



УДК 547.91

Сорбция сапонина *Quillaja Saponaria Molina* на полимерном сверхшитом сорбенте MN-200 в равновесных условиях

Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 19.09.2016 г.

На основании полученных равновесных кривых предложен возможный механизм сорбции сапонина *Quillaja Saponaria Molina* на синтетическом сорбенте MN-200. Появление локальных экстремумов на изотерме обусловлено конкурентными процессами ассоциации сапонина в фазе сорбента и растворе, о чем свидетельствуют рассчитанные величины энергий адсорбции и энергии ассоциации, а также дегидратационные характеристики полимерного сорбента MN-200 в процессе поглощения сапонина. Высокое значение коэффициента корреляции, а также сопоставимость величин констант K_L и K_S с литературными данными, позволило применить уравнение БЭТ для описания полимолекулярной сорбции сапонина на поверхности сорбента MN-200.

Ключевые слова: сапонин, сорбция, ассоциация, межмолекулярные взаимодействия, изотерма сорбции

Sorption of saponin *Quillaja Saponaria Molina* on supersewn polymer sorbent MN-200 equilibrium

Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenev V.F.

Voronezh state University, Voronezh

Based on the equilibrium curves suggested a possible mechanism of sorption saponin *Quillaja Saponaria Molina* synthetic sorbent MN-200. The appearance of local extrema in the isotherm is due to competitive processes saponin association in the sorbent phase and solution, as evidenced by the calculated value of energy absorption and energy associations, as well as dehydration characteristics of the polymer sorbent MN-200 in the process of absorption of saponin. The high value of the correlation coefficient, as well as comparability of the values of the constants K_L and K_S with literature data, allowed to use the BET equation to describe multilayer adsorption on the surface of saponin MN-200 sorbent

Keywords: saponin, sorption, association, intermolecular interactions, isotherm of sorption.

Введение

Интерес к сверхшитым полистиролам определяется широкими возможностями их практического применения в качестве высокоэффективных сорбентов для выделения и разделения органических соединений. Задачи подобного рода возникают при работе с природными веществами – тритерпеновыми сапонинами [1-3]. Традиционно выделяемые из растительного материала экстракционным способом фракции содержат смесь близких по структуре сапонинов, а применяемые при этом растворители и условия проведения процесса могут вызвать разрушение (частичный

или полный гидролиз) их структуры. Уникальные физические свойства и развитая пористая структура полимера MN-200 позволяют значительно оптимизировать технологические процессы получения и разделения природных соединений класса терпенов.

В связи с этим возникает необходимость всестороннего изучения сорбции и анализа получаемых характеристик, позволяя внести ясность в понимание природы взаимодействий в системе сорбент – сапонин. Данная работа посвящена исследованию адсорбции тритерпенового сапонина *Quillaja Saponaria Molina* на сверхсшитом полимерном сорбенте MN-200 в равновесных условиях.

Эксперимент

Объектом исследования являлся товарный образец сапонина *Quillaja Saponaria Molina* производства Бельгия, структурная формула которого приведена на рис. 1. Основные характеристики образца [4-5] приведены в таблице 1.

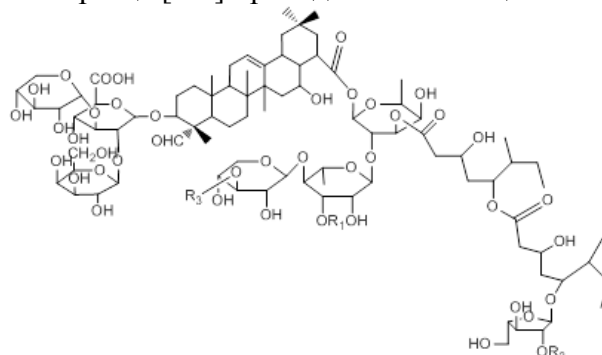


Рис. 1. Структурная формула индивидуального сапонина *Quillaja Saponaria Molina* (R_1 - $C_9H_{12}O_9$, R_2 - $C_6H_{12}O_5$, R_3 - $C_5H_{10}O_5$ (апиоза)).

Таблица 1. Характеристики тритерпенового сапонина *Quillaja Saponaria Molina*

Молекулярная масса, г/моль	2100
pH	5.8-7.0
pK (глюкуроновая кислота)	3.18
Растворимость, мг/см ³ H ₂ O	50
Критическая концентрация мицеллообразования (диапазон), мг/см ³	0.6-0.8

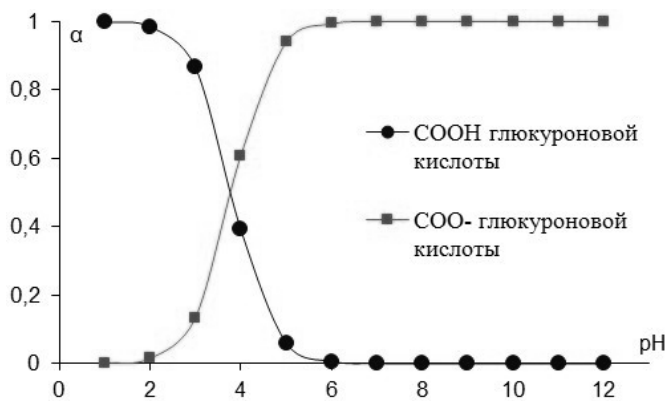


Рис. 2. Диаграмма состояния сапонина

В состав углеводной цепочки сапонина входит глюконовая кислота, карбоксильная группа которой может находиться в растворе в зависимости от pH среды в молекулярной и диссоциированной форме (рис. 2).

Стиросорб MN-200 относится к группе органических полимерных сорбентов – сверхсшитых полимерных материалов на основе стирола и дивинилбензола с высоко развитой поверхностью (от 900 до 1200 м²/г) и макропористой структурой. Основные характеристики сорбента MN-200 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики полимерного сорбента MN-200

Удельная поверхность, м ² /г	800-1000
Удельный объем, см ³ /г	1-1.1
d микропоры, Å	15
d мезо и макропоры, Å	850-950
Влажность, %	30-36

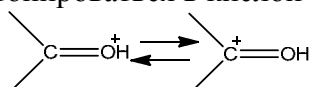
В эксперименте использовали гранулы диаметром 0.5-1 мм. Навески сорбента заливали ацетоном, оставляли на 1 час и далее отмывали его дистиллированной водой. Контроль за содержанием ацетона в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом при длине волны 211 нм. Для изучения анионообменных свойств кондиционирование сорбента проводили согласно методике, приведенной в [6].

Сорбционное равновесие в системе сапонин - сорбент MN-200 изучали при температуре 295±2 К в статических условиях методом переменных концентраций. Навеску сорбента массой 1.0±0.0002 г в воздушно-сухом состоянии заливали в конической колбе с притертой крышкой 100 см³ раствора сапонина с концентрациями 0.1-40 мг/см³. Содержимое колб выдерживали при перемешивании в течение 2 часов до установления равновесия в системе. Время, необходимое для установления равновесия, определяли в предварительных кинетических экспериментах [7]. На анализ отбирали по 10.00 см³ раствора через 2 часа от момента начала опыта при постоянной температуре 25°C. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонина спектрофотометрически по методике [8]. Сорбент отделяли от раствора фильтрованием, далее гравиметрически определяли массу воды.

Образцы сорбента исследовали методом растровой электронной микроскопии с применением электронного микроскопа Jeol 6510LV в автоматизированной вакуум-системе. Диапазон увеличений - от x30 до x100 000. С его помощью можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать объемные микрофотографии поверхностей с весьма развитым рельефом без разрушения их структуры.

Обсуждение результатов

Из литературных данных [9] установлено, что сорбенты серии MN-200 имеют функциональные группы, способные к ионному обмену. В частности, анионообменные свойства сорбента MN-200 связаны с наличием карбонильных групп на его поверхности, которые способны протонироваться в кислой среде [10]:



Доля таких групп невелика и составляет 1.5%. Таким образом, эти сорбенты нельзя рассматривать как чисто гидрофобные, поскольку они могут сорбировать вещества также и по ионообменному механизму и с образованием водородных связей.

При этом ионообменный механизм поглощения молекулы сапони́на, неоднократно доказанный методом ИК-спектроскопии в работах [11-12], реализуется за счет диссоциированной карбоксильной группы глюкуроновой кислоты (рис. 1).

Известно, что структура адсорбционного слоя ПАВ на твердых сорбентах является функцией химической природы сорбата и сорбента и косвенно выражается в форме изотермы сорбции. Установленное в кинетических экспериментах время достижения равновесия позволило получить изотерму ионного обмена сапони́на сорбентом MN-200 в диапазоне концентраций от 0.1 до 40 ммоль/дм³, общий вид которой приведен на рис. 3.

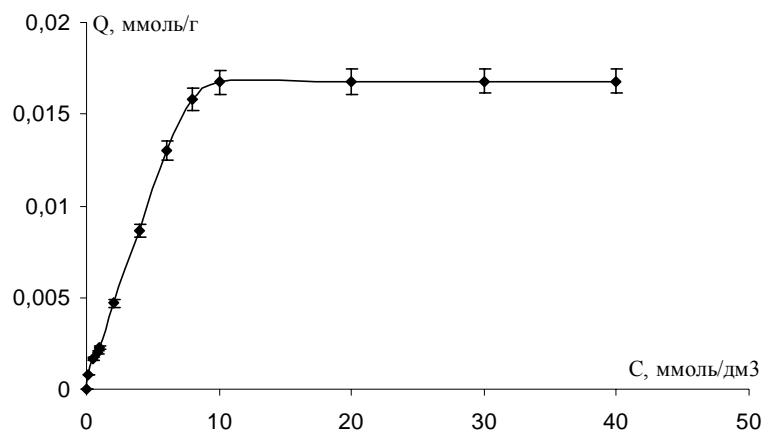


Рис. 3. Изотерма обменной сорбции сапони́на сорбентом MN-200.

Из рис. 3 видно, что количество сорбированного сапони́на по ионному механизму не превышает 0.02 ммоль/г (максимально при $C_{\text{равн}}=40$ ммоль/дм³), при этом сорбция протекает за счет электростатического взаимодействия свободных молекул сорбата с функциональными группами сорбента как на его поверхности, так и в приповерхностном слое за счет проникновения в поры, диаметр которых в несколько раз превышает размеры молекулы сапони́на (21 Å). Анализ растворов сапони́на после сорбции на содержание противоионов (Cl⁻) показал, что общее количество вытесненных противоионов составляет десятые процента от емкости смолы по сапони́ну (7 ммоль/г), следовательно, вклад ионообменного закрепления сапони́на незначителен.

Поэтому следующим этапом исследовательской работы являлось изучение преимущественно необменного поглощения сапони́на в широком концентрационном диапазоне. Результаты экспериментальных данных приведены на рис. 4.

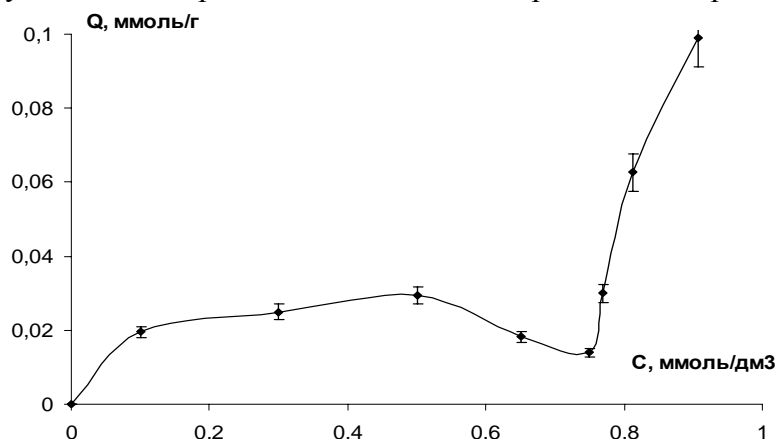


Рис. 4. Изотерма сорбции сапони́на (концентрация $C=0.1-1$ ммоль/дм³).

Полученная изотерма сорбции сапони́на в интервале концентраций 0-1 ммоль/дм³ имеет выпуклый вид на начальном участке, далее следует точка перегиба с минимумом и ее дальнейшее возрастание. Такого типа изотермы получают при адсорбции соединений, которые находятся в растворе в виде ассоциатов (мицеллы ПАВ). Точка минимума наблюдается при концентрациях соответствующих диапазону ККМ (0,6-0,8 ммоль/дм³) и возникновение ее сопряжено с резким изменением равновесия «молекула-мицелла» в растворе сапони́на и образованием ассоциатов, затрудняющих сорбцию свободных молекул. Уменьшение количества сорбированного сапони́на, т.е. появление минимума на изотерме также возможно вследствие конкуренции процессов ассоциации сапони́на на поверхности ионита и в равновесном растворе. Подобный экстремум на сорбционных кривых ПАВ наблюдается в работах, посвященных сорбции ПАВ на углеродных сорбентах [13-14].

Авторы работ [13-14] рассматривают процесс распределения молекул ПАВ между твердой поверхностью сорбента и раствором как конкурентный, который характеризуется величиной свободной энергии адсорбции ($-\Delta F_a$), а процесс распределения молекул ПАВ между фазой мицелл и раствором - величиной свободной энергии мицеллообразования ($-\Delta F_{ass}$). Очевидно, что в этом случае должна существовать некоторая разница указанных величин ($-\Delta F_a$), ($-\Delta F_{ass}$), при которой адсорбция сапони́на будет подавляться его ассоциацией в растворе. Величина ($-\Delta F_{ass}$) рассчитывалась в соответствии с общепринятой теорией мицеллообразования как $RT \ln C_{ККМ}$. Расчет величины ($-\Delta F_a$) проводился по методике, описанной в [14] по начальному участку изотермы сорбции. В качестве стандартного состояния при расчете ($-\Delta F_a$) выбрано бесконечно малое заполнение адсорбционного слоя при бесконечно малой концентрации равновесного раствора [14], при расчете ($-\Delta F_{ass}$) – бесконечное разбавление ПАВ в водном растворе. Рассчитанные величины ($-\Delta F_a$) и ($-\Delta F_{ass}$) составили 9 и 19 кДж/моль соответственно. Превышение значений ($-\Delta F_{ass}$) над ($-\Delta F_a$) может являться причиной снижения концентрации гликозида в фазе сорбента на изотерме сорбции в области ККМ.

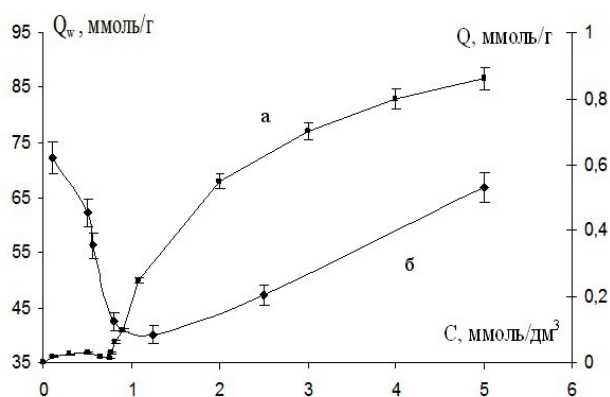


Рис. 5. а - Изотерма сорбции сапони́на ($C=0-5$ ммоль/дм³),
б – кривая дегидратации сорбента MN-200 в ходе сорбции сапони́на

Увеличение концентрации раствора сапони́на до $C=1-5$ ммоль/дм³ приводит к возрастанию количества сорбированных молекул. Образование данного перегиба обусловлено преимущественно взаимодействием свободных молекул сапони́на с матрицей сорбента и, вероятно, дополнительной ассоциацией в адсорбционном слое, о чем свидетельствует увеличение сорбционного параметра более чем в 20 раз по сравнению с ионообменным поглощением (с 0,02 до 0,5 ммоль/г). Структура и энергия образования агломератов в фазе сорбента могут значительно отличаться от аналогичных показателей в фазе раствора [4]. При этом основу сорбционных процессов

составляют слабые ван-дер-Ваальсовы взаимодействия (дисперсионные силы) и водородные связи. Возможность реализации дисперсионных взаимодействий с участием гидрофобной части молекулы сапони́на – агликона (олеаноловой, квиллайевой кислот) была неоднократно показана в работах [15-16]. Можно полагать, что структура данного сорбента, в частности максимальная степень шивки, делает данный тип связи одним из доминирующих в сорбционном поглощении.

Конкурирующие процессы сорбции и дегидратации, показанные ранее в [11], привели к необходимости их совместного рассмотрения. Полученная графическая зависимость влагоемкости сорбента от равновесной концентрации сапони́на в насыщенном растворе (рис. 5б) говорит о том, что количество воды, удерживаемое в фазе сорбента, максимально при малых степенях его заполнения сапони́ном и резко снижается с ростом концентрации сапони́на вплоть до $C_{\text{равн}} = \text{ККМ}$. Таким образом, ионнообменный механизм закрепления сапони́на на поверхности сорбента сопровождается дегидратацией последнего. При малых степенях заполнения молекулы сапони́на закрепляются на гидрофобной поверхности пор сорбента своей гидрофобной частью (системой конденсированных колец), вытесняя из приповерхностного слоя воду. Бидесмозидное строение молекулы гликозида (наличие двух углеводных «хвостов») позволяет модифицировать поверхность сорбента, делая ее энергетически более однородной и гидрофильной, о чем свидетельствует увеличение его гидратации, начиная с концентрации сапони́на в растворе равной 1 ммоль/дм^3 .

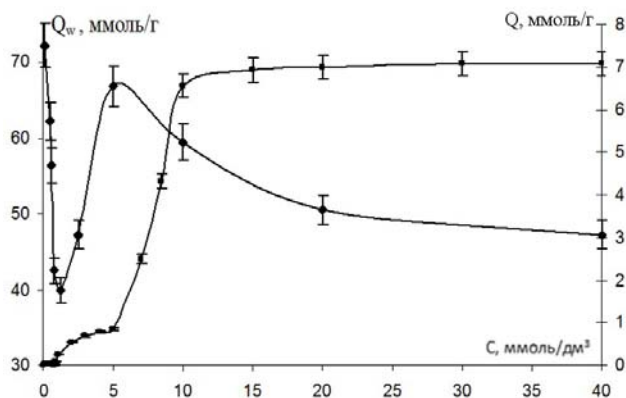


Рис. 6 а- Изотерма сорбции сапони́на (концентрация от $C = 0.1$ до 40 мг/см^3)
б – кривая дегидратации сорбента MN-200.

При дальнейшем увеличении концентрации раствора сапони́на до 10 ммоль/дм^3 сорбция возрастает за счет образования новых адсорбционных центров и происходит образование полимолекулярного слоя (рис. 6а). Третий перегиб на изотерме при содержании сапони́на в растворе свыше 10 ммоль/дм^3 обусловлен формированием адсорбционного слоя за счет структурной перегруппировки молекул в фазе сорбента. Ассоциация как процесс структуризации и «упорядочивания» молекул сапони́на реализуется в фазе сорбента в результате перегруппировок с дальнейшим изменением размера и формы мицелл от сферической, через эллипсоидальную к пластинчатой. Резкое нарастание слоев сорбата $C = 5-40 \text{ ммоль/дм}^3$ в фазе сорбента сопровождается усилением сорбат-сорбатных и ослаблением гидратационных взаимодействий, что приводит к вытеснению воды и дальнейшей дегидратации (рис. 6б). Таким образом, полученные дегидратационные характеристики в целом подтверждают предположение о процессах, происходящих в фазе сорбента при сорбции сапони́на.

Полислойный характер сорбции сапонаина на поверхности сорбента позволяет для количественного описания применить модель БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), широко используемую при решении задач подобного типа [17-18]. Адаптированное для жидких сред данное уравнение принимает следующий вид:

$$Q_e = \frac{Q_0 K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 - K_L C_e + K_S C_e)},$$

где Q_e - количество сорбированного вещества, ммоль/г, Q_0 - максимальная емкость монослоя, ммоль/г, C_e - равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³, K_S - константа адсорбции формирования монослоя, г/ммоль, K_L - константа заполнения полимолекулярных слоев, г/ммоль.

Для определения значений констант, входящих в уравнения изотерм, использовали линейризованное уравнение данной модели:

$$\frac{C_e}{Q_e(1 - K_L C_e)} = \frac{1}{Q_0 K_S} + \frac{C_e(K_S - K_L)}{Q_0 K_S}$$

Параметр K_L подбирали, исходя из максимальной величины достоверности аппроксимации прямой в координатах $C_e - C_e / Q_e(1 - K_L C_e)$. Величины рассчитанных констант приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием уравнения БЭТТ

Сорбат	K_L , г/ммоль	K_S , г/ммоль	Q_0 , ммоль/г	R^2
Сапонин	1.26	89.0	1.12	0.96

Высокое значение коэффициента корреляции, а также сопоставимость величин констант K_L и K_S с литературными данными, позволяет применять уравнение БЭТ для описания полимолекулярной сорбции сапонаина на поверхности сорбента MN-200.

Одним из методов, позволяющих исследовать надмолекулярную структуру полимеров и их комплексов, являются методы микроскопии. Особенности молекулярной организации сапонаина на поверхности сорбента зависят от его концентрации. Экспериментальные данные позволяют предположить следующие варианты формирования надмолекулярных структур при сорбции сапонаина:

1. Макромолекулы сапонаина на поверхности сорбента при сорбции из раствора с концентрацией до ККМ формируют единичные образования «островкового» типа, обусловленные проникновением молекул сапонаина в структуру сорбента с одновременным заполнением пор (рис.7).

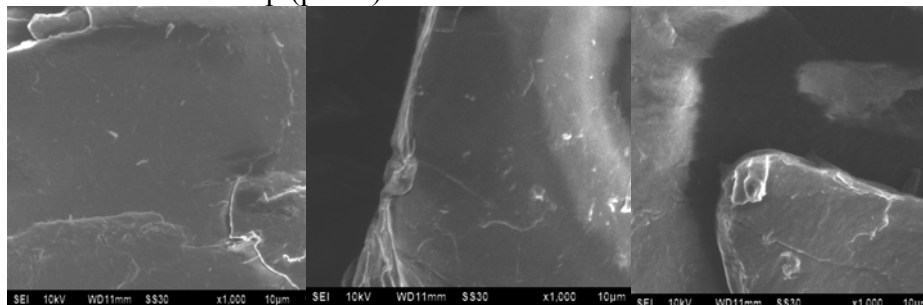


Рис. 7. Фотографии поверхности сорбента MN-200: (слева направо) 1 - поверхность сорбента после сорбции сапонаина из раствора с концентрацией 0.05 ммоль/дм³, 2- поверхность сорбента после сорбции сапонаина из раствора с концентрацией 0.5 ммоль/дм³, 3 - поверхность сорбента после сорбции сапонаина из раствора с концентрацией 0.8 ммоль/дм³

2. После ККМ формируются зернистые надмолекулярные структуры. Внешний вид поверхности сорбента свидетельствует о возникновении трещин с одновременной надстройкой ассоциатов сапонины на его поверхности (рис. 8). С увеличением концентрации сапонины в растворе поверхность сорбента приобретает более рельефную структуру по сравнению с поверхностью образца, представленного на рис. 7.

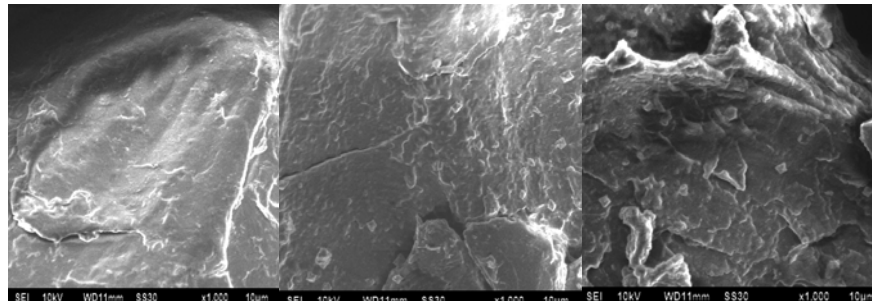


Рис. 8. Фотографии поверхности сорбента MN-200: (слева направо) 1- поверхность сорбента после сорбции сапонины из раствора с концентрацией 5 ммоль/дм³, 2- поверхность сорбента после сорбции сапонины из раствора с концентрацией 15 ммоль/дм³, 3 - поверхность сорбента после сорбции сапонины из раствора с концентрацией 20 ммоль/дм³.

Заключение

Уникальные физические свойства и развитая пористая структура полимера MN-200 позволяют значительно оптимизировать технологические процессы получения и разделения природных соединений класса терпенов.

Известно, что структура адсорбционного слоя ПАВ на твердых сорбентах является функцией химической природы сорбата и сорбента и косвенно выражается в форме изотермы сорбции. Изотерма необменной сорбции сапонины в интервале концентраций 0-1 ммоль/дм³ имеет выпуклый вид на начальном участке, далее следует точка перегиба с минимумом и ее дальнейшее возрастание.

Уменьшение количества сорбированного сапонины, т.е. появление минимума на изотерме возможно вследствие конкуренции процессов адсорбции сапонины на поверхности ионита и ассоциации в равновесном растворе. Полученные дегидратационные характеристики подтверждают предположение о процессах, происходящих в фазе сорбента при сорбции сапонины. Высокое значение коэффициента корреляции, а также сопоставимость величин констант K_L и K_S с литературными данными, позволяет применять уравнение БЭТ для описания полимолекулярной сорбции сапонины на поверхности сорбента MN-200. Микроскопический анализ поверхности сорбента позволил предположить формирование двух типов надмолекулярных структур при сорбции сапонины.

Список литературы

1. Jiang Y., Massiot G., Lavaud C.e, Teulon Jean-Marie et al. // *Phytochemistry*. 1991. Vol. 30. No 7. pp. 2357-2360.
2. Лучанская Н.Н., Кондратенко Е.С., Горовиц Т.Т. // *Химия природных соединений*. 1971. № 2. С. 151-153.
3. Бухаров В.Т., Щербак С.П. // *Химия природных соединений*. 1969. № 6. С. 469-473.
4. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Пояркова Т.Н., Селеменев В.Ф. // *Хим.-фарм. журн.* 2010. Т. 44. № 3. С. 48.

5. Mitra S., Dunga S. R. // *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 1997. No 45. pp. 1587.
6. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та, 1999. 173 с.
7. Ворфоломеева Е.В., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 2. С. 184-189.
8. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Столповская А.А. // *Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015. № 1. С. 16-21.
9. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // *Журн. аналитической химии*. 2003. Т. 58. № 5. С. 454-479.
10. Penner N.A., Nesterenko P.N. // *Anal. Comm*, 1999. Vol. 36. No 5. pp. 199.
11. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. вып. 1. С. 74-84.
12. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 3. С. 387-390.
13. Клименко Н.А., Подлеснюк В.В., Градил И.И. и др. // *Коллоидный журнал*. 1991. Т. 53. № 4. С. 748.
14. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев. Наукова думка. 1977. 223 с.
15. Мироненко Н.В., Михина И.А., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. вып. 3. С. 513-520.
16. Шкутина И.В., Мироненко Н.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф. // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85. вып. 6. С. 1017-1019.
17. Котова Д.Л., Фам Тхи Гам, Крысанова Т.А., Васильева С.Ю. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. вып. 4. С. 572-577.
18. Аскурава А.С., Синяева Л.А., Беланова Н.А., Карпов С.И. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 2. С. 226-233.

References

1. Jiang Y., Massiot G., Lavaud C.e, Teulon Jean-Marie et al., *Phytochemistri*, 1991, Vol. 30, No 7, pp. 2357-2360.
2. Luchanskaya N.N., Kondratenko E.S., Gorovits T.T., *Khimiya prirodnikh soedinenii*, 1971, No 2, pp. 151-153.
3. Bukharov V.T., Shcherbak S.P., *Khimiya prirodnikh soedinenii*, 1969, No 6, pp. 469-473.
4. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Poyarkova T.N., Selemenev V.F., *Khim.-farm. zhurn.*, 2010, Vol. 44, No 3, pp. 48.
5. Mitra S., Dunga S.R., *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 1997, No 45, pp. 1587.
6. Selemenev V.F., Slavinskaya G.V., Khokhlov V.Yu., Chikin G.A. Praktikum po ionnomu obmenu, Voronezh, Izd-vo Voronezh. un-ta, 1999, 173 p.
7. Vorfolomeeva E.V., Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 2, pp. 184-189.
8. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Stolpovskaya A.A., *Vestnik Voronezh. gos. un-ta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2015, No 1, pp. 16-21.
9. Filippov O.A., Tikhomirova T.I., Tsizin G.I., Zolotov Yu.A., *Zhurn. analiticheskoi khimii*, 2003, Vol. 58, No 5, pp. 454-479.
10. Penner N.A., Nesterenko P.N., *Anal. Commun*, 1999, Vol. 36, No 5, pp. 199.
11. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Shkutina I.V., Selemenev V.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 1, pp. 74-84.
12. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2013, Vol. 87, No 3, pp. 387-390.
13. Klimenko N.A., Podlesnyuk V.V., Gradil I.I. et al., *Kolloidnyi zhurnal*, 1991, Vol. 53, No 4, pp. 748.
14. Koganovskii A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A., *Adsorbtsiya rastvorenykh veshchestv*, Kiev, Naukova dumka, 1977, 223 p.
15. Mironenko N.V., Mihina I.A., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 3, pp. 513-520.
16. Shkutina I.V., Mironenko N.V., Stoyanova O.F., Selemenev V.F., *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2012, Vol. 85, No 6, pp. 1017-1019.

17. Kotova D.L., Fam Tkhi Gam, Krysanova T.A., Vasil'eva S.Yu. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 572-577.

Мироненко Наталья Владимировна – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, т.(473)2208-932

Смусева Светлана Олеговна – студентка химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Брежнева Татьяна Александровна – к.фарм.н., доцент кафедры фармхимии и фармацевтической технологии Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., зав. каф. аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

18. Askurava A.S., Sinyaeva L.A., Belanova N.A., Karpov S.I. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 2, pp. 226-233.

Mironenko Natalia V. – the assistant of the department of Analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: natasha-mir@yandex.ru

Smuseva Svetlana O. – the student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: svetlana_smuseva@mail.ru

Brezhneva Tatiana A. – the senior lecture of department of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology, Voronezh State University, Voronezh

Selemenov Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh