Рис. 11. Зависимость скорости выделения аналита E133 от времени эксплуатации
Fig. 11. Dependence of the rate of release of analyte E133 on the operating time

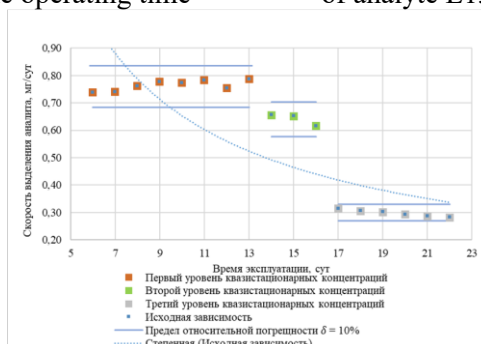


Рис. 12. Зависимость скорости выделения аналита E142 от времени эксплуатации
Fig. 12. Dependence of the rate of release of analyte E142 on the operating time

Применимость ХДС в качестве стандартных образцов. Полученные результаты демонстрируют, что предложенные ХДС обладают воспроизводимой скоростью высвобождения аналитов, что позволяет использовать эти материалы для создания водных растворов с заданной концентрацией. Высокая начальная скорость десорбции (коэффициент a) некоторых красителей (E102, E104, E124) позволяет получать насыщенные растворы за короткие промежутки времени, тогда как красители с низкими значениями коэффициентов a и k (E131, E142) обеспечивают более пролонгированное высвобождение аналита.

Изменение времени экстракции позволяет регулировать концентрацию аналита в водной среде, что делает ХДС универсальным инструментом для экспериментальных и аналитических задач.

Используя знания о квазистационарных участках выделения массы аналита,

становится возможным применение полученных ХДС для решения задач калибровки средств измерений.

Спектр используемых аналитов может быть расширен для решения конкретных аналитических задач, в данном материале оценивается возможность и целесообразность применения подобного рода систем.

Заключение

В ходе проведенного исследования продемонстрирована возможность использования полимерных хромато-десорбционных систем (ХДС) для создания водных растворов с контролируемым содержанием аналитов. Полученные результаты подтверждают, что разработанные ХДС обеспечивают воспроизводимую и предсказуемую скорость высвобождения синтетических красителей в статических условиях. Также проведенное исследование показало, что динамика высвобождения аналитов из полимерной матрицы может быть описана степенной

зависимостью. Это позволило не только оценить равномерность скорости десорбции, но и выявить ключевые параметры, такие как начальная доступность аналитов и скорость их вымывания из матрицы.

Красители, содержащие большее количество полярных функциональных групп (например, 3 сульфо- совместно с гидроксильными или карбоксильными), демонстрируют высокие значения коэффициента a в степенной зависимости, что указывает на интенсивное выделение аналита на начальных этапах экстракции. Аналиты с низкими значениями коэффициента a характеризуются более равномерным и пролонгированным высвобождением, что может свидетельствовать об их глубоком распределении в полимерной матрице и ограниченной доступности для воды.

Добавление нанодисперсного аэросила обеспечивает формирование пористой структуры, что увеличивает доступность аналитов, но также может приводить к их неравномерному распределению между поверхностными и глубокими слоями. Гидрофобная природа эпоксидной смолы ограничивает проникновение воды, что определяет продолжительность и равномерность процесса десорбции.

Выявлена перспективность применения ХДС для создания стандартных образцов нового типа, которые могут быть использованы в аналитической практике для валидации методик и калибровки оборудования. Регулируемая продолжи-

тельность экстракции позволяет адаптировать эти системы к конкретным задачам, что делает их универсальным инструментом для научных исследований и промышленного использования.

Для дальнейшей оптимизации и повышения эффективности ХДС целесообразно изучение влияния структуры полимерной матрицы и модификации её свойств на процесс высвобождения аналитов. Кроме того, требуется расширение исследований для оценки стабильности таких систем в различных условиях эксплуатации.

Практическое значение применения ХДС обусловлено возможностью их использования в качестве экономичных стандартных образцов для создания жидких сред с контролируемой концентрацией аналитов. Это открывает новые возможности для аналитической химии, калибровки приборов и стандартизации методов анализа. Кроме того, разработанный подход имеет широкий потенциал применения в нефтегазовой отрасли (доставка трассеров, ПАВ и ингибиторов отложений), анализе окружающей среды, а также в различных отраслях промышленности, где необходимо создание постоянных во времени концентраций аналита.

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. ISO Guide 35-2015. Standartnye obrazcy. Obshchie i statisticheskie principy sertifikatsii (attestatsii). M: Standartinform, 2017. 65 p. (In Russ.)
2. GOST R 8.315-2019. Standartnye obrazcy sostava i svoystv veshchestv i materialov. Osnovnye polozheniya. M: Standartinform, 2020. 65 p. (In Russ.)
3. GOST R ISO 5725-1-2002. Tochnost' (pravil'nost' i precizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenij. CHast' 1. Osnovnye polozheniya i

opredeleniya. Vved. 01.11.2002. M.: IPK Izd-vo standartov, 2002. 31 p. (In Russ.)

4. GOST R ISO 3534-1-2019. Statisticheskie metody slovar' i uslovnye oboznacheniya. CHast' 1. Obshchie statisticheskie terminy i terminy, ispol'zuemye v teorii veroyatnostej M: Standartinform, 2020. 70 p. (In Russ.)

5. Dvorkin V.I. Metrologiya i obespechenie kachestva kolichestvennogo himicheskogo analiza. M.: Himiya, 2001. 263 p. (In Russ.)

6. GOST ISO Guide 34-2014. Obshchie trebovaniya k kompetentnosti izgotovitelej standartnykh obrazcov. M: Standartinform, 2019. 36 p.
7. Platonov I. A., Marilov S. V., Nikishin I. A., Arutyunov Yu. I., Minaxmetov R. A., Efimov E. G., Bry'ksin A. S., Labaev M. Yu., Patent RF, № 2020133259, 2020.
8. Platonov I. A., Nikishin I. A., Minaxmetov R. A., Chertenkov M. V., Patent RF, № 2022118576, 2022.
9. Platonov I. A., Nikishin I. A., Patent RF, № 2024124226, 2024.
10. Platonov I. A., Nikishin I. A., Patent RF, № 2024139314, 2024.
11. Yang B., Wang W., Zhang X., Chen F., Lu H. *Nanomaterials*. 2022; 12(14):2406. <https://doi.org/10.3390/nano12142406>
12. Liu Z., Zhang B. *Coatings*. 2022; 12: 13. <https://doi.org/10.3390/coatings12111749>
13. Yeasmin F., Mallik A.K., Chisty A.H. *Helion*. 2021; 7(1): 12. <https://doi.org/10.1016/j.helion.2021.e05959>
14. Alkayal N.S., Elsilik S.E. *Environmental Sciences Europe*. 2023; 35-45. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00742-3>
15. Hasan M., Sunet B. *Applied Surface Science*. 2025; 709: 13. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.136070>
16. Liu C., Mullins M., Hawkins S. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017; 10(1): 25. <https://doi.org/10.1016/10.1021/acsami.7b16711>
17. Larranaga, A., Lomora, M., Sarasua, J.R., Palivan, C.G., Pandit, A. *Prog. Mater. Sci.* 2017; 90: 325-357. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.08.002>
18. Tadic, M., Kralj, S., Jagodic, M., Hanzel, D., Makovec, D. *Appl. Surf. Sci.* 2014; 322: 255-264. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.181>
19. Kreft, O., Skirtach, A.G., Sukhorukov, G.B., Mohwald, H. *Adv. Mater.* 2007; 19(20): 3142-3145. <https://doi.org/10.1002/adma.200701977>
20. Yang J., Chen Y., Zhao X. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022; 215: 8. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110616>
21. Gong Z., Li N., Kang W. *Fuel* 2024; 364: 130945. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.130945>
22. Li H., Liu Z., Li Y., *ACS Omega*, 2021; 6: 19269-19280.
23. Li N., Cheng Q., Gong Z., *Geoenergy Science and Engineering*. 2023; 227: 7. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211782>
24. Wang C., Li X., Cheng X., *Geoenergy Science and Engineering*. 2024; 232: 12. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212440>
25. Cheng J., Wang Q., Ma R., *Geoenergy Science and Engineering*, 2022; 215: 13. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211861>
26. Zhang, Y.F., Chen, W., Jing, M.M., Liu, S.Z., Feng, J.T., Wu, H., Zhou, Y.W., Zhang, X., Ma, Z.Q. *Chem. Eng. J.* 2019; 361: 1381-1391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.132>
27. Devi, N., Sarmah, M., Khatun, B., Maji, T.K., *Adv Colloid Interfac* 2017; 239: 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.009>
28. Mondal, M.I.H., Saha, J., Rahman, M.A., *J. Polym. Environ.* 2020; 1-17. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01931-4>
29. Salaun, F., Lewandowski, M., Vroman, I., Bedek, G., Bourbigot, S., *Polym. Degrad. Stabil.* 2011; 96(1): 131-143. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.009>
30. Sun, X.X., Cameron, R.G., Bai, J.H., *Food Hydrocolloids*. 2019; 92: 69-73. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.006>
31. Biduski, B., Kringel, D.H., Colussi, R., Hackbart, H.C.D., Lim, L.T., Dias, A.R.G., Zavareze, E.D. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019; 132: 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.203>
32. Prabhakar, A.K., Potroz, M.G., Tan, E.L., Jung, H., Park, J.H., Cho, N.J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018; 10(34): 28428-28439. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09952>
33. Tong Lu. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 294: 25. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126270>
34. Kolesnichenko, I. N., Platonov, I. A., Novikova, E. A., & Muhanova, I. M. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2017; 17(3): 378-387. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/391> (In Russ.)
35. Gol'bert K. A., Vigdergauz M. S. *Vvedenie v gazovuyu xromatografiyu 3-e izd.*, M.: Ximiya, 1990. 352 s., ISBN 5-7245-0412-X. (In Russ.)
36. National Center for Biotechnology Information. Collection of freely accessible chemical information. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed 10.01.2025).
37. Gholamian F., Ghariban-Lavasani S., *Polymer Bulletin*. 2013; 70: 1677-1695. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0938-8>
38. Startsev, V.O. *Klimaticheskaya stoykost' polimernykh kompozitsionnykh materialov i zashchitnykh pokrytii v umerenno-teplom*



climate: dissertaciya na soiskanie uchenoj doktora tekhnicheskikh nauk / Valeriy Oltgovich Startsev. Moscow, 2018. 308 p. (In Russ.)

39. Ismagilov, D. R. Poluchenie gazovyh potokov s postoyannoj koncentraciej organicheskikh i neorganicheskikh letuchih soedinenij i ih ispol'zovanie v gazohromatograficheskom analize: special'nost' 05.11.11: dissertaciya na

soiskanie uchenoj stepeni kandidata himicheskikh nauk / Ismagilov Dmitrij Ramazanovich. Samara, 2005. 150 p. (In Russ.)

40. Lepskij M.V., Platonov I.A., Kudryashov S.Yu. et al. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya.* – 2004. – Т. 47, № 9. – С. P. 138-143. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.М. Муханова – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

М.Ю. Лабаев – аспирант кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

I.A. Platonov – prof., grand Ph.D (technical sciences), Head of the department of chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, pia@ssau.ru

I.M. Muhanova – candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the chemistry Department, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: mim042004@mail.ru

M.Y. Labaev – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, maxlabaev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 29.04.2025; одобрена после рецензирования 04.08.2025; принята к публикации 06.08.2025.

The article was submitted 29.04.2025; approved after reviewing 04.08.2025; accepted for publication 06.08.2025.