



УДК 541.183

## Описание адсорбционных равновесий

Толмачев А.М.

*Московский Государственный университет им М.В.Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 11.12.2008 г

### Аннотация

В настоящем обзоре рассмотрены уравнения, наиболее широко используемые для описания адсорбционных равновесий газов, паров и компонентов растворов на адсорбентах различной структуры, и проведен их сравнительный анализ. Выделены уравнения, которые количественно описывают соответствующие изотермы адсорбции в широких интервалах величин адсорбции и позволяют получать наиболее подробную информацию о характеристиках соответствующих адсорбционных систем.

**Ключевые слова:** термодинамика адсорбции, изотермы адсорбции, молекулярные модели адсорбционных систем, микро- и макропористые адсорбенты.

In these review the equations the most wide used for description of adsorption equilibria of gases, vapors and solution components on different adsorbents were considered. The equations quantitatively described the experimental adsorption isotherms in the whole range of relative pressures and plased the most detailed information on the characteristic of corresponding adsorption systems were choosed and analysed.

**Key words:** Thermodynamic of adsorption, Isotherm of adsorption, Molecular models of adsorption systems, Micro- and macroporous adsorbents.

### Введение

Адсорбция – это сгущение вещества у границы раздела фаз, обусловленное ненасыщенностью связей поверхностных атомов или молекул и, как следствие этого, существованием адсорбционного поля, распространяющегося, строго говоря, до бесконечно удаленных от поверхности адсорбента точек в объемной фазе. Это обстоятельство приводит к необходимости учитывать следующие особенности таких систем:

1.Разделение системы на адсорбционную и объемную фазы не может быть проведено строго [1,2].

2.Адсорбционная фаза, выделенная на основании каких-либо дополнительных (всегда приближенных) соображений, энергетически неоднородна (вследствие неоднородности адсорбционного поля) и, поскольку эта неоднородность не может быть учтена в рамках феноменологической термодинамики, описание свойств адсорбционной фазы приходится проводить с

использованием средних по фазе значений параметров (концентраций, химических потенциалов и т. д.) [3].

3. Наличие адсорбционного поля необходимо учитывать в выражении для химического потенциала, т. е. использовать **полные химические потенциалы для компонентов адсорбционной фазы [3,4]:**

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i,ид.}^0(T, P, \bar{C}_{i,ст.}) + RT \ln \frac{\bar{C}_i \bar{\gamma}_i}{C_{i,ст.}} - s_i(\sigma - \sigma_0) \quad (1),$$

где ( $s_i$  - парциальная мольная площадка (объем) адсорбата,  $\sigma$  - поверхностное натяжение (внутреннее давление),  $\bar{C}_i, \bar{C}_{i,ст.}, \bar{\gamma}_i, \bar{\gamma}_{i,ст.}$  - концентрации и коэффициенты активности адсорбата в равновесном и стандартном состояниях).

При анализе межфазовых равновесий удобно использовать стандартные состояния компонента в двух фазах равновесные друг другу, например давление насыщенного пара ( $P_{is}$ ) и концентрацию чистой жидкости ( $C_i^0$ ) или адсорбата при полном насыщении адсорбента ( $\bar{C}_{i,ст.} = \bar{C}_i^0$ ). При этом стандартные части химических потенциалов компонента в равновесных фазах равны друг другу и например [5]:

$$\mu_i = RT \ln \frac{P_i \bar{\gamma}_i}{P_{i,s}} = \bar{\mu}_i = RT \ln \frac{\bar{C}_i \bar{\gamma}_i}{C_{i,s}} - s_i(\sigma - \sigma_0) \quad (2)$$

**Указанные выше особенности адсорбционных систем привели к разработке двух вариантов их термодинамического описания:**

1. **Метода избытков Гиббса** - термодинамически строгому описанию изменения при адсорбции свойств **всей системы в целом** на основе экспериментально определяемых **избыточных величин адсорбции** (см. ниже) без ее разделения на две фазы. Этот метод, очевидно, не позволяет получать какую-либо информацию о свойствах адсорбционной фазы и, поэтому, недостаточно информативен, особенно, при решении практических задач, поскольку не дает информации о емкости адсорбента по отношению к компонентам объемной фазы, о ее структуре, свойствах и т. п.

2. **Метода полного содержания**, основанного на разделении системы на две фазы (см. ниже) и описании ее свойств, как гетерогенной системы с использованием абсолютных концентраций компонентов в каждой из равновесных фаз. Термодинамически этот метод менее строг, т.к. он основан на **модельном приближении**, определяющем проведение границы раздела между объемной и адсорбционной фазами, но он, очевидно, значительно более информативен, т.к. позволяет получать характеристики адсорбционной фазы, что исключительно важно с практической точки зрения, и, кроме того, позволяет сопоставлять их с рассчитываемыми на основе различных молекулярных моделей, обязательно связанных с заданием конкретного расположения молекул у поверхности адсорбента.

**В этой связи значительная часть современной информации об адсорбции представляется в рамках метода полного содержания, а метод избытков используется для получения первичной информации и как критерий при выборе модели для перехода к методу полного содержания.**

Применение **метода избытков Гиббса** [1] к адсорбционным системам подробно проанализировано в монографии А.А. Лопаткина [2] и мы не будем рассматривать его подробно. Отметим лишь следующее:

Поскольку в случае адсорбции газов и паров при небольших (до нескольких атмосфер) давлениях последний терм в правой части уравнения, связывающего избыточные ( $\Gamma$ ) и абсолютные (в расчете на единицу веса адсорбента ( $g$ ) в рамках метода полного содержания) величины адсорбции,

$$\bar{c} = \Gamma + \frac{\bar{V}c}{g} \quad (3)$$

исчезающе мал по сравнению с избыточной адсорбцией, при описании адсорбции газов и паров часто не делают различия между абсолютными и избыточными величинами. Только в экспериментах с высокими давлениями адсорбатов эти различия становятся заметными.

Действительно, абсолютные величины адсорбции растут с увеличением давления, стремясь к некоторому пределу:

$$\bar{c}^{-0} = \frac{\bar{V}^{-0}}{v} \quad (4)$$

где  $\bar{V}^{-0}$  - мольный объем адсорбата в адсорбционной фазе (обычно его принимают равным мольному объему чистого жидкого адсорбтива),  $\bar{V}$  - объем адсорбционной фазы.

В то же время избыточная адсорбция с ростом давления проходит через максимум, а затем уменьшается до нуля, т. к. плотность объемной фазы становится такой же, как и вблизи поверхности.

В некоторых случаях плотность в объемной фазе может даже превысить плотность у поверхности из-за ограничения подвижности молекул у поверхности и, как следствие этого, меньшую компактность их упаковки (избыточная адсорбция будет при этом отрицательной).

При адсорбции бинарных жидких растворов связь между избыточными и абсолютными величинами адсорбции компонентов описывается уравнениями [6,7]:

$$\bar{c}_1 = \frac{\Gamma_1^x + x_1 \bar{c}_2^{-0}}{1 - x_1 \left(1 - \frac{\bar{c}_2^{-0}}{c_1}\right)}; \quad \bar{c}_2 = \frac{-\Gamma_1^x + x_2 \bar{c}_1^{-0}}{1 - x_2 \left(1 - \frac{\bar{c}_1^{-0}}{c_2}\right)} \quad (5),$$

где  $x_i$  – мольные доли компонентов раствора.

При этом из-за отсутствия данных о парциальных мольных объемах компонентов адсорбционного раствора ( $\bar{v}_i$ ) обычно принимают модель “жесткого” раствора, т.е.:

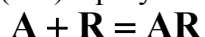
$$\bar{v}_i = v_{0i} \quad (6)$$

Соотношения (5) легко могут быть обобщены на случай адсорбции из многокомпонентных растворов.

Таким образом, для расчетов абсолютных адсорбций необходимо выбрать значение  $\bar{V}^{-0}$  или  $\bar{c}_i^{-0}$ .

**Термин «полное содержание»** появился в литературе в последней четверти прошлого века, однако, по мнению автора его основы были впервые сформулированы именно Ленгмюром [8], хотя он эту терминологию и не использовал. Действительно, широко известная классическая модель идеальной адсорбции Ленгмюра основывалась на двух определяющих положениях: **задании ограниченной монослоем емкости адсорбционной фазы**, рассматриваемой именно

в качестве отдельной фазы адсорбционной системы, и **рассмотрении адсорбента (R), как компонента этой фазы**, концентрация которого изменялась при адсорбции за счет перехода свободных адсорбционных центров поверхности в адсорбционные комплексы адсорбат – адсорбент (AR) в результате квазихимической реакции:



Длительное время внимание исследователей было привлечено к изучению адсорбции газов и паров при относительно низких давлениях, при которых значения избыточной и абсолютной адсорбции практически совпадали, и проблема выбора метода термодинамического анализа адсорбционных явлений активно не обсуждалась. Интерес к этой проблеме вновь проявился в последней четверти прошлого века в связи с активным использованием в промышленности адсорбционных процессов при высоких давлениях. В этот период появилось значительное число работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию адсорбционных равновесий в широких интервалах изменения температур и давлений и детальному анализу путей пересчета экспериментально определяемых величин избыточной адсорбции в абсолютные.

Различные варианты выбора значений  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_i$  подробно обсуждены в литературе [6-14]. Поскольку этот выбор различен для адсорбентов различных типов, рассмотрим основные типы адсорбентов.

В соответствии с широко используемой классификацией типов адсорбентов, предложенной М.М. Дубининым [11], все адсорбенты разделяются на три группы:

- микропористые адсорбенты с узким распределением микропор по размерам ( $0.5 \leq r \leq 1.5$  нм.): активные угли, цеолиты.

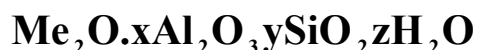
- микропористые адсорбенты с бимодальным распределением микропор по размерам ( $0.5 \leq r \leq 1.5$  и  $1.5 \leq r \leq 2.0$  нм.): некоторые типы активных углей.

- мезопористые адсорбенты ( $2.0 < r \leq 20$  нм.): силикагели, оксиды алюминия, железа и т.п.

- макропористые адсорбенты ( $r \geq 20$  нм.): графитированные сажи, силикагели, поверхности монокристаллов и т.п.

Наиболее общим и термодинамически обоснованным способом выбора  $\bar{V}$  является метод, предложенный О.Г. Ларионовым [6]. Идея метода очень проста – она основана на сопоставлении значений ( $\Delta G^e$ ,  $\Delta H^e$ ,  $\Delta S^e$ ), рассчитываемых для всей системы с объемом  $V_0$  в целом по экспериментальным зависимостям избыточной адсорбции от состава объемной фазы по методу избытков Гиббса и по методу полного содержания. Очевидно, что во втором случае значения термодинамических функций будут зависеть от выбора значений  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_{0i}$  (например  $\Delta G_{н.с.} = \bar{V}\Delta\bar{G} + (V_0 - \bar{V})\Delta G$ ), и, варьируя последние, находят такие их значения, при которых зависимости термодинамических функций от состава объемной фазы совпадают.

**Наиболее точно выбор  $\bar{V}$  может быть сделан в случае микропористых адсорбентов**, особенно для цеолитов, кристаллических алюмосиликатов, общей формулы



в которых объем микропор, занимаемый адсорбатом (в приведенной формуле – водой), может быть рассчитан из кристаллографических данных. Применение метода Ларионова (и других методов) показало, что практически всегда значения



$\bar{C}_{0i}$  соответствуют адсорбции в микропорах и объем последних может быть найден как по адсорбции паров при относительно низких температурах и, соответственно, давлениях насыщенных паров чистых жидких адсорбтивов ( $P_{i,s}$ ), так и по данным об адсорбции растворов.

В первом случае находят значения  $\bar{C}_{0i}$ , практически равное  $\Gamma_{0i}$  по (3), как значение адсорбции при  $P=P_{i,s}$  по уравнению Дубинина – Радускевича [11] (см. ниже) и затем

$$\bar{V} = \bar{C}_{0i} v_{0i}, \quad (7)$$

где  $v_{0i}$  - мольный объем жидкого адсорбтива при соответствующей температуре.

**Именно использование  $v_{0i}$  вместо мольного объема адсорбата приводит к соответствию кристаллографических и рассчитанных по (7) значений  $\bar{V}$ .**

Во втором случае значения  $\bar{C}_{0i}$  находят по методу Ларионова по данным об избыточных изотермах адсорбции компонентов растворов. Найденные по обоим способам значения  $\bar{C}_{0i}$  практически совпадают, что подтверждает надежность метода Ларионова.

**При адсорбции газов на мезо- и макропористых адсорбентах** практически всегда реализуется монослойная адсорбция. В этих случаях значения  $\bar{C}_{0i}$  совпадают с емкостью монослоя  $a_{i,m}$ , которая находится из экспериментальных данных (см. ниже).

**При адсорбции паров на мезо- и макропористых адсорбентах** объем адсорбционной фазы величина переменная, поскольку реализуется полислойная адсорбция, и метод полного содержания не может быть, строго говоря, использован. **Однако, при относительно низких давлениях паров весьма часто принимают, что избыточные величины адсорбции совпадают с абсолютными.**

**При адсорбции из растворов на мезо- и макропористых адсорбентах** для определения  $\bar{V}$  или  $\bar{C}_{0i}$  используют метод Ларионова и, используя найденные из данных по адсорбции паров значения емкости монослоя, его часто выражают в числе слоев ( $n$ ):

$$n = \bar{C}_{0i} / a_{i,m}$$

**Как правило,  $n$  оказывается равным единице и, очень редко, двум или трем.**

Недавно к методу Ларионова добавился еще один способ определения  $\bar{V}$  или  $\bar{C}_{0i}$ . Он основан на использовании решеточной модели Оно – Кондо, позволяющей осуществлять расчеты зависимости составов адсорбционных слоев от состава объемной фазы [10]. При этом к собственно адсорбционной фазе необходимо отнести те слои, составы которых отличаются сколько – нибудь заметно от состава объемной фазы. Как правило, оба метода дают хорошо согласующиеся результаты.

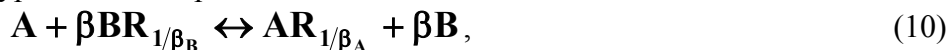
## Описание адсорбционных равновесий

Описание адсорбционных равновесий, т.е. изотерм адсорбции индивидуальных газов и паров или компонентов бинарных (в общем случае многокомпонентных) смесей (газовых, паровых, жидких) может быть проведено на основании уравнений строгой термодинамической теории адсорбции. Такая теория в рамках метода полного содержания была разработана автором настоящего обзора в виде стехиометрической теории адсорбции (СТА), подробно описанной в работах [3,4,15,16].

В СТА в развитие идей Ленгмюра в качестве компонентов **адсорбционного раствора, являющегося фазой ограниченной емкости по отношению к компонентам системы**, выбираются комплексы молекул адсорбатов (**A, B...**) с адсорбционными центрами (**R**) адсорбента ( $AR_{1/\beta_A}, BR_{1/\beta_B} \dots$ ) и свободные адсорбционные центры адсорбента (**R**), вся масса которого разбита на определенное число «молей» ( $n_R$ ) и с каждым молекул соотносится определенная площадка или объем микропор ( $s_R$ ) соответственно. Адсорбаты с эффективными (учитывающими число слоев в адсорбционной фазе в случае макропористых адсорбентов) парциальными молекулными площадками или объемами (при адсорбции в микропорах) могут занимать некоторую часть поверхности или объема адсорбционной фазы ( $s_{AR}, s_{BR} \dots$ ) с образованием соответствующих комплексов по одновременно протекающим квазихимическим реакциям присоединения:



и конкурентной адсорбции:



$$\text{Причем: } \beta_i = \frac{s_R}{s_{iR}}, \quad \beta = \frac{\beta_B}{\beta_A} = \frac{s_{AR}}{s_{BR}}. \quad (11)$$

При этом энергия связи в адсорбционных комплексах может изменяться в широких пределах: от энергий, соответствующих процессам хемосорбции, до весьма малых энергий дисперсионных взаимодействий, а адсорбция может быть как локализованной, так и нелокализованной. В последнем случае стехиометрия комплекса определяется среднестатистической поверхностью (или объемом), приходящейся на моль данного компонента адсорбционной фазы.

Величина  $s_R$  выбирается произвольно, но она сохраняется неизменной для данного адсорбента, независимо от природы адсорбатов и соответствующих значений  $s_{iR}$ . Это важное условие теории позволяет при рассмотрении адсорбции любых адсорбтивов или их смесей иметь дело с однозначно термодинамически определенным адсорбентом, что существенно упрощает взаимные пересчеты адсорбционных равновесий. В отличие от других, часто встречающихся вариантов выбора компонентов адсорбционного раствора, в СТА адсорбент является компонентом адсорбционной фазы, причем в силу этого последняя всегда насыщена суммой компонентов

$$\sum_i s_{iR} \bar{n}_{iR} + s_R \bar{n}_R = \bar{V}, \quad (12)$$

где  $\bar{V}$  — поверхность или объем,  $n_{iR}, n_R$  — числа молекул компонентов адсорбционной фазы, соответственно.

Равновесие адсорбции описывается уравнениями типа закона действующих масс, отличающихся от классического варианта последних лишь тем, что  $\beta_i, \beta$  зависят в общем случае от температуры.

Так, при однокомпонентной адсорбции

$$\bar{K}_i = \frac{\bar{z}_{iR} \bar{\gamma}_{iR}}{\bar{z}_i \bar{\gamma}_i (\bar{z}_R \bar{\gamma}_R)^{1/\beta_i}} = K_i \frac{\bar{\gamma}_{iR}}{\bar{\gamma}_R^{-1/\beta_i}} \quad (13)$$

При адсорбции из двухкомпонентных объемных фаз записываются два уравнения (13) для компонентов **A** и **B**, а кроме того условие равновесия процесса конкурентной адсорбции:

$$\bar{K} = \frac{\bar{z}_{AR} \bar{\gamma}_{AR} (\bar{z}_B \bar{\gamma}_B)^\beta}{\bar{z}_A \bar{\gamma}_A (\bar{z}_{BR} \bar{\gamma}_{BR})^\beta} = K \frac{\bar{\gamma}_{AR}}{\bar{\gamma}_{BR}^\beta} \quad (14)$$

При многокомпонентной адсорбции добавляются соответствующие уравнения (13) и (14).

Здесь и далее  $\bar{K}_i(T)$ ,  $\bar{K}(T)$ ,  $K_i(T, \bar{z}_{iR})$ ,  $K(T, \bar{z}_{AR}, \bar{z}_{BR})$  — термодинамические константы и коэффициенты равновесия процессов (8,9) и (10), соответственно,  $\bar{z}_i, \bar{z}_{iR}, \bar{z}_R$  — безразмерные концентрации ( $\bar{z}_i = p_i/p_{is}$ ,  $\bar{z}_{iR} = \bar{c}_{iR}/\bar{c}_{iR}^0$ ,  $\bar{z}_R = \bar{c}_R/\bar{c}_R^0$ ),  $\bar{\gamma}_i, \bar{\gamma}_R, \bar{\gamma}_{iR}$  — соответствующие коэффициенты активности.

Очевидно, что численные значения  $\bar{K}_i, \bar{K}, K_i, K$  и соответствующих изменений термодинамических функций, характеризующих процессы (8-10), зависят от способа выбора значений  $\bar{c}_R, \beta_i, \beta$  и стандартных состояний компонентов в каждой из фаз. **Неизменность такого выбора всех перечисленных величин обеспечивает термодинамическую согласованность данных по одно- и многокомпонентной адсорбции различных адсорбтивов на данном адсорбенте [3].**

Однако, необходимость рассчитывать при этом концентрационные зависимости коэффициентов активности, а также определять емкость адсорбционной фазы в рамках метода полного содержания привели к тому, что многие исследователи пытались найти уравнения, позволяющие описывать изотермы адсорбции для возможно более разнообразных типов адсорбционных равновесий. Предлагаемые при этом модели не всегда были термодинамически корректными, но позволяли выводить уравнения хорошо описывающие изотермы адсорбции в определенных системах и (или) получать важные характеристики соответствующих адсорбционных систем. Очевидно, что наличие уравнений, описывающих экспериментальные данные по равновесию адсорбции, существенно сокращает объем экспериментальных исследований и позволяет получать важные характеристики адсорбционных систем. В этой связи рассмотрим кратко наиболее важные и широко применяющиеся уравнения, полученные как в рамках метода полного содержания, так и метода избытков Гиббса.

### Адсорбция газов и паров на макропористых адсорбентах.

Как уже упоминалось выше, простейшим и, одновременно, важнейшим классическим уравнением равновесия адсорбции газа является уравнение Ленгмюра, полученное в рамках метода полного содержания для монослойной идеальной адсорбции.

В рамках модели Ленгмюра [8] адсорбция рассматривается как присоединение каждой молекулы адсорбата (А) к одному адсорбционному центру (R) адсорбента с образованием адсорбционного комплекса (AR), т. е. как квазихимическая реакция, равновесие которой может быть записано в виде

$$K = \frac{\bar{c}_{AR}}{P_A (\bar{c}_{AR} - \bar{c}_{AR}^0)} \text{ или } \bar{c}_{AR} = \frac{K \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K P_A} \quad (15)$$

Несмотря на то, что положения модели Ленгмюра выполняются крайне редко, уравнения (15) в рамках принятой модели являются термодинамически строгими и их широко используют как критериальные: **любые, термодинамически корректные уравнения равновесия адсорбции газов или паров при соответствующих допущениях должны сводиться к уравнению Ленгмюра и, в частности, к уравнению Генри при  $P_i \rightarrow 0$ :**

$$\bar{c}_{AR} = K \bar{c}_{AR}^0 P_A \quad (16),$$

Повторив приведенный выше вывод для случая адсорбции смеси газов (А,В), легко получить уравнения Ленгмюра для этого случая, известные как уравнения Макгэма-Бентона :

$$K = \frac{K_B}{K_A} = \frac{\bar{c}_{AR} P_B}{\bar{c}_{BR} P_A} \text{ или } \bar{c}_{AR} = \frac{K_A \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (17)$$

Хотя в реальных системах поверхность адсорбента покрывается плотным слоем молекул адсорбатов и, как следствие этого,  $\bar{c}_{AR}^0 \neq \bar{c}_{BR}^0$  и зависит от температуры, уравнения (17) достаточно широко используются, как приближенные, если не требуется строгого описания равновесных соотношений (например, при получении уравнений гетерогенной химической кинетики).

Как уже отмечалось, уравнений удовлетворительно описывающих изотермы адсорбции газов на гладких поверхностях в реальных системах практически нет.

Для описания изотерм полимолекулярной адсорбции паров предложено несколько уравнений, из которых наиболее широко используются лишь два.

Уравнение, предложенное Брунауером, Эмметом и Теллером, широко известно как уравнение БЭТ [17], для небольших давлений, когда избыточная ( $\Gamma$ ) и абсолютная ( $\bar{c}$  или  $\bar{c}_{iR}$ ) адсорбции практически совпадают, имеет вид

$$\bar{c} = \Gamma = \frac{a_m C P / P_s}{(1 - P / P_s) [1 + (C - 1) P / P_s]} \quad (18)$$

(С- константа, характеризующая энергию адсорбции;  $a_m$  -емкость монослоя; P,  $P_s$  – равновесное давление и давление насыщенного пара).

Или в линейной форме:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} P/P_s \quad (19)$$

Очевидно, что из линейной зависимости (19) можно найти и константу  $C$  и емкость монослоя.

Уравнение БЭТ термодинамически некорректно, что признавали и его авторы [18]. Наиболее точную характеристику ему дал В.В.Серпинский: «Брунауэр, Эммет и Теллер вывели термодинамически некорректное уравнение, их величайшая заслуга состоит в том, что они убедили весь мир использовать это уравнение». Добавим к этому «за неимением лучшего».

Спустя почти 50 лет Аранович [19], используя модель и уравнение, полученное Оно и Кондо для описания равновесия жидкий раствор – пар, вывел **термодинамически корректное уравнение для описания изотерм полимолекулярной адсорбции для систем, в которых энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент много больше энергии адсорбат – адсорбат** (приведем его без вывода):

$$\Gamma = \bar{c} = \frac{a_m^* C^* P/P_s}{(1 + C^* P/P_s)(1 - P/P_s)^{1/2}} \quad (20)$$

И в линейной форме:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)^{1/2}} = \frac{1}{a_m^* C^*} + \frac{1}{a_m^*} P/P_s \quad (21)$$

Оба уравнения описывают экспериментальные изотермы в ограниченном интервале изменения относительных давлений ( $P/P_s$ ) и используются, в основном, для определения емкости монослоя.

Уравнение (18) описывает экспериментальные данные в узком интервале  $P/P_s$ , равном 0.03 -0.3 и, часто, даже меньшем, что снижает надежность определения  $a_m$ . В случае использования (20) интервал значительно шире: 0.03 – 0.7, что, конечно, повышает надежность определения  $a_m$ . При этом наиболее надежные и совпадающие результаты получаются для систем с константами  $C$ (БЭТ) порядка 50 и больше.

**Несмотря на термодинамическую корректность и определенные преимущества уравнение Арановича заменяет уравнение БЭТ медленнее, чем следовало бы.**

На рис. 1-2 приведены в качестве примера изотермы полимолекулярной адсорбции  $CCl_4$  и бензола, а также результаты их описания уравнениями (19) и (21), а в таблице 1 приведены параметры этих уравнений и интервалы относительных давлений, в которых уравнения описывают экспериментальные данные [20], для разнообразных систем:

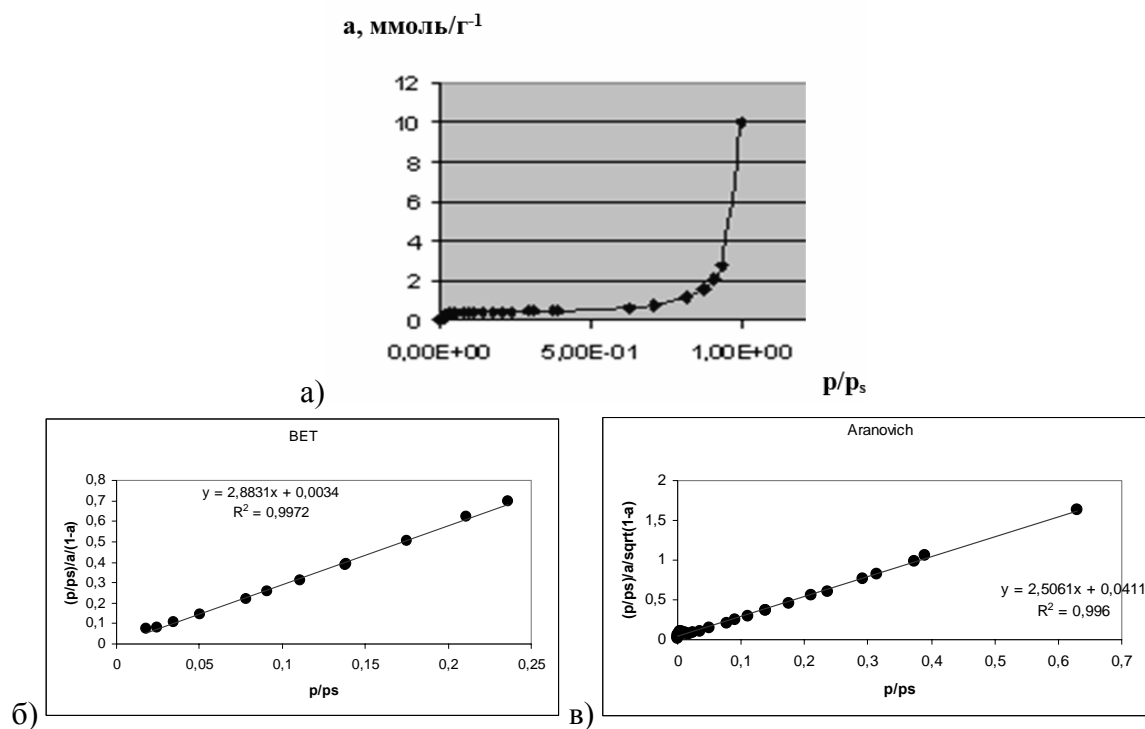


Рис. 1. Изотерма  $\text{CCl}_4$  на графитированной саже (а) и ее описание уравнениями (19) (б) и (21) (в)

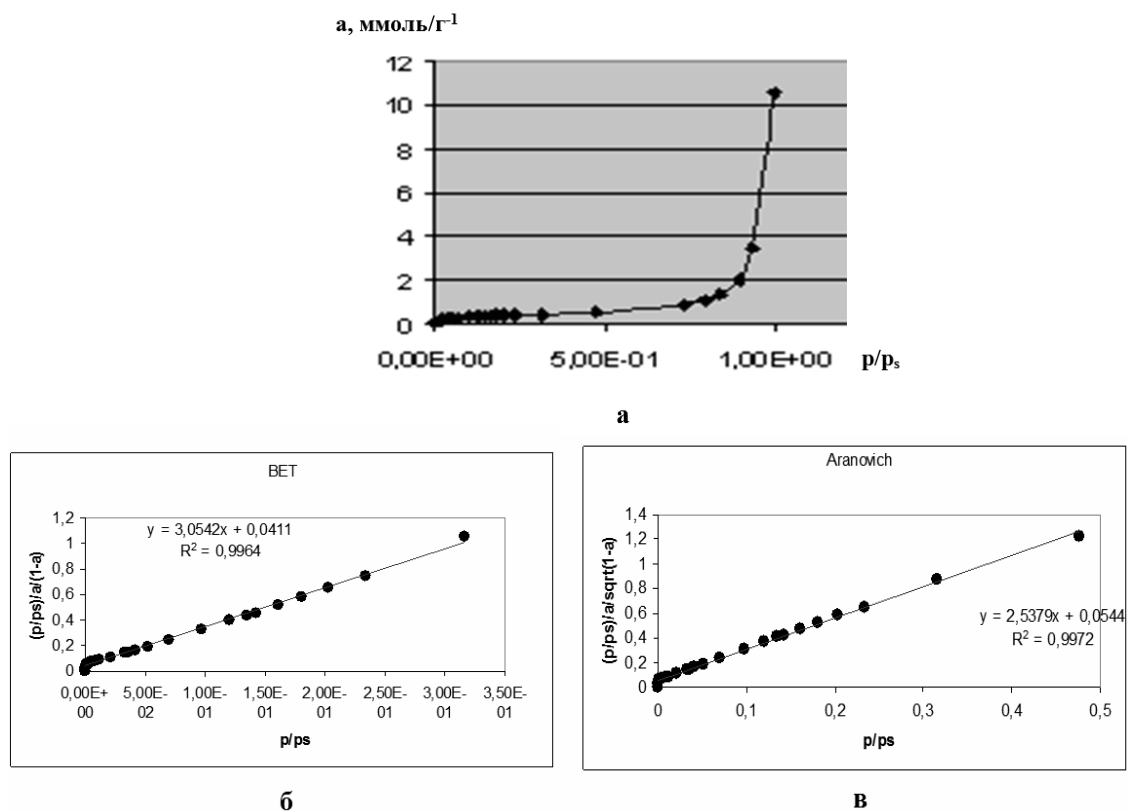


Рис. 2. Изотерма бензола на графитированной саже (а) и ее описание уравнениями (19) (б) и (21) (в)

Таблица 1. Константы уравнений (18-21) и интервалы описания [(p/ps)<sub>1</sub>-(p/ps)<sub>2</sub>] экспериментальных данных для различных адсорбционных систем на макропористых адсорбентах при различных температурах (К).

№	Система	18, 19				20, 21			
		a <sub>m</sub>	C	(p/ps) <sub>1</sub>	(p/ps) <sub>2</sub>	a <sub>m</sub> *	C*	(p/ps) <sub>1</sub>	(p/ps) <sub>2</sub>
1	Ц-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -СК-293	0,48	2,03	0,050	0,30	1,96	0,50	0,050	0,25
2	CCl <sub>4</sub> -Mg(OH) <sub>2</sub> ,500К-298	1,07	2,20	0,148	0,50	3,72	0,67	0,200	0,78
3	N <sub>2</sub> -целлюлоза-77.3	0,18	3,00	0,072	0,29	0,52	2,85	0,072	0,29
4	Ц-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -кварц-273	1,51	3,04	0,015	0,50	3,24	1,45	0,038	0,60
5	CCl <sub>4</sub> - кремнезем-293	2,89	3,20	0,040	0,48	9,51	0,94	0,040	0,85
6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -кремнезем,1273К-293	4,28	3,71	0,050	0,40	10,7	1,36	0,050	0,40
7	H-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -ISH,298К-273	1,69	3,74	0,100	0,60	7,94	0,64	0,150	0,81
8	CF <sub>4</sub> -полипропилен-145	9,46	3,82	0,101	0,40	24,9	1,33	0,101	0,67
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-сажа-303	0,61	10,1	0,230	0,42	0,85	9,01	0,230	0,65
10	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -силикагель-298	2,09	20,8	0,122	0,29	3,19	9,29	0,025	0,29
11	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> -кремнезем-L-240	1,03	20,9	0,020	0,53	1,87	6,66	0,076	0,83
12	N <sub>2</sub> -полиэтилен-78	10,1	21,0	0,025	0,26	12,6	15,5	0,009	0,26
13	Ag-полипропилен-77.5	22,5	22,3	0,033	0,47	34,9	8,93	0,075	0,47
14	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -MCA1-298-	0,08	22,7	0,060	0,41	0,09	22,4	0,252	0,89
15	O <sub>2</sub> -сажа-Sterleng-FT-77.5	3,17	23,2	0,470	0,49	4,74	10,6	0,234	0,70
16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -силикагель-293	0,81	23,5	0,108	0,48	1,41	6,65	0,108	0,73
17	N <sub>2</sub> -ПВХ-85	0,06	24,2	0,029	0,28	0,07	17,3	0,118	0,28
18	CCl <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -296.5	0,77	24,9	0,025	0,30	1,01	14,9	0,036	0,30
19	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -силикагель,573К-291	0,92	25,9	0,100	0,57	1,53	8,59	0,050	0,57
20	Kr-Ag-78	13,6	30,7	0,100	0,40	18,4	16,5	0,150	0,70
21	CHCl <sub>3</sub> F-стекло-195	3,08	30,9	0,100	0,60	5,21	9,04	0,050	0,60
22	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -кварц-293	1,63	32,6	0,124	0,45	2,34	15,5	0,171	0,69
23	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl-кремнезем-273	0,22	32,7	0,280	0,31	0,39	8,54	0,040	0,60
24	O <sub>2</sub> -рутил-90.4	0,15	44,5	0,014	0,13	0,16	38,1	0,021	0,13
25	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -сажа-303	0,32	75,3	0,030	0,32	0,39	46,7	0,002	0,48
26	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -кварц-293	2,70	75,5	0,250	0,29	4,40	13,2	0,050	0,80
27	Ag-силикагель-77.2	9,29	77,0	0,070	0,38	11,3	52,1	0,11	0,74
28	N <sub>2</sub> -силохром C120-77	21,1	118	0,038	0,24	24,7	67,0	0,038	0,24
29	N <sub>2</sub> -кремнезем-78	9,59	347	0,040	0,45	12,1	166	0,050	0,75
30	CCl <sub>4</sub> -сажа-318	0,34	662	0,030	0,25	0,39	62,6	0,080	0,69

### Адсорбция газов и паров на микропористых адсорбентах

При описании изотерм адсорбции газов на микропористых адсорбентах уравнения Ленгмюра и Макгэма-Бентона выполняются крайне редко и практически используются только для приближенного анализа при кинетических исследованиях. Более широкое применение находят уравнения, которые можно получить из термодинамически строгих уравнений СТА при различных допущениях о концентрационной зависимости коэффициентов активности. При адсорбции газов ( $P_{ст.}=1$ ):

Для модели регулярного адсорбционного раствора:

$$\ln \bar{\gamma}_{iR} = \alpha \left( \frac{\bar{C}_{iR}}{\bar{C}_{iR}^0} \right)^2, \quad \ln \bar{\gamma}_R = \alpha \left( 1 - \frac{\bar{C}_{iR}}{\bar{C}_{iR}^0} \right)^2 \quad (22)$$

( $\alpha$  - константа) и уравнение (13) сводится к виду ( $\gamma_i = 1$ ) [21]:

$$\ln P = -\ln K + \ln \frac{i}{1-i} - 2\theta, \quad i = \frac{\bar{C}_{iR}}{\bar{C}_{iR}^0} \quad (23)$$

При адсорбции на микропористых адсорбентах концентрационные зависимости коэффициентов активности адсорбатов могут быть представлены для большой группы веществ в виде:

$$\bar{\gamma}_{iR} = \bar{C}_{iR}^{-g_i-1}, \quad \bar{\gamma}_R = \bar{C}_R^{-g_R-1} \quad (24)$$

причем  $g_i, g_R$  (осмотические коэффициенты) сохраняют постоянные значения в широком интервале изменения  $\bar{C}_{iR} > \bar{C}_{iR}^0$ , а при  $\bar{C}_{iR} \rightarrow \bar{C}_{iR}^0, g_i \rightarrow 1$  (при  $\bar{C}_{iR} \rightarrow 0, g_R \rightarrow 1$ ). Поскольку  $g_R = \beta g_i$ , то при подстановке (24) в (13) (при  $\gamma_i = 1$ ) могут быть получены соотношения, аналогичные по форме уравнениям Кисарова-Коена [22] и осмотической теории адсорбции [21, 23]:

$$g \ln P = -g \ln K + \ln \frac{i}{1-i} \quad (25),$$

которые удовлетворительно описывают изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах. В случае адсорбции паров уравнения (23) и (25) несколько видоизменяются: к левым и правым частям уравнений добавляются  $-\ln P_s$  и, одновременно, вводится коэффициент  $k < 1$ , поскольку  $\theta$  при давлении насыщенного пара не равно единице [3]:

$$\ln(P/P_s) = -\ln(K/P_s) + \ln \frac{i}{1-ki} - 2\theta \quad (23a)$$

$$g \ln(P/P_s) = -g \ln(K/P_s) + \ln \frac{i}{1-ki} \quad (25a)$$

Результаты описания экспериментальных изотерм уравнениями (23a) и (25a) в сопоставлении с другими уравнениями представлены в таблицах 4-8.

**Рассмотренные выше уравнения в рамках соответствующих моделей являются термодинамически строгими. Однако, наиболее широко при анализе адсорбции паров на микропористых адсорбентах используются уравнения ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР (ТОЗМ), развитой академиком М.М. Дубининым и его учениками [11].**

Представление о микропорах как об областях пространства в твердом теле, соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, позволяет утверждать, что при любой природе адсорбционных взаимодействий (под действием дисперсионных, электростатических или других сил), обуславливающих физическую адсорбцию, во всем пространстве микропор проявляется адсорбционное поле, создаваемое твердым телом. Ограниченность адсорбционного пространства микропор обуславливает тот факт, что адсорбция в микропорах характеризуется объемным заполнением адсорбционного пространства. Поэтому основным геометрическим параметром, характеризующим микропористый адсорбент, становится объем микропор, а не их «поверхность».



Концепция объемного заполнения микропор приводит к четкому понятию величины предельной (максимальной) адсорбции  $a_0$ , отвечающему заполнению всего адсорбционного пространства микропор адсорбированными молекулами. Величина  $a_0$ , естественно, зависит от температуры, и эта зависимость определяется термическим коэффициентом предельной адсорбции  $\alpha$ , который практически постоянен в широком интервале температур. Если предельная величина адсорбции  $a_0^0$  экспериментально определена для некоторой температуры  $T_0$ , то предельные величины адсорбции  $a_0$  для других температур  $T$  могут быть рассчитаны:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (26)$$

Для вычисления  $a_0$  по уравнению (26) необходимо знать термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$ . Николаев и Дубинин предложили [24] эмпирическое уравнение:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{a_0^0}{a_0^*}\right)}{(T_{кр} - T_{кп})} = \frac{\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_{кр}^*}\right)}{(T_{кр} - T_{кп})} \quad (27)$$

Рахмуковым и Серпинским было проведено экспериментальное исследование зависимости предельных величин адсорбции  $a_0$  от температуры для системы *n*-пентан-цеолит NaX [25]. Авторы показали, что экспериментальный термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$  практически совпадает с вычисленным по формуле (27). В дальнейшем оказалось возможным в расчетах взамен величины адсорбции  $a$  пользоваться безразмерным параметром  $\theta$ , выражающим в данном

случае степень заполнения микропор. По определению  $\theta = \frac{a}{a_0}$ .

В основе теории объемного заполнения пор лежат термодинамические закономерности, и поэтому при описании адсорбционного равновесия используются такие термодинамические функции как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Для расчета изменений этих функций в качестве стандартного состояния при рассматриваемой температуре принимается объемная жидкая фаза, находящаяся в равновесии с ее насыщенным паром при давлении  $p_s$  или летучести  $f_s$ .

Основной термодинамической функцией является дифференциальная максимальная мольная работа адсорбции  $A$ , равная со знаком минус изменению энергии адсорбции Гиббса  $\Delta G$ :

$$A = -\Delta G = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right) = RT \ln\left(\frac{f_s}{f}\right) \quad (28)$$

где  $p$  – равновесное давление, а  $f$  – летучесть пара при температуре  $T$ .

Введение в формулу летучести вместо давления позволяет учесть неидеальность газовой фазы.

Принимая температурную инвариантность уравнения (28) и используя известное в математической статистике распределение Вейбула, Дубинин и Астахов получили термическое уравнение адсорбции в аналитической форме [26]:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E_0}\right)^n\right] \quad (29)$$

или в линейной форме:

$$\ln a = \ln a_0 - \left( \frac{1}{E_0^n} \right) A^n = \ln a_0 - \left( \frac{RT}{E_0} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P} \quad (30),$$

причем отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\ln a_0$ , а угловой коэффициент прямой равен  $(RT/E_0)^n$ . Если показатель степени известен (2 для активных углей и 3 для цеолитов), то из графика легко определяются предельная величина адсорбции  $a_0$  и характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  на основании одной экспериментальной изотермы адсорбции. Отклонения от линейной зависимости в области малых величин адсорбции связано с тем, что уравнение (30) не выполняется при  $a/a_0 < 0.1$ , а отклонения в области больших величин адсорбции проявляются в случае активных микропористых углей с заметно развитой поверхностью мезопор за счет дополнительной адсорбции на этой поверхности при относительных давлениях близких к единице.

**Уравнение (30) является эмпирическим**, поскольку основано на допущении о возможности использования распределения Вейбула для описания распределения заполнения микропор  $\theta$  по дифференциальной мольной работе адсорбции  $A$ . Более того оно термодинамически некорректно, так как при  $P$ , стремящемся к нулю, не дает уравнения Генри.

Однако, в отличие от уравнения БЭТ, основное уравнение ТОЗМ количественно описывает изотермы адсорбции паров на микропористых углях (в интервале  $0.15 < \theta < 1$ ) и цеолитах (в интервале  $0.4 < \theta < 1$ ) (см. таблицы 4-8).

**Кроме того, в рамках ТОЗМ дополнительно показано, что:**

**В случае микропористых активных углей можно рассчитывать:**

Изотермы адсорбции большого числа адсорбтивов на данном адсорбенте по изотерме адсорбции одного (стандартного, как правило бензола) адсорбтива, поскольку

$$E_{0i} / E_{0j} = I_{ij} \quad (31),$$

а коэффициенты подобия  $I_{ij}$  с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношению

$$I_{ij} = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} \quad (31a),$$

где  $\Pi_i, \Pi_j$  – паракоры соответствующих адсорбтивов.

При этом значения  $a_0$  с хорошей точностью находятся по соотношению:

$$a_0 = \frac{W_0}{V_0} \quad (32)$$

Поскольку отношения плотностей адсорбатов и адсорбтивов для больших групп веществ практически одинаковы и в (32) можно использовать табличные значения мольных объемов жидких адсорбтивов ( $V_0$ ). При этом значения объема микропор ( $W_0$ ) **находятся с ошибкой, зависящей от соотношения мольных объемов адсорбата и адсорбтива, но для последующих расчетов в рамках метода полного содержания эта ошибка не имеет значения, поскольку важен лишь факт постоянства  $W_0$ .**

Кроме того, на основании сравнения значений  $E_0$  с шириной микропор ( $I$ ), оцененной по данным углового рассеяния электронов, было установлено эмпирическое соотношение:

$$I = \frac{B}{E_{0, \text{бензол}}} = \frac{26.056 - 1.53 \cdot 10^{-5} E_{0, \text{бензол}}^{3.5}}{E_{0, \text{бензол}}} \quad (33)$$

Недавно было показано [27], что в случае цеолитов коэффициенты подобия при использовании азота в качестве стандартного пара с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношению

$$I_{i, N_2} = 0,359 \cdot 10^{30} \alpha_{N_2} \frac{\bar{E}_{N_2}}{\bar{E}_i} \frac{\Pi_i}{\Pi_{N_2}} \quad (34),$$

где:  $\bar{E}_{N_2}$ ,  $\bar{E}_i$  - потенциалы ионизации молекулы азота и адсорбтива (эВ),  $\alpha_{N_2}$  - поляризуемость молекул азота, причем подобие характеристических кривых в случае адсорбции на цеолитах выполняется в существенно большем интервале изменения величин адсорбции ( $0.2 < \Theta < 0.9$ ), чем уравнение (30).

Важно отметить, что экстраполяция линейной зависимости

$$\ln P_s = A - B/T \quad (35)$$

в закритическую область температур ( $T > T_{\text{кр.}}$  на 100-150 градусов) позволяет использовать уравнения Дубинина-Астахова для описания адсорбции газов на микропористых адсорбентах, используя в (30) вместо  $P_s$  значения  $P(T)$ , найденные по (35) [28,29].

Отметим в заключение, что в случае невыполнения постулата о температурной инвариантности характеристических кривых температурная зависимость адсорбции на микропористых углях и цеолитах может быть рассчитана на основании установленной экспериментально в работах А.А. Фомкина и соотр.[13,30] «линейности изостер адсорбции», выполняющейся в широких интервалах температур и, в том числе, при переходе через критические температуры адсорбтивов. Соответствующие линейные зависимости для любой постоянной величины адсорбции могут быть представлены в виде:

$$\ln P = \bar{A} - \frac{\bar{B}}{T} \quad (36),$$

где  $\bar{A}$  и  $\bar{B}$  – константы, для определения которых необходимы экспериментальные данные как минимум при двух температурах.

Как уже отмечалось, уравнения модели Оно-Кондо-Арановича термодинамически корректны и адсорбция индивидуальных паров на микропористых активных углях соответствует предположениям модели, поскольку поверхность микропор можно считать однородной, а размеры вакансий – второго компонента модели всегда можно выбирать равными размерам молекул адсорбата. В случае цеолитов неоднородность адсорбционных центров в полостях цеолитов будет проявляться только при адсорбции небольших молекул ( $N_2$ , Ar, Xe,  $CH_4$ ), однако, для адсорбатов с молекулами больших размеров (этан и т. д.) эта неоднородность уже не должна заметно проявляться [31]. В соответствии с этим уравнения модели, которые для двухслойной адсорбции сводятся (все виды взаимодействий для вакансий равны нулю:  $\epsilon_{0j}, \epsilon_{ij}, \epsilon_{ij}, \epsilon_{jj} = 0$ ) к виду [32]:

$$\ln \frac{N_1(n)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(n)]} + L(n) \frac{\epsilon_{01}}{kT} + \frac{\epsilon_{11}}{kT} [z_r N_1(n) + z_b N_1(n+1) - z_0 N_1(\infty)] = 0 \quad (37)$$

$$\bar{c}_{1R} = \Gamma_1 = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (38)$$

$$N_1(\infty) = \frac{\rho_n}{\rho_{ж}} \frac{P}{P_s} \quad (39)$$

с хорошей точностью описывают изотермы адсорбции паров на активных углях и цеолитах.

В уравнениях (37-39):  $\Gamma_1$ -избыточная адсорбция 1-го компонента (моль.кг.<sup>-1</sup>);  $a_{i,m}$ - емкость монослоя;  $N_1(\infty)=X_1$ ,  $N_1(n)$  - мольные доли первого компонента в равновесном растворе и в соответствующем адсорбционном слое;  $\bar{\epsilon}_{ij}$ ,  $\bar{\epsilon}_{ij}$ ,  $\bar{\epsilon}_{0i}$  – энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат в объемном и адсорбированном растворах и адсорбат-адсорбент;  $g$ - навеска адсорбента (кг.);  $L(n)$ - коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре. Поскольку энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как  $n^3$ ,  $L(n)=1.12$  для двухслойной модели,  $z_0$  - общее координационное число, равное 12,  $z_r = 6$  и  $z_b = 3$  координационные числа, характеризующие взаимодействия молекулы в адсорбционном слое и с молекулами в соседних слоях .

Отметим, что уравнение (39) определяет ( $\rho_i$ - плотности пара и жидкого адсорбтива) мольную долю адсорбтива в объемной фазе, которая рассматривается как бинарный раствор вакансий и адсорбтива.

Примеры описания экспериментальных изотерм уравнениями (37-39) в сопоставлении с другими уравнениями представлены в таблицах 4-8.

Отметим, однако, что уравнения (37-39), выгодно отличаются от уравнений (23а-35а), поскольку не только являются более общими с термодинамической точки зрения, но и существенно более информативны, т. к. наряду с количественным описанием изотерм адсорбции позволяют получать важную информацию об адсорбционной системе: **предельную емкость, теплоту адсорбции ( $\bar{\epsilon}_{0i}$ ) и, следовательно, температурную зависимость адсорбции (см. таблицы 2 и 3), энергию взаимодействия адсорбат- адсорбат, а также при наличии экспериментальных теплот адсорбции оценку распределения щелевидных пор углеродных адсорбентов по их ширинам (I). Действительно, т. к. энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как  $n^3$ ,  $L(n)$ - коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре, равен 2 для однослойной модели, 1.12 для двухслойной модели и т. д. Сравнивая произведение  $\{L(n), \bar{\epsilon}_{0i}\}$  с теплотой адсорбции на графитированной саже, можно оценить число слоев адсорбата в поре.**

Соответствующие примеры для однороднопористых активных углей в сравнении с параметрами, определенными по ТОЗМ ( $\bar{c}_{iR}^0 = a_0$ ), из теплот испарения жидких адсорбтивов ( $\bar{\epsilon}_{ii}$ ) и теплот адсорбции на саже ( $\bar{\epsilon}_{0i}$ ), приведены в таблице 2 [33].

Из таблицы видно, что во всех случаях реализуется двухслойная модель, согласующаяся с шириной щели по ТОЗМ, причем с увеличением степени сжатия слоев (уменьшением ширины щели) теплота адсорбции ( $\bar{\epsilon}_{01}$ ) возрастает. Различие значений энергий взаимодействия адсорбат – адсорбат для объемных и

адсорбированных растворов косвенно указывает на различие структурных характеристик соответствующих фаз.

Таблица 2. Сравнение параметров уравнений (37,38), рассчитанных для однослойной (П-1L,  $l \approx 0.5$  нм.) и двухслойной (П-2L,  $l \approx 1.0$  нм.) моделей, с найденными по ТОЗМ для адсорбции азота при  $T=77$  К на активных углях (АУ-1 – АУ-4) и из теплот адсорбции на саже и теплот испарения (П\*).

АУ	Параметры	П*	П-1L	П-2L	АУ	Параметры	П*	П-1L	П-2L
1	$\bar{C}_{iR}^0$	7.55	7.9	7.7	3	$\bar{C}_{iR}^0$	12.5	12.9	13.1
	$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-2.7	-1.6		$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-2.0	-1.4
	$\bar{\epsilon}_{01} / kT$	-19.0	-12.4	-21.4		$\bar{\epsilon}_{01} / kT$	-19.0	-10.6	-19.2
	<b>I</b>	0.86	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$		<b>I</b>	1.0	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$
2	$\bar{C}_{iR}^0$	8.9	9.2	9.1	4	$\bar{C}_{iR}^0$	15.2	16.0	16.0
	$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-2.8	-1.7		$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-1.2	-1.2
	$\bar{\epsilon}_{01} / kT$	-19.0	-12.0	-22.3		$\bar{\epsilon}_{01} / kT$	-19.0	-9.0	-17.0
	<b>I</b>	0.82	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$		<b>I</b>	1.2	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$

Данные таблицы 3 показывают, что расчет температурной зависимости адсорбции также может быть проведен с удовлетворительной точностью.

Таблица 3. Сравнение параметров и средних квадратичных ошибок (**q**), полученных по данным при  $T_1$  (А) и пересчитанных к  $T_1$  (Б) по данным при  $T_2$ :  $CH_4$ -120K,  $C_3F_8$ -216K,  $C_6H_6$ -303K,  $CCl_4$ -318K [33].

Системы	Параметры				
	А,Б	$\bar{C}_{iR}^0$	$-\bar{\epsilon}_{01}/kT$	$-\bar{\epsilon}_{11}/kT$	<b>q</b> ·10 <sup>2</sup>
$CH_4$ -ПАУ-10, $T_1=150$ К	А	11.45	11.7	0.75	0.15
	Б	11.47	12.6	0.82	0.19
$C_3F_8$ -ПАУ-10, $T_1=295$ К	А	3.51	12.8	0.5	0.21
	Б	3.48	13.1	0.47	0.22
$C_6H_6$ -АУ-1, $T_1=338$ К	А	4.51	14.0	0.75	0.75
	Б	4.53	14.8	0.87	0.95
$CCl_4$ -АУ-1, $T_1=303$ К	А	3.90	15.5	0.82	0.45
	Б	3.92	15.4	0.76	0.57

Приведенные данные (см. также ниже сводные таблицы 4-8) показывают, что использование уравнений модели Оно-Кондо-Арановича для описания изотерм адсорбции паров на микропористых адсорбентах весьма информативно, поскольку параметры модели физически достоверны и являются важными характеристиками адсорбционных систем.

В приведенных ниже таблицах 4-6 в качестве типичных примеров сопоставлены ошибки при описании экспериментальных данных по адсорбции различных адсорбтивов на микропористых активных углях и цеолитах, а в таблицах 7 и 8 приведены параметры соответствующих уравнений.

Таблица 4. Экспериментальная изотерма для системы бензол-АУ, 303К [6] и относительные ошибки ее описания различными уравнениями

$p/p_s$	A	30	37.38	25a	23a
$3.05 \cdot 10^{-6}$	0.591	7.45	-	-4.84	17.1
$5.31 \cdot 10^{-6}$	0.673	3.03	19.6	-3.41	13.2
$8.00 \cdot 10^{-6}$	0.792	6.62	17.9	2.30	16.2
$1.54 \cdot 10^{-5}$	0.909	1.54	7.51	2.19	11.0
$2.16 \cdot 10^{-5}$	0.996	1.22	4.98	3.32	10.3
$2.75 \cdot 10^{-5}$	1.054	0.26	2.78	3.48	9.06
$1.35 \cdot 10^{-4}$	1.454	-7.28	-8.15	1.19	-1.05
$2.23 \cdot 10^{-4}$	1.641	-6.31	-7.00	1.36	-1.20
$2.28 \cdot 10^{-4}$	3.562	-0.81	2.87	-1.23	-0.05
$5.11 \cdot 10^{-2}$	3.832	-0.48	2.61	-0.79	0.21
$8.99 \cdot 10^{-2}$	3.985	-0.46	1.83	-0.63	0.03
0.145	4.105	-0.14	1.24	-0.38	0.04
0.182	4.151	-0.10	0.76	-0.39	-0.14
0.231	4.196	0.02	0.28	-0.39	-0.30
0.276	4.226	0.11	-0.09	-0.42	-0.45
0.335	4.265	0.44	-0.31	-0.32	-0.42
0.432	4.323	1.15	-0.36	-0.05	-0.17
0.501	4.343	1.32	-0.67	-0.11	-0.32
0.704	4.420	2.60	-0.51	0.36	0.17
0.784	4.445	3.07	-0.41	0.53	0.36
0.865	4.471	3.58	-0.23	0.74	0.60
0.914	4.462	3.37	-0.65	0.47	0.23

Таблица 5. Экспериментальная изотерма для системы бензол-NaX, 493К и относительные ошибки ее описания различными уравнениями [32]

$p/p_s$	A	30	23a	25a	37.38
$6.1 \cdot 10^{-5}$	0.12	76.9	17.7	-34.3	33.1
$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.18	49.9	2.36	-17.7	13.1
$1.8 \cdot 10^{-4}$	0.24	40.4	4.92	-4.76	12.3
$2.7 \cdot 10^{-4}$	0.32	25.9	1.88	2.45	6.20
$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.32	9.51	-2.5	-1.88	-8.89
$8.6 \cdot 10^{-4}$	0.69	3.27	-0.48	6.46	-0.68
$8.9 \cdot 10^{-4}$	0.74	6.93	3.68	6.92	3.44
$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.87	5.34	3.54	4.65	3.17
$1.9 \cdot 10^{-3}$	1.10	0.78	-0.45	0.01	-0.67
$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.10	-0.52	-1.78	-0.34	-1.99
$2.2 \cdot 10^{-3}$	1.14	-0.39	-1.75	-0.77	-1.91
$2.4 \cdot 10^{-3}$	1.20	0.50	-0.99	-1.09	-1.11
$2.6 \cdot 10^{-3}$	1.26	1.36	-0.31	-1.27	-0.38
$3.3 \cdot 10^{-3}$	1.39	2.43	0.21	-1.30	0.22
$3.4 \cdot 10^{-3}$	1.40	2.63	0.38	-1.23	0.39
$3.8 \cdot 10^{-3}$	1.47	2.64	-0.02	-1.02	0.00
$4.5 \cdot 10^{-3}$	1.55	2.37	-0.82	-0.55	-0.83
$6.4 \cdot 10^{-3}$	1.74	3.70	-0.59	2.07	-0.81

Таблица 6. Экспериментальная изотерма для системы циклогексан-СаУ, 413К и относительные ошибки ее описания различными уравнениями [34]

$p/p_s$	A	30	23a	25a	37.38
$6.1 \cdot 10^{-6}$	0.215	79.4	-3.30	-43.1	19.8
$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.300	67.6	-1.32	-23.0	9.35
$2.1 \cdot 10^{-5}$	0.414	52.9	-0.68	-9.44	0.51
$4.1 \cdot 10^{-5}$	0.561	36.9	-1.31	-1.31	-5.73
$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.664	32.2	1.75	2.76	-3.73
$8.1 \cdot 10^{-5}$	0.772	24.2	0.82	4.08	-5.22
$1.6 \cdot 10^{-4}$	1.01	12.8	0.13	4.54	-4.98
$2.2 \cdot 10^{-4}$	1.13	7.18	-1.40	3.50	-5.50
$3.1 \cdot 10^{-4}$	1.28	6.01	0.49	3.17	-2.47
$4.1 \cdot 10^{-4}$	1.43	5.22	1.90	2.52	-0.01
$5.6 \cdot 10^{-4}$	1.53	1.06	-0.64	0.79	-1.57
$7.6 \cdot 10^{-4}$	1.69	1.51	0.98	0.22	0.94
$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.86	-0.66	-0.31	-1.14	0.56
$1.5 \cdot 10^{-3}$	1.96	-1.61	-1.00	-1.77	0.27
$2.1 \cdot 10^{-3}$	2.10	-1.32	-0.68	-1.90	0.85
$3.2 \cdot 10^{-3}$	2.28	-0.26	0.07	-1.50	1.59
$6.7 \cdot 10^{-3}$	2.54	1.41	0.63	-0.28	1.46
$9.5 \cdot 10^{-3}$	2.63	1.63	0.16	0.07	0.45
$1.2 \cdot 10^{-2}$	2.68	1.53	-0.53	0.14	-0.69
$1.9 \cdot 10^{-2}$	2.81	3.62	0.60	1.52	-0.27

Таблица 7. Параметры уравнений для систем: пропан на нуксите при 333К-I, бензол на углях АСS-II и АУ-III при 293К и 303К, этиловый спирт на угле АУ1 при 338К-IV, азот на угле АУ4 при 77К-V, азот на угле АУ2 при 77К-VI, четыреххлористый углерод на угле АУ1 при 303К-VII, пропанол на СКТ при 303К-VIII [35]

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
30								
$a_0$	4.48	4.87	4.81	6.81	14.7	8.86	3.76	7.26
$E_0$	12839	31190	22266	9806	26422	35917	20515	15135
$l$	0.80	0.72	1.00	1.00	1.20	0.82	1.00	1.17
37.38								
$a_{01}$	4.89	4.97	4.80	7.00	16.8	9.15	3.90	7.52
$\epsilon_{11}/kT$	-0.49	-2.04	-1.00	-0.09	-2.01	-2.67	-0.76	-0.36
$\epsilon_{01}/kT$	-9.00	-21.7	-18.6	-10.6	-19.2	-25.5	-17.5	-15.3
$n$	2	1	2	2	2	2	2	2
23a								
$a_{01}$	5.17	5.62	5.08	7.03	20.5	11.1	4.03	7.85
$\alpha$	1.14	1.11	1.11	1.31	0.79	0.95	1.29	1.42
$K$	0.29	0.12	0.18	0.42	0.13	0.09	0.19	0.27
25a								
$a_{01}$	4.58	4.91	4.46	6.59	15.9	9.14	3.74	7.41
$K$	59.46	17857	774.4	40.27	22858	66171	1019	190.1
$g$	0.62	0.27	0.35	0.92	0.21	0.19	0.42	0.66

Приведенные результаты показывают, что наиболее полную информацию о характеристиках адсорбции паров на микропористых активных углях можно получить при использовании ТОЗМ и модели Оно-Кондо-Арановича. Действительно, соответствующие уравнения с достаточной точностью описывают экспериментальные изотермы в широком интервале изменения равновесных составов фаз, дают близкие значения  $a_0$  и, следовательно, объема микропор, а остальные параметры ( $E_0$ ,  $l$ ,  $n$ ,  $\epsilon_{01}/kT$ ,  $\epsilon_{11}/kT$ ) удачно дополняют друг друга, как структурные и энергетические характеристики соответствующих адсорбционных систем в рамках щелевидной модели микропор. Действительно, как видно из данных таблицы 7, наблюдается качественная корреляция значений  $E_0$  и  $\epsilon_{01}/kT$ , а значения  $l$  и  $n$  хорошо согласуются, если учесть, что “толщина” слоя адсорбата может изменяться в пределах 0.4-0.7нм.

Уравнение (25a) не имеет каких-либо преимуществ при описании экспериментальных изотерм, а его параметры существенно менее информативны по сравнению с параметрами уравнений (30 и 37,38).

Особый интерес представляет сравнение уравнений (37,38) и (23a). Они являются термодинамическими аналогами, поскольку решеточная модель Оно-Кондо построена для молекул одинакового размера и соответствует модели строго регулярного раствора, а уравнение (33a) получено из общих термодинамических уравнений стехиометрической или осмотической теорий в предположении, что концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора (с использованием уравнений Гиббса-Дюгема один из коэффициентов активности исключается) заданы соотношениями, справедливыми именно для строго регулярных растворов. Результаты расчетов показывают, что эти уравнения описывают экспериментальные изотермы практически с одинаковой точностью, но, конечно, параметры решеточной модели существенно более информативны.

Таблица 8. Параметры уравнений для систем: азот 90К-I, Хе 170К-II этилен 373К-III, изобутан 373К-IV, бензол 493К-V - NaX, циклогексан 413К - CaY-VI, аргон 90К-VII, этан 423К-VIII - NaX, бензол 323К - CaY -IX, метан 120К - NaX-X [34]

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
30										
$a_0$	9.51	6.26	2.32	1.39	2.51	2.84	11.2	1.44	4.26	7.44
$E_0$	11189	10739	20738	21928	39477	28874	6292	17320	26854	10243
25a										
$a_{01}$	9.79	6.40	2.67	1.38	1.88	3.21	11.5	1.55	4.73	7.43
K	9.46	42.9	60.1	377	1995	9.72	20.8	952	4.56	185
G	0.42	0.73	0.84	0.97	0.89	0.56	0.64	1.24	0.42	0.75
23a										
$a_{01}$	10.4	6.69	2.08	1.49	1.74	3.23	11.9	0.96	5.07	7.99
$\alpha$	1.60	1.63	1.73	1.61	1.99	1.48	1.62	1.78	1.30	1.68
K	0.13	0.24	0.28	0.26	0.20	0.20	0.22	0.35	0.16	0.19
37.38										
$a_{01}$	9.95	6.90	2.81	1.39	1.90	3.26	11.6	1.12	4.52	8.06
$\epsilon_{11}/kT$	-0.96	-0.43	-0.11	-	-0.06	-0.45	-	-0.20	-0.66	-0.48
$\epsilon_{01}/kT$	-20.6	-13.6	-5.66	-8.10	-12.8	-9.90	-	-3.80	-16.8	-13.7



Сравнительный анализ количественного описания изотерм адсорбции различных адсорбатов на цеолитах показывает, что независимо от энергий взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат уравнение (30) удовлетворительно описывает изотермы только при относительно больших значениях  $\mathbf{I}$ . Уравнение (25а) описывает более широкий интервал изменения величин адсорбции, однако не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с уравнениями (23а) и (37,38).

Таким образом, наиболее информативным является описание изотерм адсорбции паров на микропористых адсорбентах уравнениями ТОЗМ и Оно-Кондо-Арановича.

### **Адсорбция компонентов жидких растворов на макро- и микропористых адсорбентах**

**Изотермы избыточной адсорбции** компонентов объемных растворов, получаемые при экспериментальном изучении адсорбции из бинарных растворов неэлектролитов, долгое время не удавалось описывать количественно с применением различных эмпирических уравнений [7]. Несколько неожиданно хорошие результаты были получены в работах Толмачева и сотр. [36-39] при использовании уравнений, полученных авторами на основе модели Оно – Кондо – Арановича. Дело в том, что модель разработана для регулярных растворов с молекулами одинаковых размеров, а при изучении адсорбции из растворов мы практически всегда имеем дело с молекулами различных размеров.

Исключение составляет лишь адсорбция индивидуальных паров на микропористых адсорбентах, когда в качестве «второго» компонента формально используются вакансии, размеры которых всегда равны размерам молекул адсорбата (см. выше).

Соответствующие уравнения для адсорбции из растворов на макропористых адсорбентах имеют вид [37]:

$$\ln \frac{N_1(n)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(n)]} + L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{z_B(e_{12} - e_{22})}{kT} + \frac{\Delta}{kT} [z_r N_1(n) +$$

$$+ z_B N_1(n-1) + z_B N_1(n+1) - z N_1(\infty)] = 0, \Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$$

$$\Gamma_i = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (41)$$

Выражение в квадратных скобках уравнения (40) зависит от числа рассматриваемых в модели слоев ( $n$ ). Для наиболее часто реализуемой модели монослойной адсорбционной фазы совместное решение (40) и (41) приводит к уравнению:

$$\Gamma_1 = a_{1,m} \frac{N_1(\infty)[1 - N_1(\infty)][1 - \exp(AN_1(\infty) + B)]}{N_1(\infty) + [1 - N_1(\infty)]\exp(AN_1(\infty) + B)} \quad (42)$$

с параметрами:

$$A = z_B D/kT, \quad B = -[\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01} + z_B(e_{22} - e_{12})]/kT \quad (43)$$

В случае адсорбции на микропористых адсорбентах необходимо учесть различие в энергиях взаимообмена в объемном ( $\Delta$ ) и адсорбированном ( $\bar{\Delta}$ ) растворах. Для наиболее часто встречающихся случаев двухслойной адсорбции в микропорах основное уравнение имеет вид [39]:

$$\ln \frac{N_1(1)(1-N_1(\infty))}{N_1(\infty)(1-N_1(1))} - \bar{B} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(1) - 12 \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(\infty) = 0 \quad (44)$$

с параметрами:

$$\bar{D} = 2\bar{e}_{12} - \bar{e}_{11} - \bar{e}_{22} \quad \bar{\Delta} = 2\bar{\varepsilon}_{12} - \bar{\varepsilon}_{11} - \bar{\varepsilon}_{22} \quad (45)$$

$$\bar{B} = L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{(\bar{\varepsilon}_{22} - \bar{\varepsilon}_{22})Z_{\Gamma}}{kT} + \frac{(\bar{\varepsilon}_{12} - \bar{\varepsilon}_{12})Z_{\Gamma}}{kT} + \frac{(\bar{\varepsilon}_{12} - \bar{\varepsilon}_{22})Z_{B}}{kT} \quad (46)$$

**В случае адсорбции из растворов** как на микро, так и на макропористых адсорбентах для ответа на вопрос – являются ли уравнения модели лишь удачным эмпирическим приближением или их параметры физически достоверны и адекватно описывают свойства адсорбционных систем были проведены дополнительные исследования, которые показали следующее:

1). **Уравнения модели количественно описывают все типы экспериментальных изотерм** как на макро- (см., например, рис. 3 и табл. 9), так и на микропористых адсорбентах (рис. 4 и табл. 10).

2) **Энергетические параметры модели также физически достоверны в обоих случаях.**

3) Что касается важного третьего параметра уравнений – **емкости монослоя**, то обоснование его физической достоверности **может быть дано только для макропористых адсорбентов.**

Оказалось, что для сферически несимметричных молекул адсорбатов важный параметр уравнения – емкость монослоя – зависит от ориентации молекул у поверхности, которая определяется отношением энергий взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент и, поэтому, зависит от природы второго компонента раствора. Так, например, для бензола емкость монослоя при адсорбции из растворов с разными вторыми компонентами меняется почти в два раза из-за изменения ориентации молекул у поверхности. Только для сферически симметричных молекул такой зависимости не наблюдалось и соответствующие данные о емкости монослоя могли быть использованы для определения поверхности адсорбентов (см. таблицу 11).

Таблица 9. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ( $\Gamma_{1, \text{экс.}}$  моль.кг<sup>-1</sup>) на макропористых адсорбентах и относительные ошибки их расчета  $S$  (%) по уравнениям (40,41) [37]

С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> - N <sub>1</sub> (∞)	изооктан- Γ <sub>1</sub>	сажа, 303К S	этанол- N <sub>1</sub> (∞)	этилацетат- Γ <sub>1</sub>	силикагель, 338К S
0.05	0.17	5.0	0.10	0.29	4.8
0.15	0.43	3.0	0.15	0.37	0.2
0.25	0.58	0.1	0.20	0.44	-0.3
0.35	0.63	-4.5	0.25	0.50	-0.2
0.40	0.68	-2.4	0.35	0.55	-0.4
0.50	0.66	-2.1	0.45	0.56	0.2
0.60	0.60	-3.8	0.55	0.52	-0.9
0.70	0.55	5.5	0.70	0.40	1.1
0.75	0.48	4.6	0.80	0.29	1.3
0.80	0.41	6.6	0.85	0.23	5.7
0.85	0.30	0.1	0.90	0.16	5.0
0.90	0.20	-4.2	0.95	0.08	2.5

Таблица 10. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ( $\Gamma_1$ ,  $\text{эксп.}$ ,  $\text{моль.кг}^{-1}$ ) на активных углях и относительные ошибки их расчета  $S$  (%) по уравнениям (44,41) [38]

Бензол-этилацетат- АУ			Циклогексан-этанол-АУ			Толуол-гексан-АУ		
$N_1(\infty)$	$\Gamma_{1, \text{эксп.}}$	$S$	$N_1$	$\Gamma_{1, \text{эксп.}}$	$S$	$N_1(\infty)$	$\Gamma_{1, \text{эксп.}}$	$S$
0.04	0.39	6.45	0.04	0.30	11.45	0.05	0.74	6.46
0.08	0.56	-4.66	0.07	0.52	9.41	0.10	0.95	-0.95
0.18	0.81	0.37	0.15	0.65	-6.59	0.15	1.05	-2.26
0.28	0.83	0.23	0.21	0.66	-6.87	0.20	1.08	-2.11
0.38	0.78	0.05	0.29	0.53	-5.38	0.30	1.06	-0.96
0.48	0.69	-0.56	0.34	0.38	-1.79	0.40	0.97	0.17
0.59	0.60	6.67	0.54	-0.36	-7.43	0.50	0.85	1.08
0.69	0.42	-5.94	0.61	-0.64	-3.03	0.60	0.70	1.82
0.79	0.28	-7.68	0.76	-1.10	-9.87	0.70	0.54	2.41
0.90	0.14	-4.48	0.85	-1.31	-4.42	0.80	0.36	2.87
0.95	0.08	-8.44	0.92	-1.23	6.27	0.90	0.18	3.28

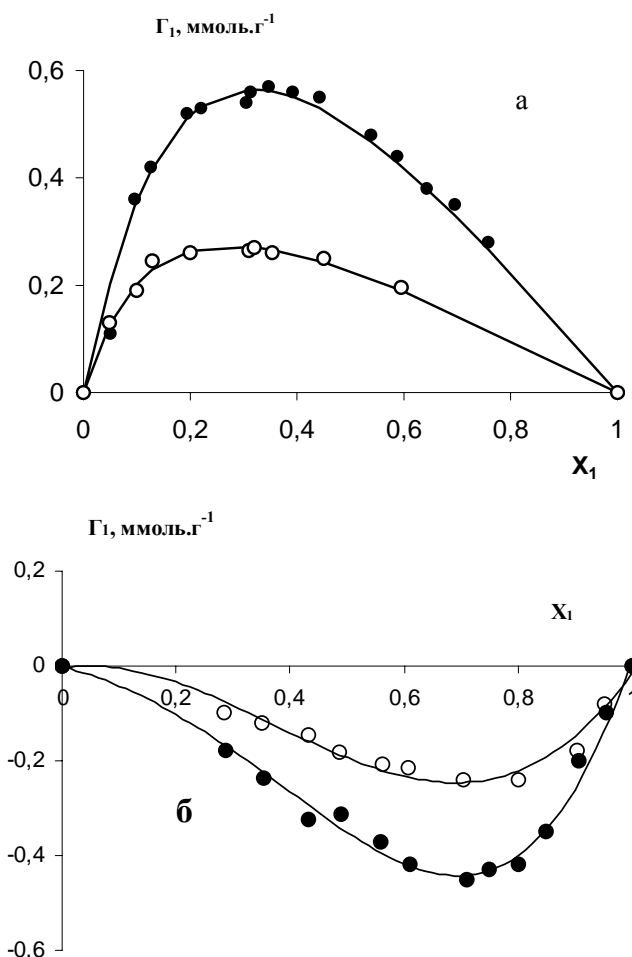


Рис. 3. Изотермы избыточной адсорбции  $\text{CCl}_4$  при 293К из растворов в изооктане (а) и бензоле (б) на силикагелях КСК с поверхностями  $130$  ( $\circ$ ) и  $360\text{м}^2\text{г}^{-1}$  ( $\bullet$ ) (точки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (40,41) [40]

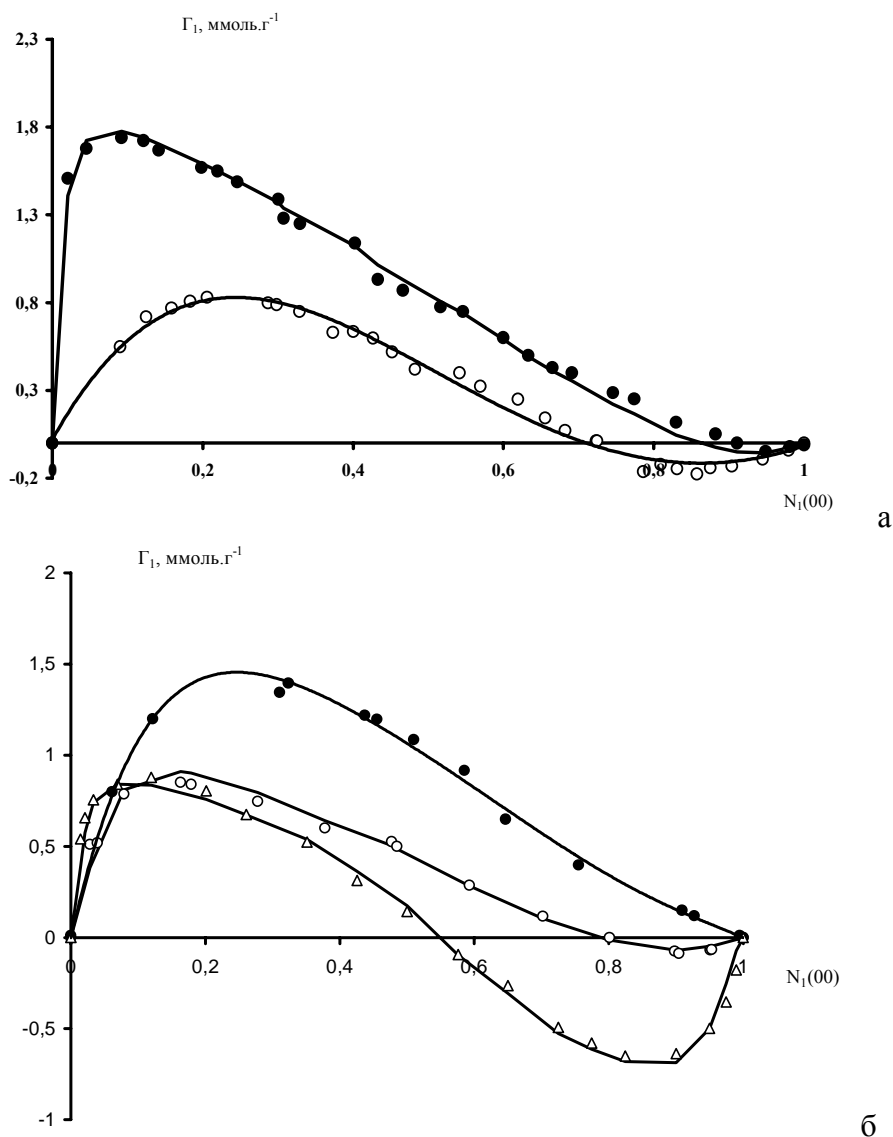


Рис. 4. Зависимости  $\Gamma_i$  от состава раствора (точки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (44,41) для адсорбции на активных углях: **а**: гексанол в гексане (●), толуол в гексане (○), **б**: этилацетат в циклогексане (●), циклогексан в этаноле (△), изопропанол в изооктане (○) [36]

Таблица 11. Зависимость  $a_{1,m}$  (моль·кг<sup>-1</sup>) от природы второго компонента раствора при адсорбции на силикагеле (I) и графитированной саже (II) [37]

Компонент 1	Адсорбент, компонент 2			
	Этилацетат	I, n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	I, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	I, n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
	0.87	0.89	1.72	1.92*
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	I, CCl <sub>4</sub>	I, изооктан	I, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	ц-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	1.35	1.73	2.63	2.93
CCl <sub>4</sub>	I, изооктан	II, изооктан	I, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	II, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	1.4	0.2	1.4	0.19

\* Адсорбция пара-1.95.

В таблице 12 приведены данные, показывающие возможность определения емкости моно слоя (адсорбционной фазы) на основании изотерм избыточной

адсорбции  $\text{CCl}_4$  из его растворов в бензоле (отрицательные изотермы) и изооктане (положительные изотермы) на двух образцах силикагеля с определенными по БЭТ поверхностями, равными  $130$  и  $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Молекулярные площадки  $\text{CCl}_4$  практически одинаковы и соответствуют площадкам, принятым для адсорбции индивидуального пара.

Таблица 12. Параметры уравнений и молекулярные площадки ( $\omega A^2$ )  $\text{CCl}_4$  для его адсорбции из растворов в изооктане и бензоле на силикагелях **КСК** (удельная поверхность  $130$  и  $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) [40]

Система	Поверхность силикагелей ( $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ )	$a_{1,m}$	$\omega$
$\text{CCl}_4$ -изооктан	130	0.62	34.8
$\text{CCl}_4$ -изооктан	360	1.63	36.7
$\text{CCl}_4$ -бензол	130	0.60	36.0
$\text{CCl}_4$ -бензол	360	1.65	36.2

Таким образом, и емкость монослоя при адсорбции на макропористых адсорбентах - физически достоверный параметр. Это объясняется, по-видимому, близостью свойств адсорбированного и объемных слоев раствора и, как следствие этого, компенсацией ошибок в расчете энтропии каждого из слоев при расчете изменения энтропии при межфазовом обмене.

Однако, в случае микропористых адсорбентов рассчитанные значения емкости монослоя и, соответственно, предельной величины адсорбции

$$c_{iR}^{-0} = \sum_{n=1}^n a_{im}$$

заметно отличаются от найденных независимо по изотермам адсорбции соответствующих паров, что является следствием заметного различия строения и свойств адсорбированных в микропорах и объемных слоев раствора. При этом четко проявляются различия модели (молекулы одинаковых размеров) и реальных систем с заметно различающимися размерами молекул компонентов.

## Заключение

В настоящем обзоре не рассмотрены весьма интересные и полезные уравнения, предложенные различными исследователями для описания адсорбционных равновесий в некоторых частных случаях. Не имея возможности обсудить их в рамках данного обзора, отметим лишь, что в нем речь идет о наиболее широко применяемых уравнениях, каковыми по мнению автора безусловно являются:

**Уравнения БЭТ и Арановича**- для описания полимолекулярной адсорбции паров на макропористых адсорбентах;

**Уравнения ТОЗМ и модели Оно-Кондо-Арановича** – для описания адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах;

**Уравнения модели Оно-Кондо-Толмачева** – для описания адсорбции компонентов жидких растворов неэлектролитов на макро- и микропористых адсорбентах.

## Список литературы

1. Дж.В. Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. Наука, Москва, 1982.
2. А.А. Лопаткин. Теоретические основы физической адсорбции. Изд-во МГУ, 1983.
3. Tolmachev A.M. Thermodynamic Theory of Stoichiometric Adsorption// *Langmuir*. 1991. № 7. P. 1400-1408.
4. Толмачев А.М. Стехиометрическая теория адсорбции// *Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия*. 1990. Т. 31. №6. С. 529-539.
5. Толмачев А.М. Априорные расчеты равновесных характеристик адсорбции многокомпонентных смесей флюидов на микропористых адсорбентах//*Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 1994. Т. 35. № 2. С. 115-133.
6. О.Г. Ларионов. Адсорбция индивидуальных паров и растворов неэлектролитов. // *Дис. докт. хим. наук. ИФХ АН СССР. Москва. 1975.*
7. А.М. Толмачев, М.Н. Рахлевская, Т.О. Рябухова. Избыточные и полные величины адсорбции флюидов из многокомпонентных растворов // *Журн. физ. химии*. - 1994. Т. 68. С. 190-192.
8. *Langmuir. Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum // J. Am. Chem. Soc.* 1918. V. 40. С. 1361-1403.
9. В.В. Серпинский., Т.С. Якубов. Адсорбция как Гиббсов избыток и как полное содержание//*Изв. АН СССР. Сер.хим. №12. 1985. С. 12-17.*
10. А.М. Толмачев, О.И. Трубников, М.В. Бородулина. К вопросу об определении толщины адсорбционной фазы при адсорбции растворов на макропористых адсорбентах// *Журн. физич. химии*. 2000. Т. 74. № 2. С. 357-358.
11. М.М. Dubinin. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. // *Progress in surface and membrane Sci. New York: Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1-70.*
12. А.А. Прибылов, Т.С. Якубов, Г.Ф. Стекли, Л. Кюрри, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова. Адсорбционные явления при высоких давлениях и температурах. Сообщение 2: Результаты исследований адсорбции метана на цеолите Rho// *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 3. С. 568-573.
13. А.А. Фомкин . Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей при высоких давлениях на микропористых адсорбентах: // *Диссерт. докт. физ-мат наук. М.: ИФХ РАН. 1993.*
14. Э.С. Якубов. Свойства адсорбционных растворов в цеолите NaX//*Дисс. канд. хим. наук. М. ИФХ РАН. 2001.*
15. А.М. Толмачев. Стехиометрическая теория адсорбции. II. Адсорбция бинарных смесей флюидов// *Вестн. МГУ. Серия 2. Химия*. 1991. Т. 32. № 1. С. 10-14.
16. А.М. Толмачев, М.И. Годовикова. Расчет коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах // *Журн. физич. химии*. 2003. Т. 77. № 8. С. 1504 -1507.
17. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V.60. P. 309-312.
18. С. Брунауэр// *Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ. 1948.*
19. Г.Л. Аранович . Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции// *Журн. физич. химии*. 1988. Т.62. №11. С. 3000-3009.
20. Гурьянов В.В. Адсорбция на энеогетически неоднородных поверхностях, теоретические основы и технология новых беззольных, высокопрочных углеродных адсорбентов // *Диссерт. докт. химич. наук. М. ИФХ РАН. 1995.*

21. Т.С. Якубов. Исследование в области осмотической теории адсорбции индивидуальных газов и газовых смесей // Диссерт. канд. химич. наук. М.: ИФХ АН СССР. 1979.
22. В.М. Кисаров. Новое уравнение изотермы адсорбции //Журн. физич. химии. 1969. Т.43. №4. С. 1037-1039.
23. Б.П. Беринг, В.В. Серпинский. Теория адсорбционного равновесия, основанная на термодинамике вакансионных растворов//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 11. С. 2427-2440.
24. К. М. Николаев, М.М. Дубинин. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. III. Исследование изотерм адсорбции газов и паров на активных углях в широком интервале температур, включая критическую область //Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1958. № 10. С. 1165-1174.
25. Б.П. Беринг, Б.Х. Рахмуков, В.В. Серпинский. Экспериментальное определение предельной адсорбции и ее температурной зависимости.//Изв. АН СССР. Серия хим. 1973. № 12. С. 2798-2801.
26. М.М. Дубинин, В.А. Астахов. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами//Изв. АН СССР. Сер.хим.1971. № 1. С. 5-21.
27. В.П. Колганов, Н.А. Потолоков, В.А. Федоров, А.М. Толмачев. Расчет коэффициентов подобия и энергии адсорбции газов на цеолитах NaX //Журн. физич. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1295-1299.
28. А.М. Толмачев, М.М. Дубинин, М.Е Белоусова, А.А. Фомкин. О возможности построения характеристических кривых адсорбции и применения уравнений ТОЗМ при температурах выше критических //Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1987. № 1. С. 19-23.
29. И.Е. Овчаренко, А.М. Толмачев, А.А. Фомкин. К расчету адсорбционных равновесий индивидуальных веществ на микропористых адсорбентах в закритической области температур //Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1993, № 9. С. 1668-1672.
30. А.А. Фомкин, В.В. Серпинский. Адсорбция газов, паров и жидкостей в цеолитах при высоких давлениях// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. С. 507-511.
31. О.И. Трубников. Описание адсорбционных равновесий на макро- и микропористых адсорбентах в рамках модели типа Оно-Кондо. //Дисс. канд. хим. наук. М. МГУ. 1995.
32. А.М. Tolmachev, O.I. Trubnikov. Molecular models for vapor adsorption on microporous adsorbents// Carbon. 2002. V. 40 (9), P. 1401-1407.
33. А.М. Толмачев, Ф. Стекли, О.И. Трубников., Т.А.Кузнецова Молекулярные модели адсорбции паров на активных углях с неоднородной структурой микропор //Журн. физич. химии. 1999. Т.73. № 7. С. 1267-1270.
34. И.А. Годовиков, Т.А. Кузнецова, А.М. Толмачев. Банк данных по адсорбции. Физико-химические характеристики адсорбции паров на однороднопористых активных углях //Журн. физич. химии. 2001. Т.75. №11. С.2030-2036.
35. А.М. Толмачев, О.И.Трубников, И.А. Годовиков, Т.А. Кузнецова. Банк данных по адсорбции. Физико-химические характеристики адсорбции паров на цеолитах // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т.42. №4. С. 247-250.
36. М.В. Бородулина. Молекулярное моделирование и априорные расчеты адсорбционных равновесий растворов неэлектролитов//Дисс. Канд. хим.наук. М. МГУ. 2001.
37. Е.М. Еремина (Левченко). Модельные теории адсорбции бинарных растворов неэлектролитов на макропористых адсорбентах //Дисс.. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996.

38. А.М. Толмачев, М.В. Бородулина, А.Б. Арзамасцева, Н.Г. Крюченкова, Т.О. Рябухова. Количественное описание изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов на активных углях //Вестн. Моск. Ун-та.Сер.2.Химия. Т. 42. 2001. №4. С.244-246.

39. А.М. Толмачев, М.И. Годовикова, Т.С. Егорова. О согласовании характеристик растворов, адсорбированных в микропорах активных углей, полученных в рамках модели Оно-Кондо-Арановича и модели НРТЛ //Журн. физич. химии. 2005. Т. 79. № 1.С. 1-6.

40. Н.Г. Крюченкова, Т.А. Кузнецова, М.В. Бородулина, Е.Н. Егоров, А.М. Толмачев. О возможности определения площади поверхности макропористых адсорбентов по данным об адсорбции растворов //Журн. физич. химии. 2001. Т.75. № 6. С. 1145-1146.

---

**Толмачев Алексей Михайлович** – заслуженный профессор химического факультета МГУ, доктор химических наук, заведующий лаб. растворов

**Tolmachev Alexey M.** – honoured professor of Chemical Departemant of Moscow State University, doctor of chemical science, Head of Lab. "Solution".





УДК 543.545.2

## Факторы, влияющие на разделение полифенолов, стероидных гормонов и витаминов в режиме микроэмульсионной электрокинетической хроматографии

Карцова Л.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

Ганжа О.В., Хмельницкий И.К.

*ООО ЦКП «Аналитическая Спектрометрия», Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 11.01.2009 г

### Аннотация

Установлены факторы, влияющие на образование и стабильность микроэмульсионной системы: природа «масла», поверхностно-активного вещества и спирта, стабилизирующего микроэмульсию. Изучено влияние pH буферного электролита (pH 2,0 и 9,2), добавок (мочевина, ацетонитрил и  $\beta$ -циклодекстрин) в микроэмульсионную систему и температуры на эффективность и селективность разделения водо- и жирорастворимых витаминов, стероидных гормонов и полифенольных антиоксидантов зеленого чая. Проведена сравнительная оценка эффективности при разделении водо- и жирорастворимых витаминов методами мицеллярной (МЭКХ) и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ).

**Ключевые слова:** Микроэмульсионная электрокинетическая хроматография, катехины, полифенолы, стероидные гормоны, водорастворимые витамины, жирорастворимые витамины, МЭЭКХ с обращенной полярностью,  $\beta$ -циклодекстрин, сульфо- $\beta$ -циклодекстрин, витамины B1, B2, B3, B6, C, A, E, D3.

Factors influencing to formation and stability of microemulsion system: nature of oil, surface-active substance and alcohol stabilizing of microemulsion were determined. Influencing of buffer electrolyte pH (2,0 and 9,2), additives (urea, acetonitrile,  $\beta$ -cyclodextrine) to microemulsion system and temperature to efficiency and selectivity of separation of, steroid hormones and polyphenolic antioxidants of green tea was studied. Comparative assessment of efficiency water and fat-soluble vitamins by methods of micellar and microemulsion electrokinetic chromatography was carried out.

**Key words:** Microemulsion electrokinetic chromatography, catechins, polyphenols, steroid hormones, water-soluble vitamins, fat-soluble vitamins, MEEKC in suppressed electroosmotic flow environment,  $\beta$ -cyclodextrin, sulfo- $\beta$ -cyclodextrin vitamins B1, B2, B3, B6, C, A, E, D3

### Введение

Микроэмульсионная электрокинетическая хроматография (МЭЭКХ) – электромиграционный высокоэффективный метод разделения многокомпонентной

смеси ионогенных и нейтральных соединений [1] (рис.1). Впервые МЭЭКХ была предложена в качестве метода разделения в 1991 г. Х. Ватараи [2]. Принцип разделения в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ) подобен разделению в мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), которое осуществляется за счет распределения аналитов в гидрофобной отрицательно заряженной капле микроэмульсии или взаимодействия с ней [3].

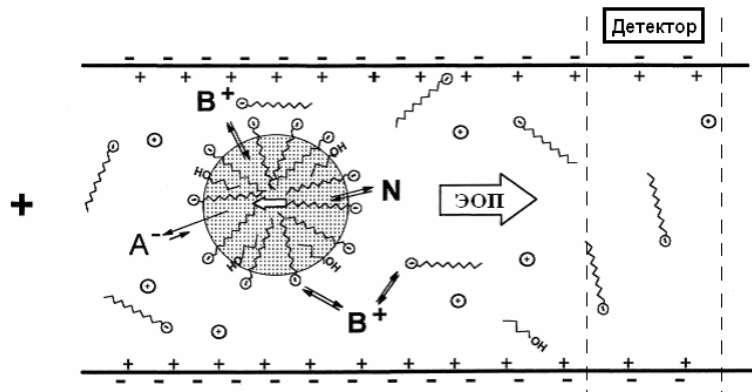


Рис.1. Механизм разделения в МЭЭКХ [4]  
N – нейтральные аналиты, A<sup>-</sup> - анионные компоненты, B<sup>+</sup> - катионные компоненты

Сложность состава микроэмульсии и механизма микроэмульсионного разделения дают возможность манипулировать большим количеством параметров при разработке данного метода: типом и концентрацией поверхностно-активного вещества (ПАВ), pH буферной системы и типом «масла», а также природой вспомогательного стабилизатора (спирта), характером комплексообразующих и ион-парных агентов, а также самим процессом получения микроэмульсии [5].

Для выяснения возможностей малоизученного метода МЭЭКХ были выбраны катехины – основные компоненты зеленого чая, стероидные гормоны – маркеры эндокринных патологий; водо- и жирорастворимые витамины (табл.1).

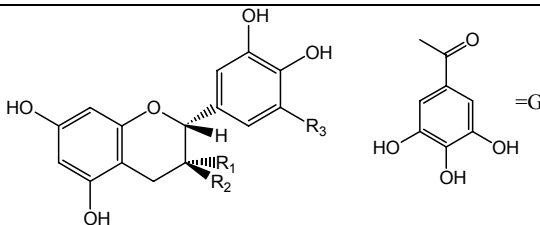
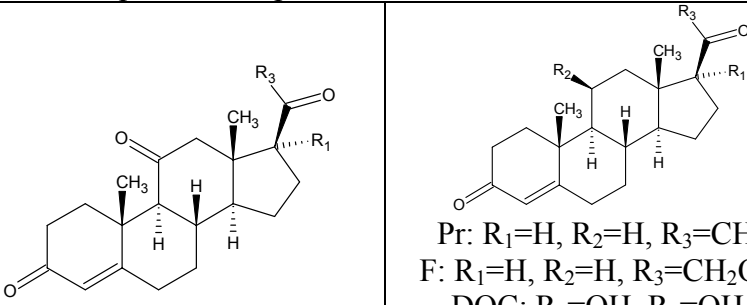
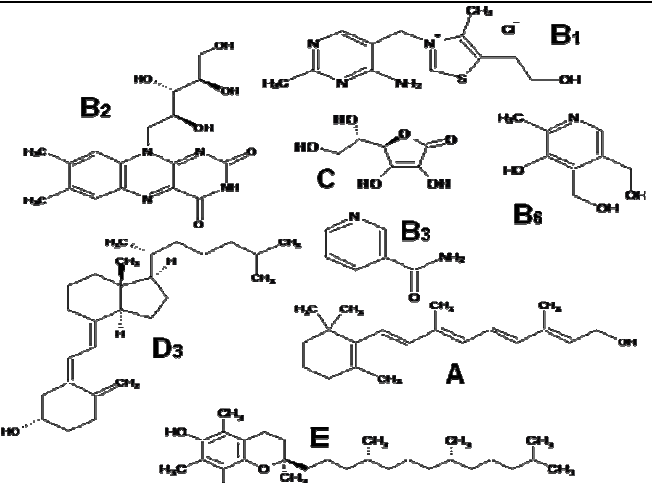
## Эксперимент

**Аппаратура.** Выполнение электрофоретического разделения проводилось на системах капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ 103Р и 105Р (НПФ «Люмекс») со спектрофотометрическим детектором, снабженными кварцевыми капиллярами с внешним полиимидным покрытием, внутренним диаметром 50 мкм и эффективной длиной 50 – 55 см (общая длина – 60 – 65 см).

**Реагенты.** Ацетат натрия (х.ч., Реахим), лимонная кислота моногидрат (GR for analysis, Merck), тетраборат натрия 10-водный Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O (х.ч.), соляная кислота, конц. (х.ч.), гидроксид натрия NaOH (х.ч.), дистиллированная вода, мочеви́на (х.ч.), ацетонитрил (о.с.ч., Криохром), β-циклодекстрин (Sigma), циклогексанол, бутанол-1, гептан, гептанол-1, додецилсульфат натрия (ч.д.а., Реахим), холат натрия (Acros Organics); (-)-эпикатехин, (-)-эпикатехин галлат, (-)-эпигаллокатехин, (-)-галлокатехин галлат и (-)-эпигаллокатехин галлат производства Fluka и Sigma; кортизон, гидрокортизол, прогестерон, 11-дегидрокортикостерон, 11-дезоксикортикостерон и 17α-гидроксипрогестерон производства Sigma; тиамин, пиридоксин, рибофлавин, флави́нмо́нонуклеотид (вита́мин В<sub>2</sub>), никотинамид

(витамин B<sub>3</sub>), никотиновая кислота (витамин B<sub>3</sub>), аскорбиновая кислота, ретинол, α-токоферол, холекальциферол (витамин D<sub>3</sub>) производства Sigma.

Таблица 1. Структурные формулы определяемых соединений

Катехины	
<p>R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>: H, OH, OG R<sub>3</sub>: H, OH Эпикатехин (ЭК) Эпикатехин галлат (ЭКГ) Эпигаллокатехин (ЭГК) Эпигаллокатехин галлат (ЭГКГ) Галлокатехин галлат (ГКГ)</p>	 <p>ЭК: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=H ЭКГ: R<sub>1</sub>=OG, R<sub>2</sub>=H ЭГК: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OH ЭГКГ: R<sub>1</sub>=OG, R<sub>2</sub>=OH ГКГ: R<sub>1</sub>=OG, R<sub>2</sub>=OH</p>
Стероидные гормоны	
<p>Прогестерон (Pr) Кортизон (E) Кортизол (F) 11-дегидрокорти- костерон (A) 11- дезоксикортикостерон (DOC) 17α- гидроксипрогестерон (17-OH-Pr)</p>	 <p>Pr: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub> F: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>2</sub>OH DOC: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=CH<sub>2</sub>OH 17-OH-Pr: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub></p> <p>E: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub> A: R<sub>1</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub></p>
Витамины	
<p>Тиамин хлорид (B<sub>1</sub>) Рибофлавин (B<sub>2</sub>) Никотинамид (B<sub>3</sub>) Пиридоксин (B<sub>6</sub>) Аскорбиновая кислота (C) Ретинол (A) α-токоферол (E) Холекальциферол (D<sub>3</sub>)</p>	

## Результаты и их обсуждение

Поскольку метод микроэмульсионной электрокинетической хроматографии в основном рекомендуется для соединений гидрофобной природы, для изучения его

возможностей были выбраны соединения, существенно отличающиеся по гидрофобности (табл.2).

Таблица 2. Значения критериев гидрофобности стероидных гормонов, полифенолов и витаминов

Стероидные гормоны	Н*	Полифенолы	Н*	Витамины	Н*
Е	12,06	ЭГК	4,42	В <sub>6</sub>	0,0
А	13,00	ЭК	5,20	В <sub>1</sub>	2,2
DOC	14,07	ЭГКГ	9,35	А	16,0
17-ОН0Pr	14,07	ГКГ	9,35	Е	23,0
Pr	15,34	ЭКГ	10,00	Д <sub>3</sub>	25,3

\* Критерий гидрофобности рассчитывался по формуле  $N=nH-4\sqrt{nf}$ , где  $nH$  – число атомов углерода и галогенов в молекуле,  $nf$  – число функциональных групп

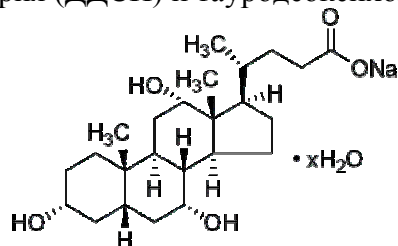
На примере стероидных гормонов изучены аналитические характеристики микроэмульсионной системы (эффективность (N), коэффициент разрешения (Rs) и время анализа (t)) с использованием буферных растворов с  $pH=2$  (ацетат натрия или ацетат аммония и лимонная кислота) и  $pH=9,2$  (тетраборат натрия) (табл. 3). Электрофоретический анализ, проводимый в условиях низких значений  $pH$  ( $< 2,5$ ), требует обращение полярности (т.е. входной конец капилляра катодный), поскольку электроосмотический поток в этих условиях отсутствует, а движущей силой являются отрицательно заряженные капли микроэмульсии подобно мицеллам в мицеллярной электрокинетической хроматографии с обращенной полярностью [6,7].

Таблица 3. Сравнение коэффициентов разрешения (Rs) и эффективности (N) в кислой ( $pH 2,0$ ) и щелочной ( $pH 9,2$ ) микроэмульсионной системе ( $n=3, P=0,95$ )

Разделяемые соединения	Rs		Стероидные гормоны	$N \cdot 10^3$ , т.т./м	
	МЭ $pH 2,0$	МЭ $pH 9,2$		МЭ $pH 2,0$	МЭ $pH 9,2$
17-ОН-Pr/DOC	2,04±0,05	0,84±0,03	Pr	1858±74	763±31
A/F	8,3±0,3	7,3±0,3	DOC	1990±79	1160±24
F/E	9,5±0,4	7,6±0,2	F	1860±75	1310±52
			E	1700±69	1685±67

Эффективность (N) и факторы разрешения ( $R_s$ ) для стероидных гормонов в режиме МЭЭКХ с нормальной (положительной) полярностью и в присутствии электроосмотического потока заметно снижаются, а общее время анализа увеличивается (при  $pH$  рабочего буфера 2,0 оно составило 23 мин, а при  $pH 9,2$  – 40 мин).

По имеющимся в литературе данным известно, что для анализа стероидных гормонов в режиме МЭЭКХ в основном в качестве ПАВ используется додецилсульфат натрия (ДДСН) и тауродеокохлат натрия [8,9].



Гидрат холата натрия

Структура холата натрия близка структуре определяемых стероидных гормонов, поэтому нами проведен ряд экспериментов с его использованием в режиме микроэмульсионной электрокинетической хроматографии с нормальной полярностью и буферными системами со значением pH 8 – 10. Из рис.2 видно, что применение холата натрия как компонента, образующего микроэмульсию вопреки сделанному предположению, не способствует повышению селективности и разделению стероидных гормонов.

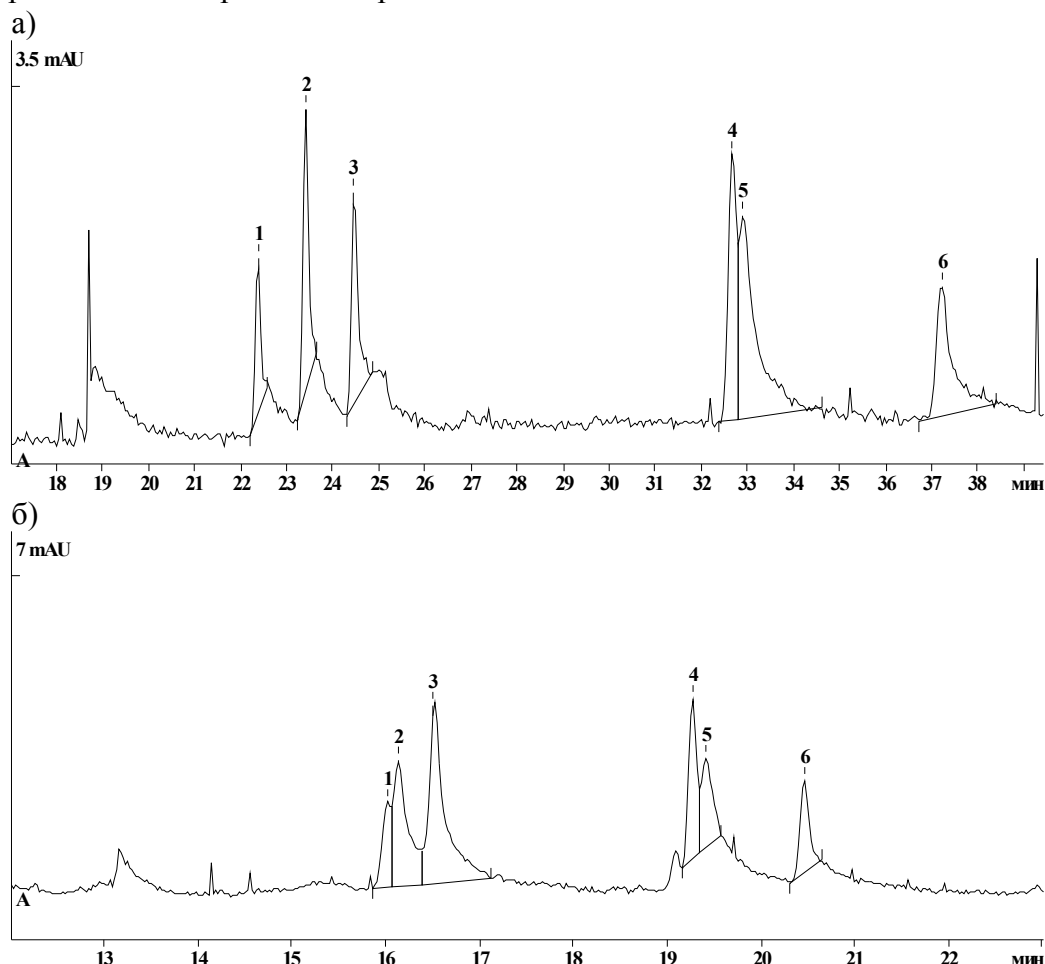


Рис. 2. Электрофореграммы модельной смеси стероидных гормонов в режиме МЭЭКХ с использованием а) ДДСН и б) холата натрия в качестве компонента, образующего микроэмульсию

КАПЕЛЬ103Р; Условия: см. рис. IV.20; напряжение +20 кВ. Микроэмульсия: а) 1,36 % гептана, 3,0 % ДДСН, 9,72 % бутанола-1, 8 % ацетонитрила, 78 % 5 мМ раствора тетрабората натрия, pH 9,2; б) 0,66 % гептан, 4,87 % холат натрия, 6,55 % бутанол-1, 87,93 % 5 мМ раствора тетрабората натрия, pH 9,2. Проба: смесь стероидов разбавлена 5 мМ раствором тетрабората натрия pH 9,2 и содержит 8 % ацетонитрила; 1 – кортизол, 2 – кортизон, 3 – 11-дегидрокортикостерон, 4 – 11-дезоксикортикостерон, 5– 17-гидроксипрогестерон, 6– прогестерон.

Отмечено, что одновременное использование додецилсульфата и холата натрия в качестве системы, образующей микроэмульсию, в кислой среде (pH 2.0), невозможно, поскольку холат натрия образует творожистый осадок, не способствуя стабилизации микроэмульсии.

Природа органического растворителя («масла»), оказывает существенное влияние на эффективность и селективность микроэмульсионной системы [10]. Показано, что микроэмульсия (МЭ), образованная более гидрофобным растворителем (гептан), обладает большей селективностью разделения и эффективностью, чем с гептанолом-1 (табл. 4).

Использование смешанных систем (ДДСН/холат натрия, ДДСН/мочевина, ДДСН/ $\beta$ -циклодекстрин) не привело к повышению селективности разделения стероидных гормонов и снизило эффективность при увеличении общего времени анализа.

Таким образом, для анализа соединений, нерастворимых в воде, методом МЭЭКХ предпочтительнее использование более гидрофобных растворителей, что обеспечивает лучшее сродство аналитов к разделяющей системе и ускоряет массообмен гидрофобных компонентов пробы между *псевдостационарной* и водной фазами.

Таблица 4. Эффективность микроэмульсионной системы с различной природой «масла» (n=3, P=0,95)

Аналит	N·10 <sup>3</sup> , т.т./м	
	МЭ с гептаном	МЭ с гептанолом-1
Pr	2896±83	1838±49
A	3581±110	1918±63
E	1964±70	1900±59
F	3958±117	2206±55

Селективность разделения стероидных гормонов 17-гидроксипрогестерона и 11-дезоксикортикостерона варьировалась введением органического растворителя (ацетонитрила, 4 – 15 % (объемн/объемн)), комплексообразующих агентов ( $\beta$ -циклодекстрина и сульфогидроциклодекстрина (4 – 8 мМ)) и мочевины (2 – 6 М). Отмечено, что использование циклодекстринов в этих условиях незначительно повышает селективность разделения, что в ряде случаев сопровождается снижением эффективности (рис.3).

Показано, что добавка ацетонитрила значительно влияет на селективность разделения (рис.3), но при больших концентрациях (16 %) существенно возрастает время анализа (для 11-дезоксикортикостерон с 18,4 мин до 24,7мин).

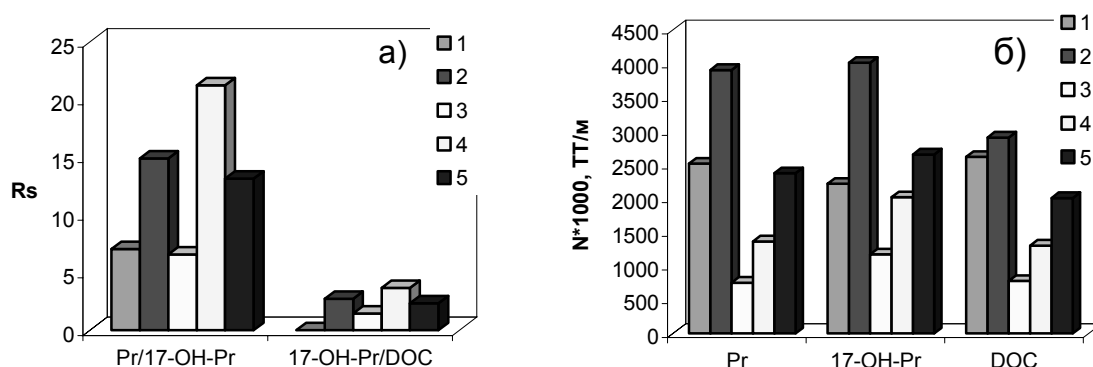


Рис. 3. Влияние различных добавок в микроэмульсионную систему на коэффициенты разрешения (а) и эффективность (б) при разделении стероидных гормонов

1 – МЭ без добавок (1,36 % (масс/объемн) гептана, 3,0 % (масс/объемн) ДДСН, 9,72 %

(масс/объемн) бутанола-1, 86 % (объемн/объемн) рабочего буфера, содержащего ацетат аммония (10 мМ) и лимонную кислоту (50 мМ), рН 2.0); 2 – ацетонитрил (8 %); 3 – 2 М мочевины; 4 – ацетонитрил (16 %); 5 – ацетонитрил (8 %) и  $\beta$ -циклодекстрина (8 мМ)

В специальных экспериментах на примере полифенольных антиоксидантов зеленого чая нами изучено влияние температуры на их электрофоретическое разделение методом МЭЭКХ (рис.4). Изменение температуры оказывает влияние на растворимость аналитов в микроэмульсии. Показано, что с повышением температуры (от 20 до 35°C) электрофоретические подвижности аналитов и общее время анализа уменьшаются (рис.4, а). Это не согласуется с имеющимися публикациями [5, 10] об отсутствии влияния температуры на обсуждаемые процессы. Оптимальной по данным эксперимента оказалось значение температуры 25 °С. При дальнейшем ее увеличении растет сила тока (рис.4, б).

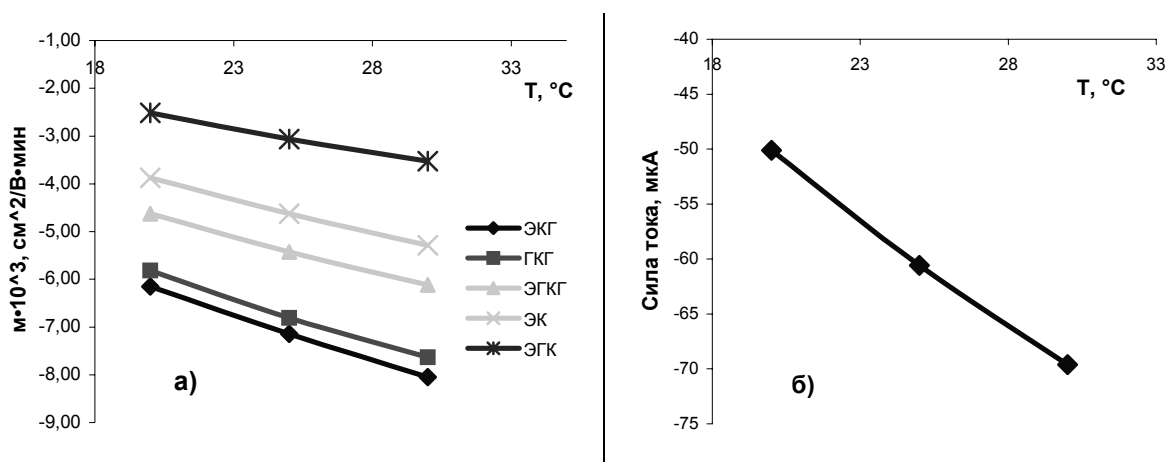


Рис.4. Влияние температуры на электрофоретические подвижности полифенольных соединений (а) и силу тока (б);

Состав МЭ: 1,36 % (масс/объемн) гептан, 3,5 % (масс/объемн) додецилсульфат натрия; 9,72 % (масс/объемн) бутанол-1, 85,5 % (объемн/объемн) 10 мМ буферного раствора, содержащего ацетат натрия и лимонную кислоту, рН 2,0.

Имеются сообщения о перспективности использования метода микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ) для определения витаминов [11-14].

Нами для разделения водорастворимых витаминов (группы В и С) использовалась эмульсия состава: 1,36 % - гептан, 3,0 % - ДДСН, 9,72 % - бутанол, 86 % - 5 мМ тетраборат, рН 9,2), для жирорастворимых (А, D<sub>3</sub>, Е) в качестве буферного электролита был взят раствор 10 мМ фосфата натрия (рН 2.0). Эффективность для водорастворимых витаминов оказалась сопоставимой с МЭКХ, а в случае жирорастворимых – значительно выше, чем в МЭКХ (табл.5).

Таблица 5. Эффективность (N, т.т.м.) разделения водо- и жирорастворимых витаминов в режимах МЭКХ и МЭЭКХ (т.т./м) (n=3, P=0.95,  $\Delta K_{CA}$ =5 %)

Метод	N · 10 <sup>3</sup> (т.т./м)				
	Водорастворимые витамины				
	В <sub>3</sub> амид	В <sub>6</sub>	В <sub>2</sub>	С	В <sub>1</sub>
МЭКХ <sup>1</sup>	28,8	138,0	180,0	71,7	187,0
МЭЭКХ	80,0	72,2	401,0	96,8	128,0

	Жирорастворимые витамины		
	D3	E	A
МЭКХ <sup>2</sup>	10,9	8,7	11,6
МЭЭКХ	21,3	77,3	24,5

<sup>1</sup>Рабочий электролит: 30 мМ тетраборат натрия, рН 9,18, 80 мМ ДДСН

<sup>2</sup>Рабочий электролит: 70 % - ацетонитрил, 30 % - фосфат 10 мМ, рН 2.0 с 80 мМ ДДСН.

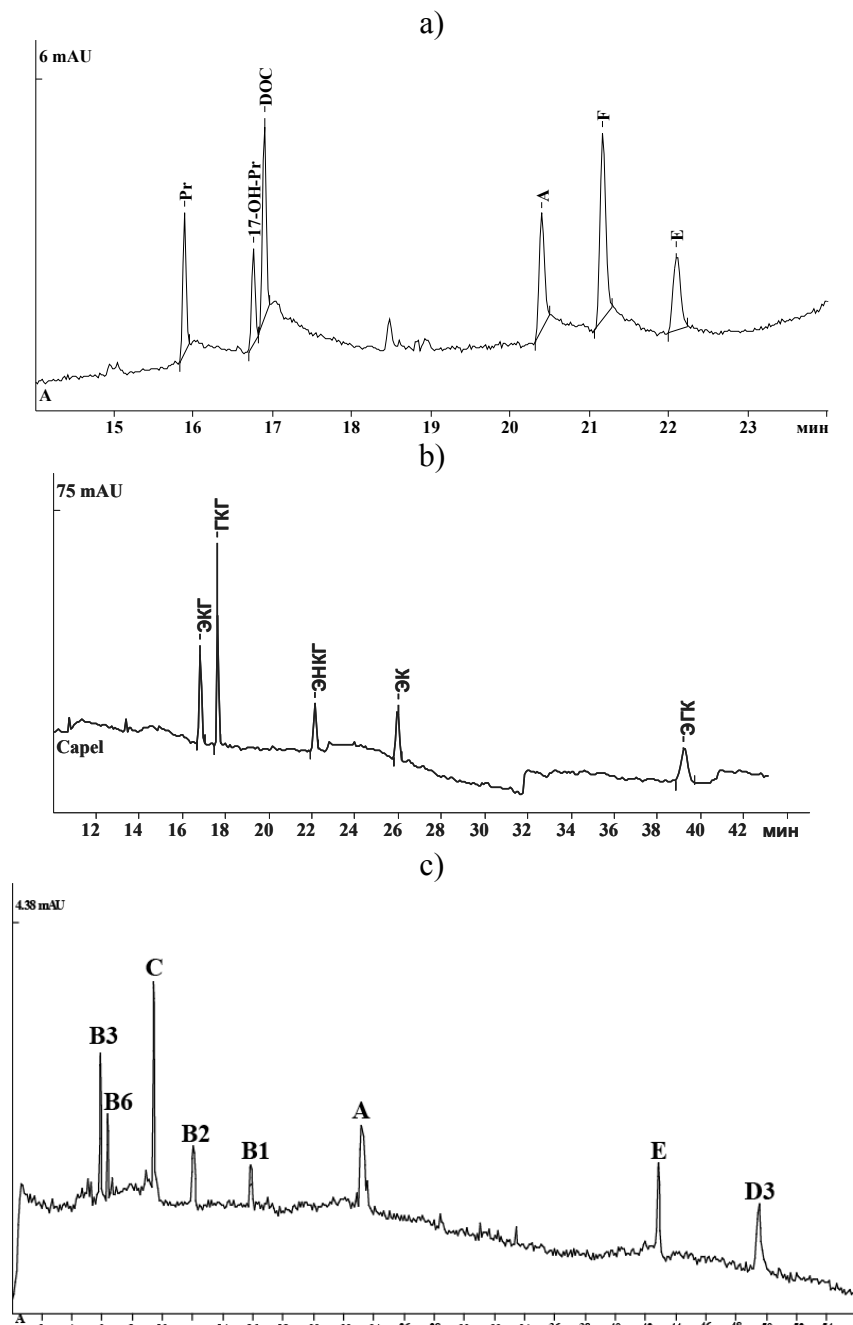


Рис. 5. Электрофореграммы модельных смесей стероидных гормонов (А), полифенольных антиоксидантов (В) и водо- и жирорастворимых витаминов (С) в режиме МЭЭКХ

А, В: КАПЕЛЬ 103Р,  $L_{\text{общ}}=65$  см,  $L_{\text{эфф}}=55$  см,  $d_{\text{внутр}}=50$  мкм,  $\lambda=254$  нм; напряжение  $-20$  кВ



Нами были выяснены возможности совместного электрофоретического определения водо- и жирорастворимых витаминов. Сильное различие химических структур затрудняет одновременное определение этих соединений в одной элюирующей системе. Для разделения водо- и жирорастворимых витаминов использовали те же условия что и для водорастворимых (положительная полярность, рН 9,18). Время анализа составило почти 1 ч (рис. 5).

На рис. 5 приведены электрофореграммы стероидных гормонов, полифенольных антиоксидантов зеленого чая и водо- и жирорастворимых витаминов, полученные в условиях микроэмульсионной электрокинетической хроматографии.

## Заключение

Таким образом:

- Выявлено влияние природы ПАВ, «масла» и различных добавок в микроэмульсионную систему на эффективность и селективность разделения гидрофобных аналитов.

- Показано, что для гидрофобных соединений предпочтителен вариант микроэмульсионной электрокинетической хроматографии с обращенной полярностью (рН 2,0), в условиях которой аналиты элюируются в порядке снижения гидрофобности.

- Установлено, что увеличение температуры уменьшает общее время анализа, что, однако, сопровождается повышением силы тока.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-01001-а «Совершенствование методов концентрирования в капиллярном электрофорезе».*

## Список литературы

1. Watarai H., Ogawa K., Abe M., Monta T., Takahashi I. Capillary electrophoresis with o/w microemulsions water/SDS/1-butanol/heptane // *Analyt. Science*, 1991, V. 7, P. 245-248.
2. March A., Clark B., Broderick M., Power J., Donegan S., Altria K. Recent advances in microemulsion electrokinetic chromatography // *Electrophoresis*. 2004. V.25. P. 3970-3980.
3. Klampfl Ch. W. Solvent effects in microemulsion electrokinetic chromatography // *Electrophoresis* 2003, V. 24, P. 1537-1543.
4. Hancen S.H., Gabel-Jensen C., El-Sherbiny D.T.M., Pedersen-Bjergaard S. Microemulsion electrokinetic chromatography – or solvent modified micellar electrokinetic chromatography // *Trends in Anal. Chem.* – 2001. – V.20. – P. 614-619.
5. Atrai K. D. Background theory and applications of microemulsion electrokinetic chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V.892. – P.171-186.
6. Gotti R., Fiori J., Mancini F., Carvini V. Modifier micellar electrokinetic chromatography in the analysis of catechins and xanthines in chocolate // *Electrophoresis*. – 2004. – V.25. – P. 3282-3291.
7. Janini G. M., Muschik G.M., Issaq H.J. Micellar electrokinetic chromatography in zero-electroosmotic flow environment // *J. Chromatogr. B.* – 1996. – V.683. – P.29-35.

8. Vomastova L., Mikšik I., Deyl Z. Microemulsion and micellar electrokinetic chromatography of steroids // J. Chromatogr. B. 1996. V. 681. P. 107-113.
9. Pomponio R., Gotti R., Fiori J., Carvini V. Microemulsion electrokinetic chromatography of corticosteroids. Effect of surfactants and cyclodextrins on the separation // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1081. P. 24-30.
10. Altria K. D., Mahuzier P.-E., Clark B.J. Background and operating parameters of microemulsion electrokinetic chromatography // Electrophoresis. – 2003. – V.24. – P. 315-324.
11. Pedersen-Bjergaard S., Naess O., Moestue S., Rasmussen K.E. Microemulsion electrokinetic chromatography in suppressed electroosmotic flow environment: Separation of fat-soluble vitamins // J. Chromatogr. A. 2000. – V. 876. – I. 1–2. – P. 201–211.
12. Boso R.L., Bellini M. S., Miksik I., Deyl Z. Microemulsion electrokinetic chromatography with different organic modifiers: separation of water- and lipid-soluble vitamins // J. Chromatogr. A. – 1995. – V. 709. – I. 1. – P. 11–19.
13. Altria K.D. Application of microemulsion electrokinetic chromatography to the analysis of a wide range of pharmaceuticals and excipients // J. Chromatogr. A. – 1999. – V. 844. – I. 1–2. – P. 371–386.
14. Delgado-Zamarreno M., Gonzalez-Maza I., Sanchez-Perez A., Carabias-Martinez R. Separation and simultaneous determination of water-soluble and fat-soluble vitamins by electrokinetic capillary chromatography // J. Chromatogr. A. – 2002. – V. 953. – I. 1–2. – P. 257–262.

---

**Карцова Людмила Алексеевна** - д.х.н.  
профессор кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

**Хмельницкий Иван Константинович** -  
аспирант кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

**Ганжа Олеся Владимировна**, инженер, ООО ЦКП «Аналитическая Спектрометрия»

**Kartsova Ludmila A.** - Dr.Sc.Chem. the professor of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, e-mail: [kartsova@gmail.com](mailto:kartsova@gmail.com)

**Khmelnitsky Ivan K.** - the post-graduate student of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, e-mail: [khmelniyskiy@gmail.com](mailto:khmelniyskiy@gmail.com)

**Ganzha Olesja V.** - the engineer, CSU Analytical Spectrometry, e-mail: [nessy10@yahoo.com](mailto:nessy10@yahoo.com)



УДК 543.544

## Двумерная электроосмотическая ТСХ при определении синтетических красителей и витаминов

Березкин В.Г.

*РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, Москва*

Карцова Л.А., Хмельницкий И.К., Алексеева А.В., Хмельницкая Т.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 11.01.2009 г

### Аннотация

Обсуждается новый вариант двумерной тонкослойной хроматографии, основанный на последовательном использовании традиционной ТСХ (первое разделение) и электроосмотической ТСХ (второе разделение) для разделения сложных смесей органических соединений. Целесообразность использования предложенного варианта двумерной хроматографии продемонстрирована на примере разделения смеси синтетических пищевых красителей и водорастворимых витаминов.

**Ключевые слова:** Высокоэффективная тонкослойная хроматография, электроосмотическая тонкослойная хроматография, двумерная тонкослойная хроматография, водорастворимые витамины, синтетические пищевые красители, ДМСО, ДДСН, витамины В1, В2, В3, В6, В12 и С, Е 102, Е 104, Е 110, Е122, Е 124, Е 128, Е 129, Е 132, Е 133

New method of two-dimension thin-layer chromatography based on using traditional TLC (first separation) and electroosmotic TLC (second separation) for separation complicated mixtures of organic compounds was discussed. Advisability of using offered method of two-dimension thin-layer chromatography was demonstrated by example of separation of mixtures of synthetic dyes and vitamins.

**Key words:** High performance thin-layer chromatography, electroosmotic thin-layer chromatography, two-dimension thin-layer chromatography, water-soluble vitamins, DMSO, SDS, vitamins В1, В2, В3, В6, В12, С, Е 102, Е 104, Е 110, Е122, Е 124, Е 128, Е 129, Е 132, Е 133

### Введение

Метод тонкослойной хроматографии интенсивно развивается в последние годы. Интересным новым его вариантом является электроосмотическая тонкослойная хроматография (ЭОТСХ) [1,2]. Использование ЭОТСХ позволяет значительно ускорить процесс разделения и повысить эффективность. Скорость подвижной фазы практически постоянна, что позволяет оптимизировать процесс разделения; миграция ионных соединений определяется не только электроосмотическим движением элюента, но и влиянием электрического поля.

Таким образом, для ионных соединений вариант ЭОТСХ будет существенно отличаться от традиционной ТСХ.

В классической ТСХ успешно используется вариант двумерной хроматографии для разделения многокомпонентных трудноразделяемых смесей [3-7]. Элюирование компонентов проводят на всю длину пластины, а затем после ее высушивания подвергают новому разделению. При этом пластина поворачивается относительно прежнего положения на 90°.

Нами предлагается использовать при втором элюировании режим электроосмотической хроматографии. В этом новом варианте двумерной хроматографии в зависимости от конкретно решаемой задачи возможно применение и другой по природе подвижной фазы, если это улучшает разрешающую способность.

Таким образом, целью настоящей работы явилось обоснование целесообразности использования нового варианта двумерной хроматографии (сочетание традиционной и электроосмотической ТСХ) и его практическая реализация на примере разделения пищевых красителей и витаминов группы В совместно с витамином С.

## Эксперимент

В качестве исследуемых соединений использовались красители: Е 102 (тартазин), Е 104 (хинолиновый желтый), Е 110 (желтый солнечный закат), Е122 (кармуазин), Е 124 (понсо), Е 128 (красный 2G), Е 129 (красный очаровательный), Е 132 (индигокармин), Е 133 (синий блестящий), структурные формулы которых представлены на рис.1., и водорастворимые витамины (В1, В2, В3, В6, В12, С) (рис. 2).

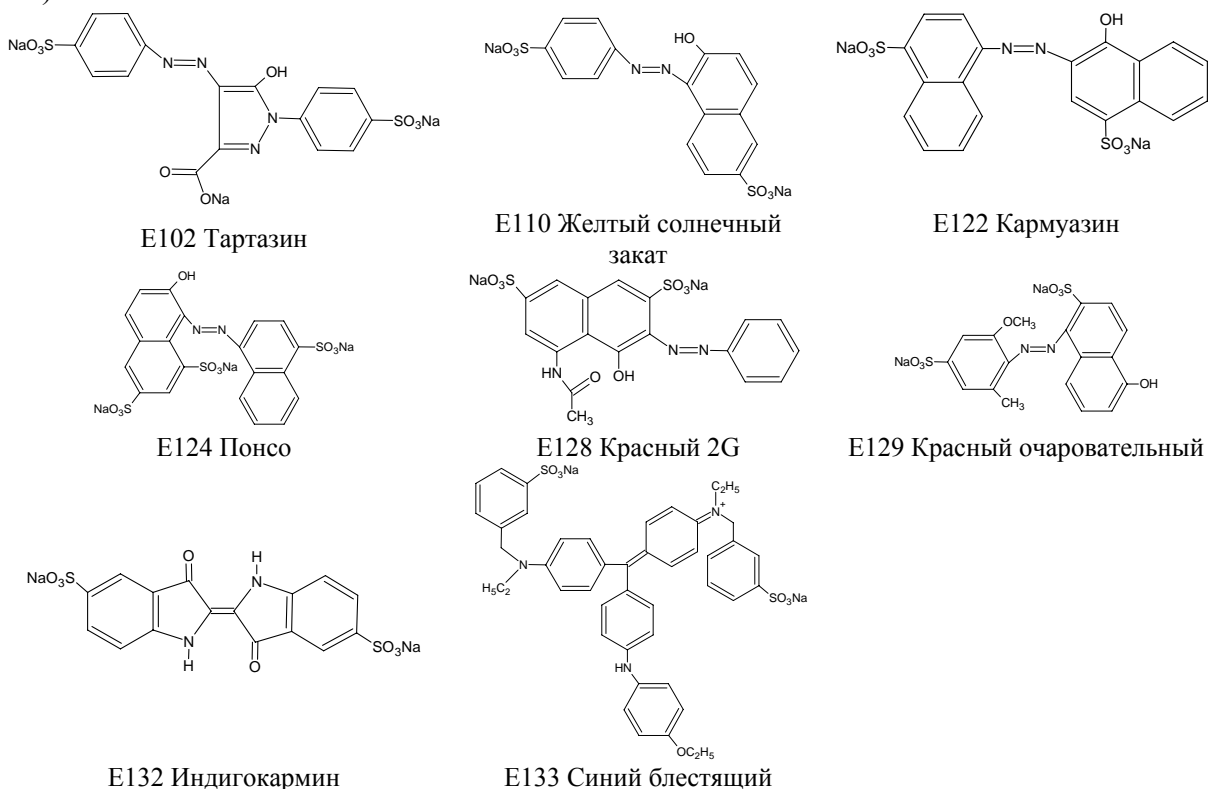
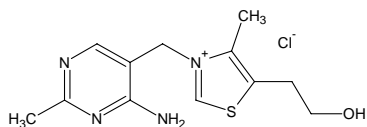
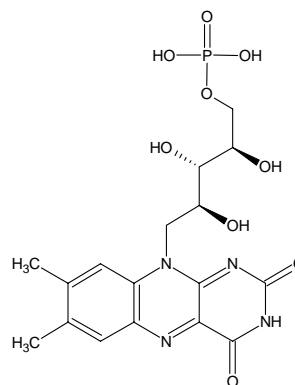


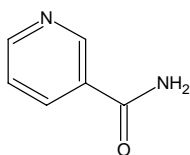
Рис. 1. Структурные формулы красителей



Витамин В1 (тиамин хлорид)



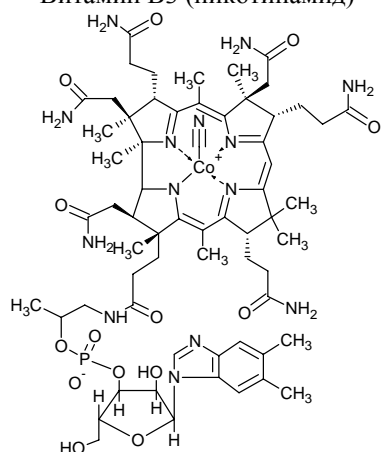
Витамин В2 (рибофлавин мононуклеотид)



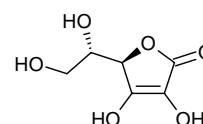
Витамин В3 (никотинамид)



В6 (пиридоксин)



Витамин В12 (цианокобаламин)



Витамин С (аскорбиновая кислота)

Рис. 2. Структурные формулы водорастворимых витаминов

Для ТСХ-разделения использовали высокоэффективные пластины «Сорбфил» пластины (силикагель по СТХ-1А, зернение: 5-17 мкм, толщина слоя 110 мкм, УФ индикатор – 254, алюминиевая и полимерная подложки (производство ООО «Имид», Краснодар)..

В качестве подвижных фаз для разделения красителей в режиме ЭОТСХ были испытаны: этиловый спирт, диметилсульфоксид (ДМСО), ДМСО/метилловый спирт (1:1), ДМСО/изопропиловый спирт (1:1), растворы додецилсульфата натрия (ДДСН) в ДМСО различных концентраций (5, 10, 20, 30 и 50 мМ) и метилловый спирт/изопропиловый спирт/этилацетат/вода (1:1:2:2), а для разделения водорастворимых витаминов – системы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  (0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1, 9:1, 1:0, по объему) и  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0, по объему).

Установка, применяемая для ЭОТСХ, состояла из 2-х блоков – горизонтальной камеры для проведения электроосмотической планарной хроматографии с двумя электродами (материал электродов – нержавеющая сталь, толщина 1 мм) и высоковольтного выпрямителя типа ВВ (0-30 кВ, максимальный ток 1000 мкА). Горизонтальная камера (Люблин, Польша) (см. рис.1), используемая нами для проведения экспериментов, закрывалась для уменьшения испарения растворителя крышкой из полимерного материала. В целях техники безопасности

(высокое напряжение) камера была изготовлена из полимерных электроизоляционных материалов.

Разделение в первом измерении проводилось в режиме ВЭТСХ. Затем пластинка высушивалась, опрыскивалась подвижной фазой для электроосмотического разделения и герметизировалась. Разделение во втором измерении (пластинка повернута на  $90^\circ$  относительно разделения в ВЭТСХ при первом элюировании) проводилось в режиме ЭОТСХ.

## Результаты и их обсуждение

В режиме адсорбционной ВЭТСХ оптимизированы условия разделения модельной смеси красителей: тартразин, желтый солнечный закат, кармуазин, понсо, красный 2G, красный очаровательный, синий блестящий.

Наличие в молекулах всех определяемых соединений сульфогрупп, имеющих ионогенную природу, позволяет, изменяя рН элюента, заметно влиять на параметры удерживания ( $R_f$ ) аналитов. На рис. 2. представлена зависимость параметров удерживания ( $R_f$ ) определяемых красителей при изменении концентрации аммиака в составе п.ф.

Оптимальный состав подвижной фазы: метанол, изопропиловый спирт, этилацетат, аммиак (25 %) в объемном соотношении 1:1:2:2 (рис.3).

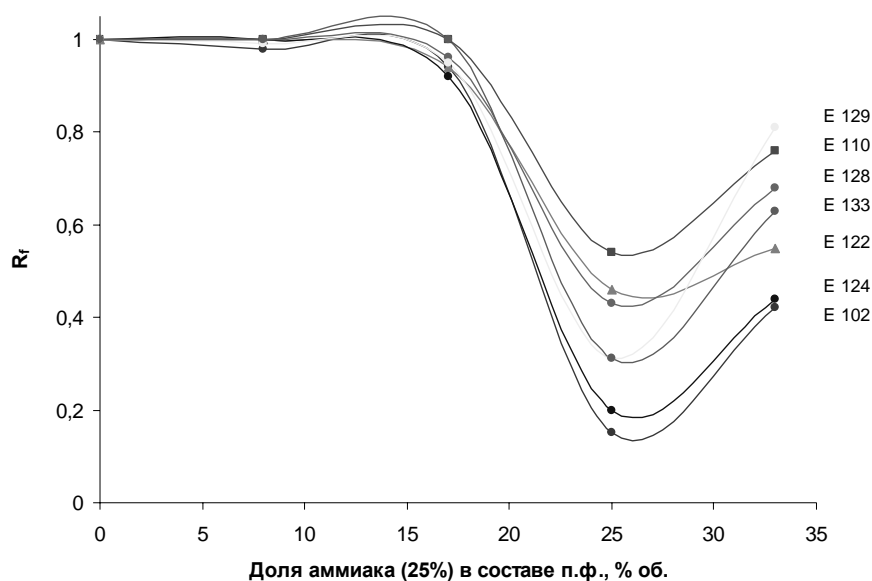


Рис. 3. Зависимость параметров удерживания ( $R_f$ ) от концентрации аммиака в п.ф. (метанол, изопропиловый спирт, этилацетат, в объемном соотношении 1:1:2)

При ЭОТСХ-разделении зоны красителей движутся с различной скоростью в направлении, противоположном электроосмотическому потоку (в сторону анода). Использование ДМСО и его смеси со спиртами позволяет отделить только E133 от всех остальных красителей. При добавлении додецилсульфата натрия в ДМСО селективность разделения увеличивалась.

Изучена зависимость скорости миграции аналитов от концентрации ДДСН в подвижной фазе. Концентрация ДДСН варьировалась от 0 до 50 мМ ДДСН (рис 4). Наилучшее разделение получено при использовании подвижной фазы, содержащей

20мМ ДДСН в ДМСО (0,5 кВ; 1000 мкА). При более высоких концентрациях ДДСН заметно снижалась скорость разделения из-за высокой проводимости элюента. Низкая селективность разделения в зоне низких концентраций, по-видимому, связана с неполной ионизацией аналитов.

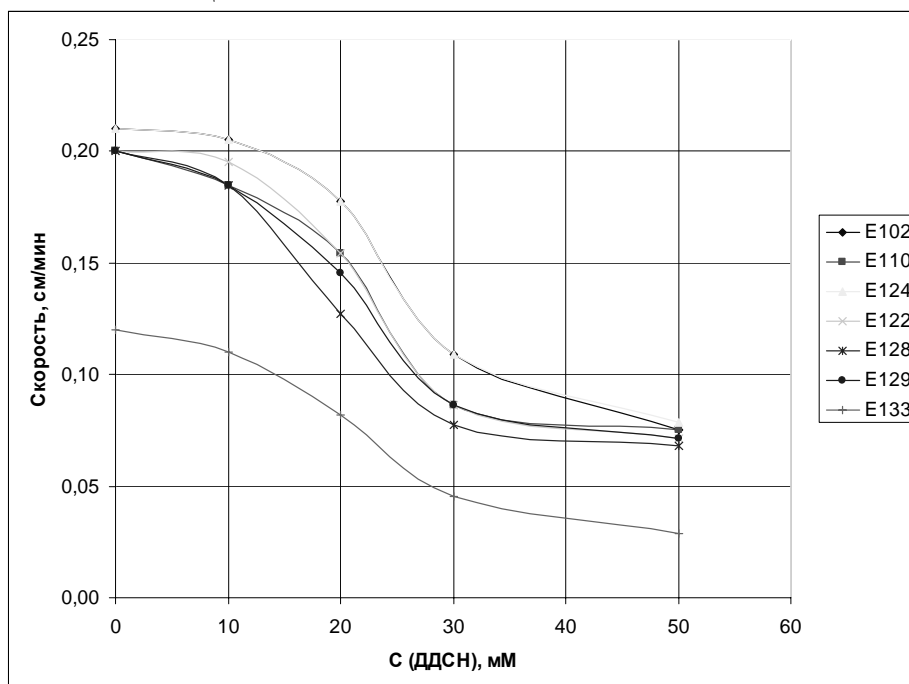


Рис. 4. Зависимость скорости движения веществ от концентрации ДДСН в подвижной фазе (ДМСО)

При использовании подвижной фазы метиловый спирт/изопропиловый спирт/этилацетат/вода (1:1:2:2, объемн.) наблюдалась та же селективность разделения, что и в случае ДДСН в ДМСО, что, по-видимому, объясняется доминирующей ролью электрофореза в разделении красителей.

Разделение в классической ТСХ проводилось с подвижной фазой метанол:изопропиловый спирт: этилацетат:аммиак (25%) (1:1:2:2). В режиме ЭОТСХ в качестве подвижной фазы использовался 20мМ ДДСН в ДМСО и MeOH:iPrOH:EtAc:H<sub>2</sub>O (1:1:2:1) (перед проведением анализа методом ЭОТСХ пластинка обрезалась до размера 5\*10 см), и скорость разделения в последнем случае MeOH:iPrOH:EtAc:H<sub>2</sub>O (1:1:2:1) была быстрее (рис 5).

В специальных экспериментах проверялась возможность использования двумерной ТСХ-ЭОТСХ без замены подвижной фазы. Раствор додецилсульфата натрия в ДМСО для этой цели не подходил, поскольку не обеспечивал достаточной селективности: аналиты двигаются с фронтом элюента; а подвижная фаза состава метанол/изопропиловый спирт/этилацетат/аммиак (25%) (1:1:2:2) не могла быть использована в режиме ЭОТСХ из-за высокой проводимости, обусловленной высокой концентрацией аммиака.

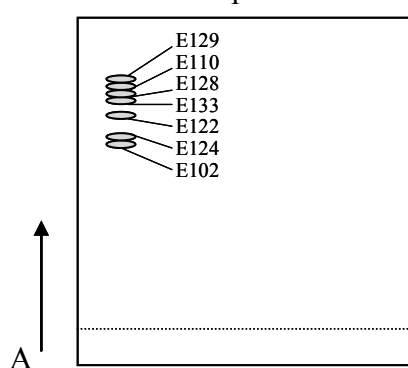
Для снижения проводимости изучена возможность замены аммиака в подвижной фазе на раствор щелочи низкой концентрации. Концентрацию NaOH варьировали в диапазоне от 0 до 10 % (0; 0,1; 1; 5; 10 %).

Лучшего разделения удалось добиться при предварительном модифицировании ТСХ-пластины 1 %-ным раствором NaOH. В качестве подвижной фазы использовали систему MeOH:iPrOH:EtAc:H<sub>2</sub>O (1:1:2:1).

Таблица 1. Зависимость значений параметров  $R_f$  от концентрации NaOH в воде при модифицировании пластины (подвижная фаза метанол/изопропиловый спирт/этилацетат/ вода (1:1:2:1))

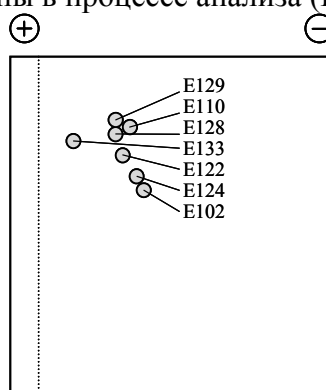
C (NaOH), %	$R_f$						
	E102	E110	E124	E122	E128	E129	E133
0,00	0,78	0,87	0,76	0,87	0,83	0,83	0,76
0,20	0,75	0,81	0,71	0,83	0,77	0,77	0,75
1,00	0,61	0,79	0,59	0,81	0,73	0,73	0,66

Полученные в режиме классической ТСХ результаты оказались полезны при разделении этой же смеси красителей методом двумерной ТСХ-ЭОТСХ и с использованием выбранного элюента без его замены в процессе анализа (Рис 5).



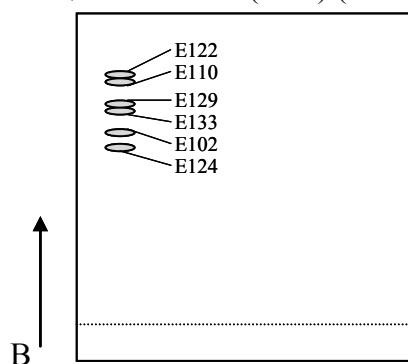
Двумерная -ТСХ

1. ВЭТСХ, п.ф.: метанол:изопропанол: этилацетат:аммиак (25%) (1:1:2:2)

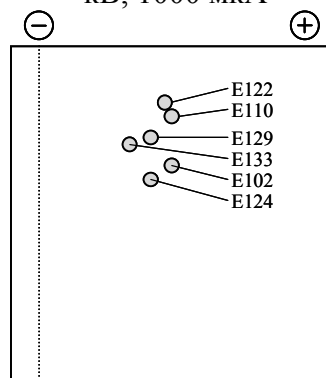


Двумерная -ТСХ

2. ЭО-ТСХ, п.ф.: ДМСО+20мМ ДДСН, 0,5 кВ, 1000 мкА



1. ВЭТСХ, п.ф.: метанол:изопропанол: этилацетат:вода (1:1:2:1)



Двумерная -ТСХ

2. ЭО-ТСХ, п.ф.: метанол:изопропанол: этилацетат:вода (1:1:2:1), 1 кВ, 2000 мкА

Рис. 5. Разделение синтетических пищевых красителей в режиме двумерной электроосмотической тонкослойной хроматографии

При разделении в режиме ЭОТСХ зоны витаминов группы В движутся с различной скоростью в сторону катода, а витамин С – в противоположную электроосмотическому потоку (к аноду). Была исследована зависимость селективности разделения витаминов от содержания органического модификатора (метанол, ацетонитрил) в подвижной фазе.



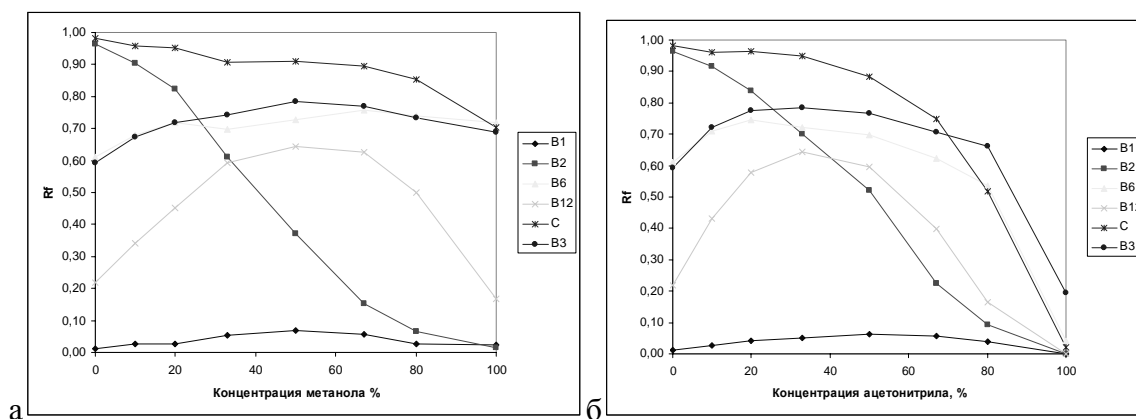


Рис. 6. Зависимость факторов удерживания водорастворимых витаминов от концентрации органического растворителя в элюенте в режиме ВЭТСХ. (А) метанол, (Б) ацетонитрил

В системе метанол/вода удалось разделить пять витаминов. Наилучшее разделение смеси витаминов В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub> (В<sub>6</sub>), В<sub>12</sub> и С получено при соотношении метанол/вода 7:3 по объему, при напряжении 0,2 кВ и токе 2000 мкА. Однако добиться разрешения витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> в этой подвижной фазе не удалось (рис. 6).

В системе ацетонитрил/вода при соотношении ацетонитрил/вода 8:2 удастся разделить все 6 витаминов.

Для улучшения разрешения при разделении водорастворимых витаминов был предложен метод двумерной электроосмотической тонкослойной хроматографии. Разделение в первом измерении проводилось в режиме ВЭТСХ с подвижной фазой ацетонитрил/вода (7:3). Затем пластинка высушивалась, опрыскивалась ацетонитрилом для электроосмотического разделения и герметизировалась. Разделение во втором измерении проводилось в режиме ЭОТСХ (Рис 7.).

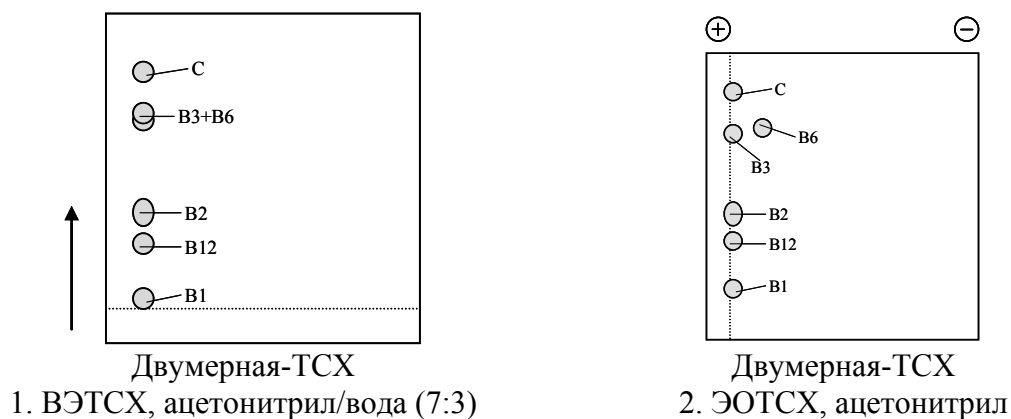


Рис. 7. Разделение витаминов методом двумерной электроосмотической тонкослойной хроматографии

Таким образом, для разделения сложных смесей предложен новый вариант двумерной тонкослойной хроматографии, основанный на последовательном использовании традиционной ТСХ (первое разделение) и электроосмотической ТСХ (второе разделение), проиллюстрированный на примере разделения синтетических пищевых красителей и водорастворимых витаминов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-01001-а «Совершенствование методов концентрирования в капиллярном электрофорезе».*

### Список литературы

1. Berezkin V.G., Litvin.E.F., Balushkin A.O., Rozylo J.K. Mainovska I. Chem. Fnal. (Warsaw), 2005, V. 50, P. 359.
2. Nurok D., Koers J.M., Nyman D.A., Liao W. J. Planar Chromatogr., 2001, V. 14, P. 409.
3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М., Мир, 1981, 1981, т.1 и т.2, 1100 с.
4. Гейс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. Москва, Научный совет РАН по хроматографии, 1999. т.1 и 2, 753 с.
5. Poole C.F. The Essence of Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 2003 9235 p.
6. Красиков В.Д Основы планарной хроматографии. Санкт-Петербург, Химиздат, 2005, 231 с.
7. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов, Изд-во Саратовского университета, 2006, 112 с.
8. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Основы модифицирующего действия поверхностно активных веществ в жидкостной хроматографии. Саратов, Изд-во Саратовского университета, 2006, 135 с.

---

**Карцова Людмила Алексеевна** - д.х.н. профессор кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

**Хмельницкий Иван Константинович** - аспирант кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

**Хмельницкая Тамара Викторовна** - студент кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

**Березкин Виктор Григорьевич** - д.х.н., зав. лабораторией хроматографии Института нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН, тел: (095) 955-42-74

**Алексеева Анна Владимировна** - аспирант кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

**Kartsova Ludmila A.** - Dr.Sc.Chem. the professor of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, e-mail: [kartsova@gmail.com](mailto:kartsova@gmail.com)

**Khmelnitsky Ivan K.** - the post-graduate student of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, e-mail: [khmelnitskiy@gmail.com](mailto:khmelnitskiy@gmail.com)

**Khmelnitskaya Tamara V.** - the student of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, e-mail: [hemulka@gmail.com](mailto:hemulka@gmail.com)

**Berezkin Victor G.** - Dr.Sc.Chem. chief of laboratory of chromatography, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, tel. (095) 955-42-74, e-mail: [berezkin@ips.ac.ru](mailto:berezkin@ips.ac.ru)

**Alekseeva Anna V.** - the post-graduate student of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university



УДК 628.16

## Деионизация воды электродиализом с ионообменными мембранами, гранулами и сетками

Кастючик А.С., Шапошник В.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 12.01.2009 г

### Аннотация

Изложены результаты двухступенчатой деионизации маломинерализованной воды электродиализом с ионообменными мембранами. На первой ступени деионизации секции обессоливания были заполнены гранулами анионообменников, а секции концентрирования катионообменников. На второй ступени в секции обессоливания электродиализатора были помещены катионообменные сетки и гранулы анионообменников. В результате последовательной деионизации была получена вода с удельным электросопротивлением 3 МОм·см.

**Ключевые слова:** деионизация, электродиализ, ионообменные гранулы, ионопроводящие сетки, чистая вода

The article presents the results of the two-stage deionization of little mineralized water by electro dialysis with ion-exchange membranes. Dilution sections were filled with anion-exchange grains while concentration sections were filled with cation-exchange grains in the first stage of deionization. In the second stage of desalination process cation-exchange nets with anion-exchange grains were put between the membranes of dilution sections. Pure water with specific electrical resistance about 3 MΩ·cm was produced as a result of the two-stage deionization process.

**Key words:** Deionization, electro dialysis, ion-exchange grains, ion-conducting nets, pure water.

### Введение

Ахиллесовой пятой деионизации природной воды электродиализом с ионообменными мембранами является образование осадков малорастворимых электролитов, выпадающих преимущественно на поверхности анионообменной мембраны в растворах секций концентрирования. Известной причиной этого является преимущественная генерация гидроксильных ионов на межфазной границе анионообменных мембран и раствора при превышении предельной диффузионной плотности тока в сравнении с генерацией водородных ионов на границе катионообменных мембран и раствора. В связи с этим в раствор секции концентрирования попадает больший по величине поток гидроксильных ионов, который вызывает повышение рН в растворе секций и превышение произведения растворимости карбонатов и гидроксидов кальция и магния.

Эти трудности пытаются преодолеть изменением направления протекания постоянного электрического тока, которое приводит к инверсии функций секции

деионизации и концентрирования. При смене зарядов электродов секции концентрирования превращаются периодически в секции обессоливания, в которых возможно растворение малорастворимых электролитов [1]. При реверсивном электродиализе необходимо иметь не только анод, но и катод, изготовленный из материала, который не растворяется при протекании постоянного электрического тока.

Наиболее часто перед проведением деионизации воды проводится ионообменной извлечение из нее катионов кальция и магния с последующей химической регенерацией катионообменников раствором хлорида натрия. Так как катионы кальция и магния сорбируются катионообменниками сильнее, чем ионы натрия, то это приводит к увеличению массы реагентов в сточных водах в сравнении с массой извлеченных из воды катионов.

Целью настоящей работы является использование явления генерации водородных ионов на гетерополярных границах гранул ионообменников с целью предотвращения осадкообразования при электродиализе природной маломинерализованной воды.

### Методика эксперимента

Эксперименты были проведены в электродиализаторах, общий вид которых показан на рис.1. Анод аппарата был изготовлен из платины, катод из нержавеющей стали. Межэлектродное пространство было разделено на семь секций чередующимися анионообменными гетерогенными мембранами МА-41 и катионообменными мембранами МК-40 производства ОАО «Щекиноазот». Секции электродиализатора, работающего на первой степени были заполнены гранулированными анионообменниками АВ-17, помещенными в сетки из ионообменных композиций, содержащие 2/3 анионообменника и полиэтилена. В секции концентрирования были помещены гранулы катионообменника и катионообменная сетка.

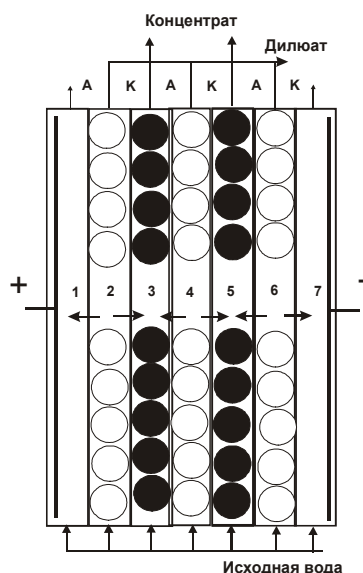


Рис. 1. Электродиализатор для обессоливания воды.

А- анионообменные, К – катионообменные мембраны. 1-7 – номера секций

Каждая секция аппарата имела размеры 120 x 1 x 0.1 см<sup>3</sup>. В электродиализаторе второй ступени секции обессоливания были заполнены катионообменными сетками, в гнездах которых были помещены гранулы анионообменника АВ-17. Скорость подачи воды в секции имела величину 2 см/с.

Аппараты включались в цепи постоянного тока с источником питания Б5 120/075. В вытекающей из секций обессоливания (дильюатных) воде измерялось удельное электросопротивление полуавтоматическим мостом Tesla ВМ-484 и рН иономером ЭВ-74 со стеклянным электродом.

### Первая ступень деионизации

Рассмотрим протекание тока в растворе секции деионизации, межмембранное расстояние которой заполнено гранулами анионообменника (рис. 2а). Наибольшее значение имеет гетерополярный контакт катионообменной мембраны и гранулы анионообменника. Его капиллярная щель подобна внутренней границе биполярной мембраны, являющейся генератором водородных и гидроксильных ионов. Гидроксильные ионы мигрируют к аноду и вступают в реакцию с сорбированными гранулой анионообменника гидрокарбонатными ионами



Протекание реакции (3) приводит к связыванию гидроксильных ионов, превращающих гидрокарбонат в карбонат. Особенно важна генерация водородных ионов, мигрирующих в секцию концентрирования, где при обычных условиях электродиализа выпадают осадки.

При заполнении секции концентрирования гранулой катионообменника (рис. 2б) водородные ионы поступают в нее через катионообменную мембрану и далее мигрируют через эквиполярный контакт к границе с анионообменной мембраной, где наиболее вероятно осадкообразование.

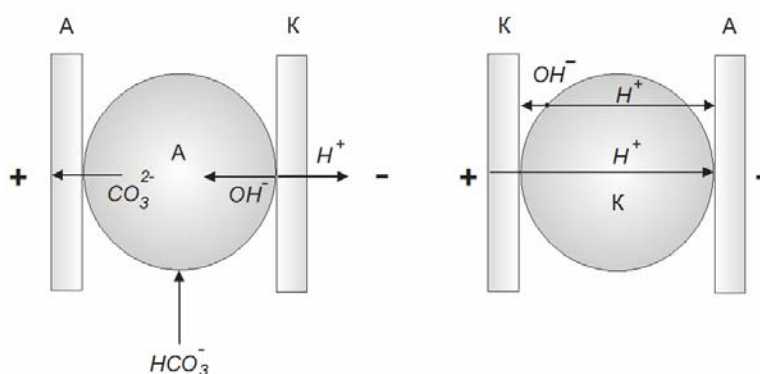


Рис. 2. Схема процессов, протекающих в секции обессоливания (а) и секции концентрирования (б). А – анионообменники в форме гранул или мембран, К – катионообменная мембрана

При реакции водородных ионов, векторно доставляемых в область гетерополярного контакта гранулы катионообменника и анионообменной мембраной, протекает реакция, которая приводит к связыванию карбонатных ионов в малодиссоциированную угольную кислоту, что резко понижает концентрацию осадкообразующих анионов карбоната



Как было показано в более ранней работе [3] гранула ионообменника во многом подобна в поле постоянного электрического тока мембранам. На ее экваторах образуются градиенты концентраций, но имеющие по разные стороны ориентации противоположные знаки, причем по мере приближения полярного угла к полюсам градиенты обращаются в нуль. На границах раствора с гранулой возникает предельный диффузионный ток, так же как и на границах раствора с мембраной, а при его превышении на межфазной поверхности гранул происходит необратимая диссоциация воды, которая становится дополнительным источником потока водородных ионов (рис. 2).

Рис. 3 показывает, что при таком заполнении секций удастся в секции концентрирования получить раствор с величиной рН, при которой не достигается произведение растворимости малорастворимых электролитов.

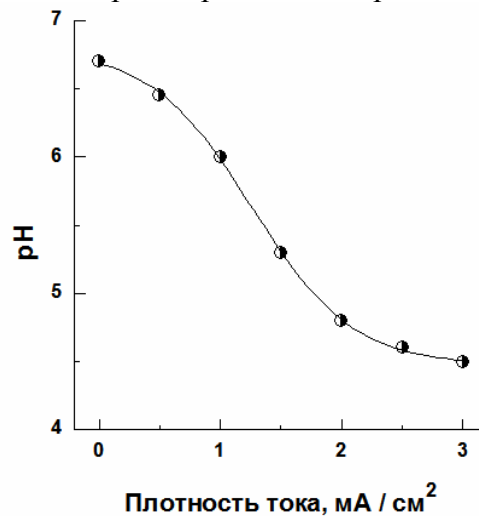


Рис. 3. Зависимость величины рН на выходе растворов из секций концентрирования от плотности тока при электродиализе с заполнением межмембранного пространства гранулированными катионообменниками

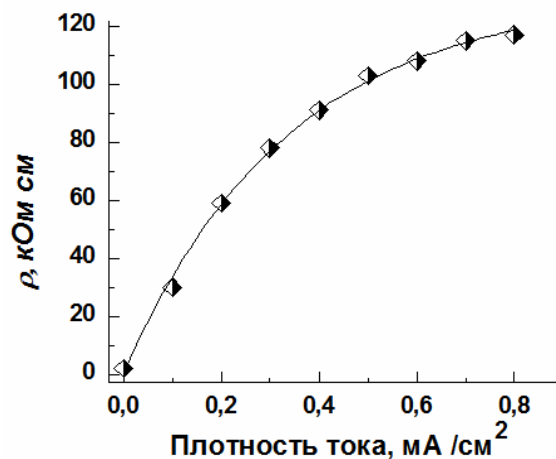


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления обессоленной воды на первой ступени от плотности тока

При дальнейшем увеличении плотности тока на принимающей стороне анионообменной мембраны в секции концентрирования выпадал осадок. Можно сделать вывод, что на первой ступени деионизации можно без предварительного удаления кальция и магния можно получить воды по качеству близкую к дистилляту, однако энергозатраты при электродиализе много меньше, чем при дистилляции, так как при электродиализе удаляются ионные примеси к воде, а при дистилляции перегоняется основное вещество.

## Вторая ступень деионизации

Эксперименты были проведены при использовании в качестве исходной деионизованную воду, полученную электродиализом с монополярными спейсерами. Деионизация проводилась в электродиализаторе (рис.1). Первая серия экспериментов была проведена при заполнении секций обессоливания ионообменной сеткой, в которой были переплетены ленты из катионообменных и анионообменных композитов. Результаты деионизации при использовании ионообменных сеток показаны на рис. 5 (кривая 2). При плотности тока  $0.25 \text{ мА/см}^2$  было получено удельное электросопротивление выше 2 Мом см. При заполнении секций обессоливания катионообменными сетками, в щелях которых были помещены гранулы высокоосновного анионообменника АВ-17 (рис.5, кривая 1) уже при плотности тока  $0.1 \text{ мА/см}^2$  была получена деионизованная вода с удельным электросопротивлением 3 МОм см.

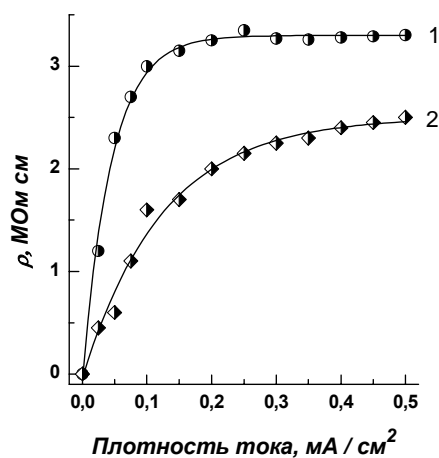


Рис. 5. Зависимость удельного электросопротивления деионизованной воды от плотности тока при электродиализе в заполнении секций деионизации катионообменными сетками и гранулами анионообменника (1) и смешанными катионообменными и анионообменными сетками (2)

При необходимости получения полностью деионизованной воды на третьей ступени должен использоваться электродиализ с засыпкой секций обессоливания смешанным слоем гранулированных катионообменников и анионообменников.

Обратим внимание на то, что наибольшая масса примесей поглощается на более ранних ступенях деионизации. В связи с наличием альтернативных методов оценки экологической целесообразности необходим количественный подход к проблеме. В. Эбелинг (1990) предложил в качестве показателя здоровой экологической системы принять соотношение  $\sigma \leq 0$ , в котором  $\sigma$  - произведение

удельного производства энтропии на абсолютную температуру. Так как любая экологическая система не обладает этим свойством, то следует признать в качестве критерия экологической целесообразности метода или технологии ту, которая соответствует условию  $\min \sigma$ . Величина удельного производства энтропии в теории Онсагера является билинейной функцией потоков и обобщенных термодинамических сил

$$\sigma(J, X) = \sum_{i=1}^f J_i X_i . \quad (3)$$

Для электродиализа можно ограничиться в первом приближении расчетом удельного производства энтропии, вызванного энергозатратами. Так как при пропускании постоянного электрического тока потоком является плотность тока  $i$ , а термодинамической силой, вызывающей поток является градиент электрического потенциала  $\varphi$ , то для одномерного процесса уравнение (6) получает вид

$$\sigma(J, X) = i (-\text{grad}_x \varphi) . \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что экологическая и экономическая целесообразность оценки методов совпадают, так как экологичность определяется энергозатратами. Таблица показывает расход электроэнергии на проведение деионизации на разных ступенях электродиализа. Парадокс глубокой очистки воды состоит в том, что при дистилляции выбросы в окружающую среду происходят не на месте использования аппарата, а при выработке электроэнергии. В связи с тем, что для дистилляции необходимо фазовое превращение воды в пар, то расходы электроэнергии особенно велики, что делает этот метод нецелесообразным как экономически, так и экологически. Обратный осмос для очистки воды в рулонных аппаратах не позволяет достичь высокого уровня. Более того, при обработке обратным осмосом маломинерализованной воды основной компонент (вода) должен пройти через мембрану. При электродиализе примеси переносятся через мембрану, поэтому все варианты этого метода более экономичны и экологичны.

#### Энергозатраты методов деионизации воды

Метод	$\rho. \text{кОм} \cdot \text{см}$		$\sigma, \text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3}$
	Исходная	Полученная	
Дистилляция	2	100	628.000
Обратный осмос	2	30	7.300
Первая ступень	2	110	1060
Вторая ступень деионизации	100	3000	49
Финишная ступень деионизации	1000	20.000	26

Среди вариантов электродиализа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами наименьшую экономичность и экологичность имеет наиболее распространенный на практике вариант с заполнением секций сетками из непроводящих полимерных сеток. Лучшие показатели имеет вариант с монополярными гранулами в межмембранном пространстве, который описан в главе 3. На второй и третьей ступенях электродиализа имеем меньшие концентрации исходного раствора, меньшие плотности тока и меньшие энергозатраты.



---

## Список литературы

1. Исаев Н.И., Шапошник В.А. Растворение малорастворимых электролитов электродиализом с ионообменными мембранами. В кн.: «Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968. - С. 256-261.

2. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. – 2008. - Т. 44, № 9 - С. 1155-1159.

3. В.А. Шапошник, М.Д. Малыхин, А.Р. Подобедов. Предельные диффузионные токи в системе раствор – гранула ионообменника // Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15. № 2. - С. 104.

4. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Дробышева И.В., Исаев Н.И. Деминерализация воды электродиализом с применением межмембранной засыпки ионообменниками // Ж. прикл. химии. – 1973. – Т. 46. № 12. – С.2659-2663.

---

**Кастючик Алексей Сергеевич** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208932

**Шапошник Владимир Алексеевич** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208932

**Kastuchik Alexey S.** – post graduate of analytical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: [alexis@mail.ru](mailto:alexis@mail.ru)

**Shaposhnik Vladimir A.** - Dr.Sc., Professor of Analytical Chemistry Department, Voronezh State University, e-mail: [sh@sh.vrn.ru](mailto:sh@sh.vrn.ru)



УДК 541.64:678.01

## Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров

Глазков С.С., Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 18.12.2008 г

### Аннотация

Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и трех ее составляющих – неполярной, кислотной и основной для древесины и модификаторов различной природы и структуры. Определение указанных параметров проведено методом тестовых жидкостей. Установлены последовательности изменения полярности и соотношение между кислотной и основной компонентой в исследованном ряду древесных пород и модификаторов, которые согласуются со структурными и функциональными особенностями материалов.

**Ключевые слова:** адсорбция, свободная поверхностная энергия, кислотно-основная теория, дисперсионная и полярная составляющая свободной поверхностной энергии, твердое тело, диффузия, макро- и микропоры

Results of researches of free superficial energy and its three components - not polar, acid and by the basic for wood and modifiers of the various nature and structure are resulted. Definition of the specified parameters is lead by a method of test liquids. Sequences of change of polarity and parity between acid and the basic component in the investigated number of tree species and modifiers which will be coordinated with structural and functional features of materials are established.

**Key words:** adsorption, free superficial energy, the acid-base theory, a dispersive and polar component of free superficial energy, a firm body, diffusion, macro-and micro porous.

### Введение

Энергетическое состояние поверхности играет определяющую роль в фундаментальных физических процессах адсорбции, хемосорбции, миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности, химическом взаимодействии частиц вблизи раздела двух фаз и т.д. Качество композиционных материалов в большой степени определяется уровнем адгезионного контакта на границе раздела фаз «наполнитель – связующее», который в свою очередь зависит от характера межфазного взаимодействия [1]. Однако природа этого взаимодействия очень сложна и до конца не выяснена [2].

Целью настоящих исследований являлось определение условий направленного изменения поверхностных энергетических характеристик твердого тела методом тестовых жидкостей. При достижении поставленной цели решались следующие задачи: выявление факторов, влияющих на воспроизводимость величины

краевого угла смачивания; определение составляющих СПЭ исходных и модифицированных поверхностей твердых тел; выявление и анализ полученных зависимостей.

## Эксперимент

В качестве объектов исследования использована древесина различных пород (сосна, береза, дуб), которую обрабатывали методом изотермической диффузионной пропитки органическими модификаторами различной полярности (парафин, воск, пентафталевая смола, поливинилацетатная дисперсия). При изучении энергетических характеристик модифицированной поверхности твердых тел применялись тестовые жидкости с известными энергетическими характеристиками (вода, дийодметан, формамид) [3].

Методами исследования служили: метод Ван-Осс-Гуда (VOG) – метод тестовых жидкостей; стандартные (по ГОСТу) методы определения физико-механических показателей исходной и модифицированной древесины; прикладная программа “Mathcad”.

Согласно современным представлениям, свободную поверхностную энергию (СПЭ) любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной – Лившица-Ван-дер-Ваальсовой ( $\sigma^{LW}$ ) и двух полярных – кислотной ( $\sigma^+$ ) и основной ( $\sigma^-$ ). Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию. Взаимосвязь между отдельными компонентами СПЭ выражаются соотношениями (1) [4]:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma^{LW} + \sigma^{AB} \\ \sigma^{AB} &= 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-} \\ \sigma &= \sigma^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}\end{aligned}\quad (1)$$

В данной работе определение компонентов СПЭ исследуемых тел проведено с помощью метода Ван-Осс-Гуда или метода тестовых жидкостей. В основе метода лежит аддитивный характер дисперсионных сил, состояние равновесия между которыми на границе раздела трех фаз – жидкость, твердое тело и газ можно представить в виде схемы на рис. 1.

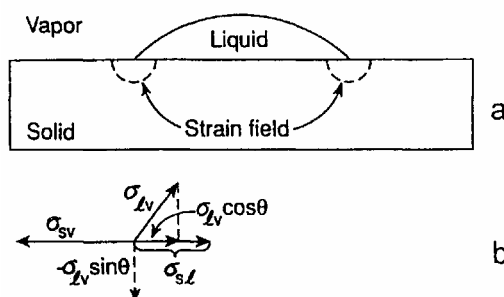


Рис. 1. Схема неподвижной капли на поверхности твердого тела (а), с указанием сил действующих на границе соприкосновения трех фаз (б):  $\sigma_{LV}$  -

поверхностное натяжение на границе жидкость – газ;  $\sigma_{SV}$  - поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ;  $\sigma_{SL}$  - поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость; Liquid – жидкость; Solid – твердое тело; Vapor- газ; Strain field – область напряжения

Нами были использованы следующие тестовые жидкости: неполярная – дийодметан и две полярных – вода и формамид с известными величинами СПЭ, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. Компоненты поверхностной энергии тестовых жидкостей [3]

Жидкости	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{AB}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^-$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ , %
Вода	72.80	21.80	51.00	25.50	25.50	70.06
Дийодметан	50.80	50.80	0.00	0.00	0.00	0.00
Формамид	58.00	39.00	19.00	2.28	39.60	32.76

Баланс сил в точке трех фаз, представленный на рис. 1 положен в основу получения системы трех уравнений (2), ранее представленных в обзоре [4]. Данная система необходима для определения трех составляющих СПЭ исследуемой поверхности: неполярной  $\sigma^{LW}$  и двух полярных - кислотной  $\sigma^+$  и основной  $\sigma^-$ .

Измеряя краевые углы смачивания каждой из тестовых жидкостей на исследуемом материале, и подставляя их величины в систему уравнений (2) с помощью программы Mathcad, были рассчитаны компоненты СПЭ.

$$\sigma_s^{LW} = \frac{1}{4} \sigma_{пробная} (1 + \cos \theta_{пробная})^2 = \frac{1}{4} \sigma^{LW}_{пробная} (1 + \cos \theta_{пробная})^2$$

$$\sigma_{l1} \cdot (1 + \cos \theta_1)^2 = (\sigma_s^{LW} \sigma_{l1}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l1}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l1}^+)^{1/2} \quad (2)$$

$$\sigma_{l2} \cdot (1 + \cos \theta_2)^2 = (\sigma_s^{LW} \sigma_{l2}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l2}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l2}^+)^{1/2}$$

где  $\sigma$  – СПЭ (для жидкостей поверхностное натяжение жидкостей), мДж/м<sup>2</sup>; верхний индекс LW – физические неполярные (Лившиц-Ван-дер-Ваальсовы) компоненты СПЭ, мДж/м<sup>2</sup>;  $\theta$  – краевой угол смачивания поверхности твердого тела тестовой жидкостью, градус; нижний индекс «пробная» характеризует тестовую неполярную или инертную жидкость, то есть дийодметан; нижние индексы s и l указывают на принадлежность параметров к твердому телу или жидкости соответственно; нижние индексы 1 и 2 указывают на принадлежность параметров двум полярным тестовым жидкостям, например, воде и формамиду; верхние индексы + и – Льюисовы кислотные и основные компоненты поверхностного натяжения соответственно.

Начальный этап исследований посвящен определению условий наилучшей воспроизводимости измерений краевого угла смачивания на поверхности исходной и модифицированной древесины. В качестве условий выбраны следующие: объем капли тестовых жидкостей, высота нанесения капли на исследуемый материал, плотность тестовой жидкости, плотность исследуемого материала, структура поверхности – пористость, шероховатость и др., способ подготовки поверхности к исследованию – ножевой срез, лазерный срез, абразивная зачистка и др., вид газовой фазы (воздух, инертный газ), давление, влажность.

Предварительные исследования позволили выявить условия, которые обеспечивают удовлетворительную воспроизводимость результатов, с ошибкой опыта 10...15 %. В оптимальных условиях проводили измерения краевого угла смачивания на установке (рис. 2) по нижеприведенной методике.

На поверхность исследуемого образца с помощью шприца-дозатора наносили каплю тестовой жидкости определенного объема, профильное изображение которой снимали с помощью видеокамеры подсоединенной к персональному компьютеру.

Далее полученные изображения капли в состоянии равновесия обрабатывали и получали величину равновесного краевого угла смачивания.

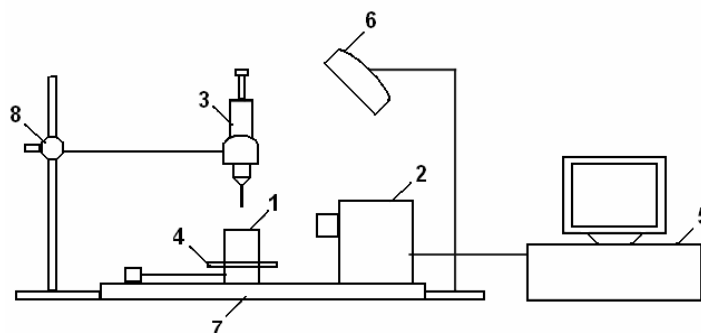


Рис.2. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 – исследуемый образец; 2 – цифровая видеокамера; 3 – шприц-дозатор; 4 – подвижная платформа; 5 – компьютер; 6 – светильник; 7 – стационарная платформа; 8 – лабораторный штатив

В работе в качестве объектов исследования служили образцы древесины следующих пород: сосна, дуб и береза. Свойства исходной древесины представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики исходных пород древесины

Порода	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Удельный объем пустот, мл/г	W <sub>max</sub> , %	Кoeff. разбухания, % на % влажности			Твердость торцевая, Н/мм <sup>2</sup>
					рад.	танг.	объем.	
Сосна	505	66.4	1.31	185	0.18	0.31	0.51	28.4
Береза	640	58.0	0.91	135	0.29	0.34	0.65	46.3
Дуб	690	54.9	0.80	116	0.20	0.30	0.52	65.5

Анализируя данные табл. 2, приходим к следующим интересным наблюдениям. Для приведенных пород древесины в ряду сосна, береза, дуб с увеличением плотности древесины происходит уменьшение пористости и соответственно удельного объема пустот, максимальной влажности и отмечается рост прочностных показателей, в частности, твердости торцевой. Однако коэффициент набухания, который может характеризовать формостабильность древесного материала, нарушает указанную закономерность. Если рассматривать только величины объемного коэффициента набухания, то при незначительном отличии для сосны и дуба не в пользу указанной зависимости, береза характеризуется значительно большей величиной коэффициента объемного набухания.

Объемное набухание или изменение линейных размеров древесины в первую очередь зависит от изменения размеров клеточной стенки [5], которые в свою очередь зависят, на наш взгляд, от состава компонентов клеточной стенки и их соотношения между собой. Так, для сосны характерно присутствие смолистых веществ, включающих производные терпенов, которые повышают устойчивость клеточных стенок к действию молекул воды, как путем закупорки смоляных ходов, так и возможной изоляции внешних клеточных стенок.

Проницаемость древесины различных пород для растворов полимеров определяется структурой и строением микро и макроуровня древесного вещества [6], а также физико-химическими свойствами растворов полимеров, которые в свою очередь зависят от структуры, состава и молекулярно-массовых характеристик полимера [5].

Опираясь на общее строение клетки и особенности морфологии хвойных и лиственных пород древесины [5], можно оценить проникающую способность макромолекул полимерного стабилизатора с точки зрения размеров основных анатомических элементов проводящей системы.

Проведенный анализ позволил выделить следующие уровни структуры древесины в зависимости от размеров проводящих элементов:

1) клеточная стенка включает микроуровень или капилляры I рода - проводящих элементов, которые определяются:

- микропорами в матриксе с размерами от 5...6 нм до 30...40 нм,
- межфибриллярными пустотами с размерами 5...10 нм;

2) межклеточные элементы сообщения представляют макроуровень или капилляры II рода - проводящей системы древесины в виде отверстий в маргинальной зоне мембраны, разделяющей полости, как правило, парных пор с размерами отверстий до 20 нм и внутриклеточных размеров от 13,8 до 39,4 мкм, характерных для хвойных пород, и в частности для сосны.

Следовательно, для хвойных пород проницаемость для стабилизатора определяется межклеточной проницаемостью, которая лимитируется в свою очередь характером простых и окаймленных пор, положением торуса и размерами отверстий в маргинальной зоне, величина которых составляет 20 нм.

Для лиственных пород проникновение стабилизатора на уровень клетки будет определяться размерами перфорированных отверстий в нижней и верхней части клеток волокон либриформа. Отверстия же пор в сосудах лиственных пород характеризуются большими размерами и лучшей проницаемостью. Длина и диаметр сосудов достигают 300...70 мм и 5...100 мкм соответственно.

Для их модификации использованы: парафин, воск и пентафталевая смола марки ПФ-283, структура и сравнительные свойства которых представлена в таблице 3. Модификацию образцов, представленных в табл. 2 пород древесины проводили различными способами в зависимости от типа модификатора, структурные формулы и физические свойства которых отражены в табл. 3. Парафин, воск и раствор пентафталевой смолы (ПФС) нагревали до температуры  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  и помещали образцы древесины. При данной температуре, когда происходит интенсивное выделение влаги из древесины, выдерживали время, при котором выделение паровоздушных пузырьков становилось не значительным. Далее отключали нагрев модифицирующих смесей и после некоторого охлаждения (на  $10-17^\circ\text{C}$ ) древесина в силу образовавшегося вакуума в капиллярах втягивала часть модификатора в пористую часть древесного образца. Затем образцы сушили под тягой при комнатной температуре, а заканчивали сушку в термошкафу по специальной программе подъема температуры, то есть температуру ступенчато доводили до максимальной  $135 \pm 3^\circ\text{C}$ , не переходя порог термической деструкции.

Как следует из таблицы 3 в ряду использованных модификаторов – парафин, воск и ПФС происходит последовательный рост молекулярной массы веществ и соответственно степени полимеризации (n). Причем при переходе от воска к ПФС увеличение молекулярной массы происходит более, чем в 7 раз.

Таблица 3. Сравнительные физико-химические характеристики модификаторов

Название	Структурная формула	$M_n$	n	$d_{15}^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}/T_{размяг}$ , °C
Парафин	$CH_3 - [CH_2]_n - CH_3$	300-400	16-33	880-950	45-65/
Воск	$C_{15}H_{31} - \overset{O}{\parallel} C - O - C_{31}H_{63}$	690	-	945	70-85/
ПФС	$H - \left[ O - CH_2 - \overset{CH_2-OH}{\underset{CH_2-OH}{ }} C - CH_2 - O - \overset{O}{\parallel} C - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{O}{\parallel} C - OH \right]_n$	1500-5000	5-15	920-990	95/30

В указанной последовательности происходит закономерное повышение температуры плавления и размягчения, а также увеличение плотности. Последнее вероятно определяется как ростом молекулярной массы, так и свободносочлененным характером основной цепи, содержащей в большом количестве полярные функциональные группы, способные к межмолекулярной ассоциации.

### Обсуждение результатов

Результаты статистической обработки экспериментально-аналитических величин для краевого угла смачивания тестовых жидкостей и соответствующих компонентов СПЭ исследуемых материалов сведены в таблицу 4.

Таблица 4. Расчетно-экспериментальные составляющие СПЭ исходной древесины и модификаторов

МАТЕРИАЛ	$\theta^0$			$\sigma^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^-$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{AB}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ , %
	МИ	Аq	ФА						
Парафин	57	105	86	30.30	1.07	0.61	1.62	31.92	5.06
Воск	67	94	80	24.56	4.62	0.0006	0.11	24.67	0.44
ПФС	40	68	63	39.61	22.87	0.48	6.63	46.24	14.30
Береза	73	32	20	21.76	38.22	7.99	34.94	56.70	61.62
Дуб	36	46	33	41.56	30.24	0.57	8.32	49.88	16.67
Сосна	37	55	35	41.09	19.94	0.90	8.49	49.58	17.13

Примечание: -  $\theta^0$  краевой угол смачивания; МИ, Аq, ФА – названия тестовых жидкостей, соответственно дийодметан, вода, формамид.

Анализ расчетно-экспериментальных данных, представленных в таблице 3 показал:

1. Все исследуемые породы древесины являются полярными материалами, которые согласно доле кислотно-основной компоненты можно расположить в следующий ряд по возрастанию полярности: дуб < сосна < береза. Причем, если для дуба и сосны разница незначительна и определяется основной компонентой, то для

березы кислотная составляющая почти на порядок (в 10 раз) выше, чем для дуба и сосны.

2. Для модификаторов также установлен ряд, в котором происходит увеличение полярности в следующем порядке: воск < парафин < ПФС. В случае воска отмечено, что полярность данного модификатора определяется преимущественно основной компонентой. Как видно из таблицы, кислотная составляющая для воска имеет величину на четыре порядка (в 10000 раз) меньше, чем основная. Таким образом, можно говорить об определенной монополярности воска.

3. В качестве рабочей гипотезы выдвинуто предположение о преимущественной совместимости воска и березы.

Для модифицированных образцов древесины установлено (таблица 5), что характер изменения полярности для исследуемых пород почти одинаков. Происходит снижение доли кислотно-основной компоненты в следующей последовательности модификаторов: парафин > воск > ПФС. То есть, максимальный эффект деполяризации наблюдается для пентафталевой смолы. Для воска и ПФС отмечено снижение кислотной составляющей у всех пород, а для парафина наблюдается обратная тенденция, то есть рост кислотной компоненты.

Таблица 5. Краевые углы тестовых жидкостей и составляющие свободной поверхностной энергии исследуемых материалов

Материал	$\theta^0$			$\sigma^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^-$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{AB}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$ , %
	МИ	Аq	ФА						
Парафин									
Сосна	45	105	92	37,01	2,96	4,01	6,89	43,90	15,69
Береза	33	115	67	42,94	6,58	19,91	22,90	65,83	34,78
Дуб	57	118	77	30,30	0,48	1,09	1,45	31,75	4,57
Воск									
Сосна	57	80	76	30,30	16,74	0,52	5,90	36,20	16,30
Береза	35	84	76	31,50	11,87	0,45	4,61	36,05	12,78
Дуб	47	75	77	35,93	25,46	2,29	15,28	51,21	29,84
ПФС									
Сосна	30	88	52	44,22	0,37	0,49	0,86	45,09	1,90
Береза	35	80	58	42,03	5,92	0,0011	0,16	42,19	0,38
Дуб	20	88	60	47,78	1,79	0,072	0,72	48,50	1,47
Примечание: $\theta^0$ - краевой угол смачивания; МИ, Аq, ФА – названия тестовых жидкостей, соответственно дийодметан, вода, формамид.									

Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты согласуются со структурой и функциональным содержанием как модификаторов (таблица 3), так и физико-



химическими (таблица 2) и энергетическими показателями используемых пород древесины

### Заключение

Отработана методика определения составляющих СПЭ твердых тел в соответствии с методом тестовых жидкостей Ван-Осс-Гуда. Проведен анализ соотношений компонентов СПЭ для различных пород древесины и модификаторов.

Установлено, что древесина всех исследуемых пород является полярным материалом, который по степени полярности можно расположить в следующий ряд: береза > сосна > дуб, при значительном преимуществе березы в основном за счет кислотной составляющей, которая практически на порядок превышает аналогичный показатель для дуба и сосны.

Для модификаторов показано, что по степени полярности их можно расположить в следующий ряд: воск < парафин < ПФС. Причем воск как наименее полярный из модификаторов, отличается пренебрежимо малой величиной (отличие в три порядка) кислотной составляющей. Поэтому его можно рассматривать в качестве монополярного вещества, которое наиболее эффективно будет совмещаться с материалами, поверхность которых будет включать соизмеримую по величине кислотную компоненту, что наблюдается в случае древесины березы.

Получены зависимости характера свободной поверхностной энергии древесины от породы, а также выявлен порядок изменения полярности модификатора в зависимости от химического состава и структуры. На основании анализа результатов проведенных исследований была сформулирована рабочая гипотеза о преимуществе в совместимости для пары порода древесины - модификатор, имеющих существенное отличие по полярной составляющей. Правомерность гипотезы предполагается оценить в последующих работах. На основании анализа результатов проведенных исследований были сформулированы основные выводы и рекомендации, исходя из которых, можно говорить о перспективности данных исследований и возможности в дальнейших работах развить и уточнить выявленные тенденции.

### Список литературы

1. Синергетика композиционных материалов / В. И. Соломатов. – Липецк: НПО «Ориус», 1994. – 153 с.
2. Бормотов А.Н. Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации: монография / А.Н. Бормотов, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, А.М. Данилов, Ю.А. Соколова. – М: Издательство «Палеотип», 2006. – 272 с.
3. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Monopolar surfaces // *Chem. Rev.* 1988. - V. 88. - P. 927-941-
4. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies //In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum, 1992. P. 1-27.
5. Богомолов, Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений / Б.Д. Богомолов. – М.: Лесн. пром-ть, 1973. – 400 с.
6. Харук, Е.В. Проницаемость древесины газами и жидкостями / Е.В. Харук. – Новосибирск: Наука, 1976. – 190 с.

**Глазков Сергей Сергеевич** - к.т.н., доцент каф. химии Воронежского архитектурно-строительного университета

**Козлов Владимир Анатольевич** - д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической механики Воронежского архитектурно-строительного университета

**Пожидаева Александра Евгеньевна** – студент Воронежского архитектурно-строительного университета

**Рудаков Олег Борисович** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета

**Glazkov Sergey S.** - c.th.n., docent of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, E-mail: [glazkov@mail.ru](mailto:glazkov@mail.ru)

**Kozlov Vladimir A.** – d.f.-m.n., professor of theoretical mechanical of Voronezh state university of architecture and civil engineering

**Pozhidaeva Alexandra E.** – student of Voronezh state university of architecture and civil engineering

**Rudakov Oleg B.** – d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, E-mail: [robi@ymail.ru](mailto:robi@ymail.ru)



УДК 541.64:678.01

## Хемосорбционные процессы при создании целлюлозосодержащих композитов

Глазков С.С., Рудаков О.Б.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Поступила 18.12.2008 г.

### Аннотация

Показана возможность хемосорбции при совмещении реакционноспособных, функциональных соединений и олигомеров при совмещении их методом изотермической диффузионной пропитки с дальнейшей термообработкой. Определены оптимальные условия, которые определяют наиболее высокие физико-механические показатели модифицированных природных композитов. Установлена методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа способность отдельных соединений к химическому взаимодействию по функциональным группам с целлюлозной составляющей композита. Предложены возможные схемы взаимодействия, расположения в структуре и характер влияния на свойства природного композита.

**Ключевые слова:** химия твердого тела, сорбционные и хемосорбционные процессы, целлюлоза, древесина, диффузия, макро- и микропоры, адсорбция.

The opportunity chemisorption is shown at overlapping reactive, functional connections and low-molecular polymers at overlapping by their method isothermal diffusion impregnations with the further heat treatment. Optimum conditions which define the highest physic mechanical parameters of the modified natural composites are certain. It is established by a method of infrared-spectroscopy and DTA - the test ability of separate connections to chemical interaction on functional groups from a cellulose component of a composite. Are offered potential schemes of interaction, an arrangement in structure and character of influence on properties of a natural composite.

**Key words:** chemistry of a firm body, sorption and chemisorptions processes, cellulose, wood, diffusion, macro-and micro porous, adsorption.

### Введение

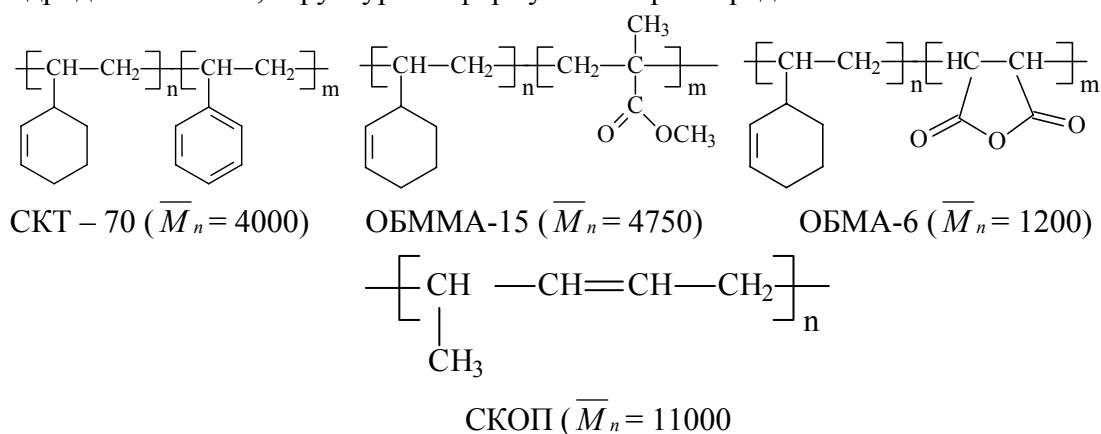
Известно, что пропитка древесины является сложным массообменным процессом, который сопровождается различными явлениями, в том числе сорбцией, хемосорбцией, диффузией и др.

Уровень качества природных композиционных материалов на основе древесины в большой степени определяется их способностью сохранять формостабильность в условиях эксплуатации с переменной влажностью. Потому существуют разнообразные пропитывающие растворы на основе различных соединений, в том числе и латексных систем, призванных решить указанную проблему.

Однако в силу разнообразия пород древесины и ее особенностей как природного композита решения проблемы стабилизации формоустойчивости древесины и композитов на ее основе пока не нашла своего признанного решения. Немаловажное значение в решении данной проблемы имеет задача целенаправленного межфазного взаимодействия между целлюлозной составляющей и модификатором на уровне клеточной системы природного композита [1]. Однако природа этого взаимодействия очень сложна и до конца не выяснена [2].

## Эксперимент

В эксперименте использованы глицерин и синтезированные сополимеры 4-винилциклогексена-1 (ВЦГ) со стиролом СКТ-70 (цифра обозначает содержание связанного сомономера), с метилметакрилатом ОБММА-15, малеиновым ангидридом ОБМА-6, структурные формулы которых представлены ниже.



Образцы березы размером  $20 \times 20 \times 30$  мм, высушенные до 8 – 10% влажности, помещают в раствор модификатора (растворителем в случае модификации древесины опытным сополимером - ОБМА-6 являлась вода, СКТ – 70, ОБММА-15, СКОП и ксилол, глицерин как в воде, так и в изопропиловом спирте). Через определенное время вынимали, давали испариться основной массе растворителя в течение суток, а затем термозакаливали в термическом шкафу по программе постепенного подъема температуры в зависимости от изучаемого процесса от комнатной до 130 или 170<sup>0</sup>С. Исходную влажность образцов определяют по ГОСТ 16483.7-71.

Модифицирование фильтровальной бумаги (с содержанием целлюлозы 99,7% и влажностью 5-7 %) осуществляли аналогично.

Выявление равновесной адсорбции контролировалось по изменению содержания олигомерного вещества в древесном образце, а также по изменению сухого остатка пропитывающего раствора [3].

## Обсуждение результатов

Среднестатистические наблюдения показывают преимущественное снижение скорости пропитки в ряду береза, сосна, дуб при некоторых отклонениях для отдельных видов олигомеров, в частности для стиролсодержащего олигомера СКТ-70 и СКОП.

Для растворов олигомеров с молекулярной массой ( $\overline{M}_n$ ), лежащей в пределах от 1500 до 15000, характерно лимитирование процесса внутренним массопереносом, о чем свидетельствуют величины критерия  $Bi \geq 30$ .

О степени взаимодействия макромолекулы с древесинным веществом можно судить по данным о его содержании в древесине после экстракции, в соответствии, с которыми последние можно расположить в следующий ряд: СКОП < ОБММА-15 < СКТ-70 < ОБМА-6.

Сравнение ИК-спектров опытных сополимеров и пропитанной целлюлозы со спектрами исходной целлюлозы показало, что после пропитки и термообработки в образцах целлюлозы наблюдается возникновение полос поглощения в областях:  $1190 \text{ см}^{-1}$ ,  $1160 \text{ см}^{-1}$ ,  $1145 \text{ см}^{-1}$ ,  $1120 \text{ см}^{-1}$ ,  $1090 \text{ см}^{-1}$ . Усиление полос поглощения в этой области характерно для всех видов пропиточных составов и может свидетельствовать об увеличении количества соединений, содержащих эфирные группировки.

Прочность пропитанной фильтровальной бумаги может косвенно свидетельствовать о возможном характере взаимодействия между олигомерным комплексом и целлюлозой, возникающего в процессе пропитки и термообработки. Как следует из данных таблицы 1, прочность пропитанной бумаги существенно выше исходной.

Таблица 1. Прочность фильтровальной бумаги, пропитанной растворами низкомолекулярных полимерных продуктов

Вид олигомера	Предел прочности при разрыве, МПа			
	без сиккатива		с сиккативом	
	X	$\sigma$	X	$\sigma$
Контрольный	14,07	1,19	–	–
СКОП	32,87	7,19	36,89	5,32
СКТ-70	35,58	3,56	40,62	4,86
ОБМА-6	22,06	4,95	45,73	5,37
ОБММА-15	35,62	2,02	38,56	3,21
Натур. олифа	–	–	15,95	0,64
Композ.олифа	–	–	28,56	2,63

Определено, что предел прочности при разрыве модифицированной опытным сополимером фильтровальной бумаги – модели целлюлозы увеличился на  $57 \pm 5\%$ .

Термическим анализом установлено, что повышение прочности и гидрофобности обработанной древесины (таблица 2) происходит за счет взаимодействия модификаторов с активным лигноцеллюлозным комплексом древесины (рис. 2). Сравнительным анализом деструкции наполнителя (сосновых опилок) и фильтровальной бумаги – модели целлюлозы (рисунок 2 кривые 2, 3) установлено, что пики кривых 2 и 3 практически совпадают. Это говорит о преобладании в составе древесных опилок целлюлозы, которая разлагается при  $250 - 350^{\circ}\text{C}$  (интенсивный экзотермический распад при температуре  $275 - 280^{\circ}\text{C}$ ).

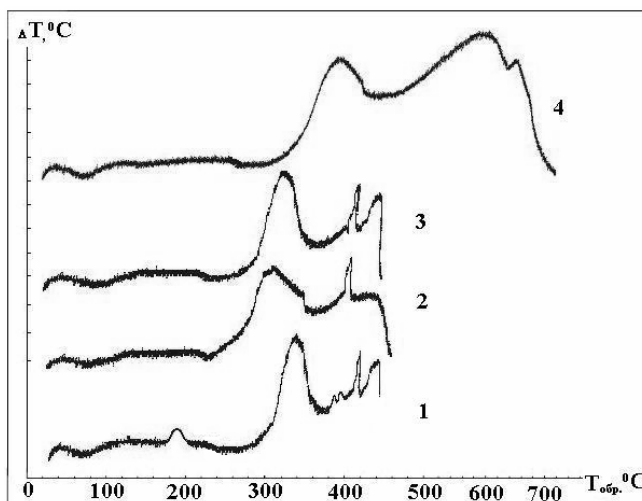
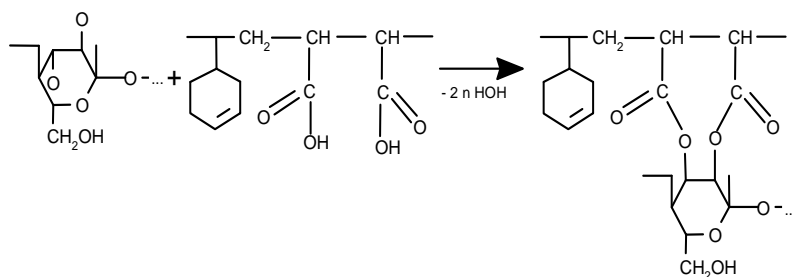


Рис. 1. Кривые ДТА разложения: 1 – фильтровальной бумаги, модифицированной глицерином; 2 – сосновых опилок; 3 – фильтровальной бумаги; 4 – обработанных сополимером опилок

Качественный анализ термических кривых чистой измельченной целлюлозы и модифицированной глицерином показал в случае модифицированной целлюлозы появление трех новых максимумов в области 190, 387 и 395<sup>0</sup>С, характеризующих разложение предположительно простых эфиров целлюлозы и глицерина (рис. 1, кривые 1, 3).

Температура стеклования ( $T_g$ ) целлюлозы характеризуется специфичным изломом на кривой и равна 220<sup>0</sup>С. Согласно термической кривой ДТА модифицированных сосновых опилок (рис. 1 (4)) при модификации произошел сдвиг термического разложения компонентов в область высоких температур, с 250<sup>0</sup>С до 310<sup>0</sup>С, то есть, возросли термостойкость древесины и  $T_g$  целлюлозы. При этом происходит уменьшение теплового эффекта пика, характеризующего разложение целлюлозы и сдвиг его в область высоких температур. Повышение  $T_g$  целлюлозы древесины при введении сополимера (рис. 1(4)) свидетельствует о том, что в целлюлозе появились дополнительные заместители (сополимер-модификатор), ограничивающие сегментальную подвижность макромолекул: заместители в боковой цепи вызывают в полимерах структурную асимметрию, повышают жесткость и обеспечивают более сильное межмолекулярное взаимодействие из-за более плотной упаковки цепей. Последнее является желательным, так как способствует повышению упругости и прочности материала (табл. 4.3).



Результаты физико-механических испытаний модифицированных образцов березы (табл. 2), фильтровальной бумаги и термический анализ (рис. 2) свидетельствуют о возможности образования химических связей между компонентами древесины и сополимером ОБМА-6. Процесс подобного взаимодействия на примере целлюлозы можно представить в виде следующей схемы.

Характерной особенностью модифицированных образцов на начальном этапе пропитки при малом содержании глицерина является уплотнение их структуры, о чем свидетельствует минимум тангенциального и радиального набухания (рис. 3), который находится в отрицательной области. Отмеченный эффект можно рассматривать как способность молекул глицерина образовывать более устойчивые водородные связи с компонентами древесины, а возможно, и более прочные ковалентные связи.

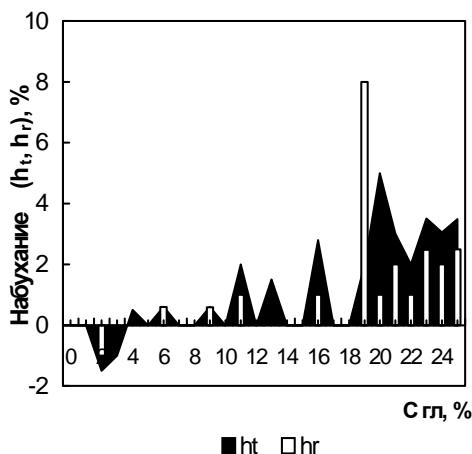


Рис. 2. Остаточное набухание ( $h_t$  – тангенциальное и  $h_r$  – радиальное) в зависимости от содержания глицерина

Поэтому в условиях низкой концентрации последнего в структуре древесины происходит, вероятно, замещение ряда ориентированных посредством водородных связей молекул воды на молекулы глицерина, занимающие меньший объем. С ростом содержания глицерина и последующего вытеснения молекул воды происходит укрупнение водородных ассоциатов и увеличение линейных размеров образцов древесины (рис. 2).

Характер размещения полимерных макромолекул в структуре пропитанных образцов древесины выясняли методами фото- и электронной микроскопии лазерных срезов.

Последовательные срезы приведены на рис. 3. Внешняя поверхность древесного образца, модифицированного СКОП (рис. 3а), представляет собой неоднородный по плотности полимерный слой без видимых разрывов сплошности покрытия. На последующих срезах (рис. 3 б,в,г) полимерная фаза, редая, становится более однородной, но с разрывами, которые на последнем слое выглядят как незаполненные водопроводящие каналы, где больше вероятности пройти большему числу макромолекул с более высокой молекулярной массой. Причем, так как диффузия протекает одновременно с двух сторон, то на определенном этапе внутри образца возникает воздушный “мешок” препятствующий проникновению олигомера внутрь.

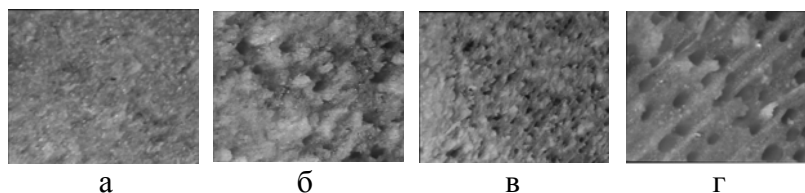


Рис. 3. Микрофотографии лазерных срезов стабилизированной березы а – внешняя торцевая поверхность; б,в,г – первый, второй и третий лазерные срезы соответственно при увеличении  $50 \times$

Установлено, что сополимер ОБМА-6 способен проникать на клеточный уровень структуры древесины, плотно заполняя полость клетки (рис. 4в и 4г), что способствует повышению характеристик водостойкости пропитанных образцов за счет уменьшения порового пространства и снижения доступа молекул воды к клеточной стенке.

Расположение олигомера ОБМА-6 на уровне клетки представлено на рис. 4. Снимок лазерного среза выполнен с помощью электронного микроскопа ESEM (USA).

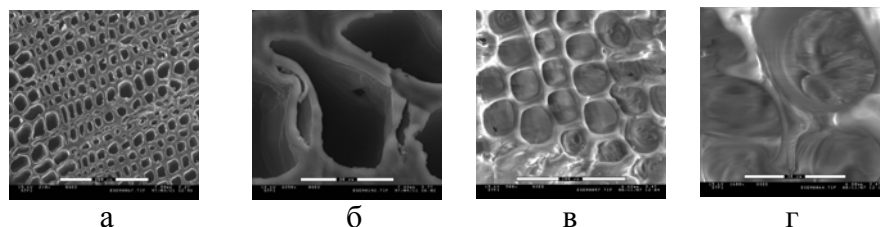


Рис. 4. Электронные снимки расположения олигомера на клеточном уровне сосны

а – клетки сосны без олигомера (500×); б – клетки и межклеточный лигноцеллюлозный матрикс (1600×); в – клетки сосны с олигомером; г – олигомер в клетке и межклеточном лигноцеллюлозном матриксе

В результате статистической обработки получена оптимизационная модель режима совмещения древесины с модификатором в виде системы уравнений регрессии, коэффициенты которых определены по результатам ПФЭ  $2^4$  при коэффициенте доверительной вероятности  $p < 0,05$ . Уравнения регрессии исследовались на экстремум по методу Фиакко и Маккормика с ограничениями, наложенными на факторы:

- концентрация раствора олигомера (фактор  $X_1$ , %)  $20 \leq X_1 \leq 40$ ;
- продолжительность пропитки (фактор  $X_2$ , ч)  $4 \leq X_2 \leq 8$ ;
- температура пропитывающего состава (фактор  $X_3$ , °C)  $60 \leq X_3 \leq 90$ ,
- концентрация сиккатива (фактор  $X_4$ , %)  $2 \leq X_4 \leq 4$ .

Для оптимизации при наличии ограничений использовался метод внутренних штрафных функций, реализованный на ПЭВМ.

Сопоставление полученных результатов позволило определить условия реализации опытов, в которых все указанные целевые функции были оптимальны одновременно.

В соответствии с оптимизационным решением системы регрессионных уравнений по вышеназванному алгоритму наиболее эффективные режимы модификации имеют следующие значения: концентрация полимерного продукта, % мас. – 35...45; содержание сиккатива, % мас. – 4,0; время пропитки, ч – 6...8; температура пропитывающего состава, °C – 70...90; температура сушки, °C – 115...125; продолжительность сушки, ч – 2,5.

Как следует из представленных в табл. 2 данных, функциональная зависимость показателей обработанной древесины в зависимости от содержания олигомера носит в представленном диапазоне монотонный характер и является оптимальным для получения ряда древесных композиционных материалов (паркет, панели, втулки и др.)[4].



Таблица 2. Расчетные и экспериментальные показатели целлюлозосодержащего композиционного материала

Содержание стабилизатора, %		Объемное разбухание за 24 ч, %		Водопоглощение за 24 ч, %		Предел прочности вдоль волокон, МПа		Твердость торцевой поверхности, Н/мм <sup>2</sup>		Истираемость Торцевой поверхности, см <sup>3</sup>	
расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
4,5	5,4	13,0	13,1	48,8	49,0	68,7	67,0	116	115	0,095	0,093
12,0	12,4	8,5	8,0	33,8	34,0	82,7	84,0	121	125	0,076	0,073
22,3	21,4	4,5	4,4	24,5	25,0	100,9	101,0	135	139	0,055	0,057
35,1	35,8	2,8	2,7	11,3	12,0	126,2	126,0	146	147	0,041	0,039
0		16,3		95,6		38,0		113		0,108	

### Заключение

Результаты исследований показали, что сорбция низкомолекулярного реакционноспособного олигомера и глицерина на развитой поверхности целлюлозосодержащих систем в условиях изотермической пропитки при высокотемпературной сушке способна сопровождаться химическими взаимодействиями (хемосорбцией). Установлена возможность образования гетерофазных комплексов между целлюлозой и модификаторами. Предложены схемы образования таких комплексов и возможное объяснение причин повышения физико-механических показателей подобных композиционных материалов.

### Список литературы

1. Синергетика композиционных материалов / В. И. Соломатов. – Липецк: НПО «Ориус», 1994. – 153 с.
2. Бормотов А.Н. Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации: монография / А.Н. Бормотов, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, А.М. Данилов, Ю.А. Соколова. – М: Издательство “Палеотип”, 2006. – 272 с.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.
4. Вигдорович, А.И. Древесные композиционные материалы в машиностроении: справочник / А.И. Вигдорович, Г.В. Сагалаев, А.А. Поздняков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1991. – 240 с.

**Глазков Сергей Сергеевич** - к.т.н., доцент каф. химии Воронежского архитектурно-строительного университета

**Рудаков Олег Борисович** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета

**Glazkov Sergey S.** - c.th.n., docent of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, E-mail: [glazkov@mail.ru](mailto:glazkov@mail.ru)

**Rudakov Oleg B.** – d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, E-mail: [robi@vmail.ru](mailto:robi@vmail.ru)



УДК 544.47:544.344:544.723.212

## Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы

Соловьева А.А., Лебедева О.Е.

*Белгородский государственный университет, Белгород*

Рёсснер Ф.

*Ольденбургский университет, ФРГ*

Поступила 11.01.2009

### Аннотация

Получены сорбционные характеристики синтетических аморфных железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы. Показано, что в водном растворе 2,4-динитрофенола, содержащем пероксид водорода, в присутствии железосиликатов происходят как окислительная деструкция, так и адсорбция динитрофенола. При высоком, до 14 мас. %, содержании железа в железосиликате процесс деструкции динитрофенола становится преобладающим.

**Ключевые слова:** инактивация, сорбция, железосиликаты, динитрофенол, пероксид водорода

Sorption characteristics of synthetic amorphous ferrosilicates applied as components of oxidative system have been obtained. Both oxidative degradation and sorption of 2,4-dinitrophenol were shown to take place in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide and ferrosilicate. The process of degradation became predominant when iron content in ferrosilicate is increased up to 14 mass %.

**Key words:** inactivation, sorption, ferrosilicates, dinitrophenol, hydrogen peroxide

### Введение

Окислительная деструкция органических загрязнителей в настоящее время рассматривается как альтернатива их биодegradации, особенно в случаях, когда биодegradация протекает медленно и неглубоко. Поиску окислительных систем посвящено значительное количество исследований. Так, перспективными считают окислительные системы на основе пероксида водорода, в которых из пероксида водорода генерируются радикальные частицы. Наиболее известные из таких систем – реактив Фентона, представляющий собой пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II), и система Раффа, где используется железо (III) [1-2]. Действие этих гомогенных систем изучено довольно подробно. Однако их существенным недостатком является введение ионов железа в очищаемую воду.

Большой интерес представляет разработка гетерогенной системы, действующей по аналогичному принципу: активация пероксида водорода происходит ионами железа, однако они находятся в твердой фазе и раствор не загрязняют. В литературе известны, например, работы, где в качестве твердого источника железа в процессе Фентона используют сапонитовые глины [3], в которых имеются способные к обмену на катионы железа. В работе [5] авторы использовали  $\text{Fe(III)-Al}_2\text{O}_3$  катализатор для окисления красителя фиолетового в присутствии пероксида водорода и УФ-излучения; содержание железа в катализаторе составляло от 15 до 45%. Предпринимаются попытки использовать и другие твердые носители, в которых железо находится либо в катионообменном состоянии, либо в виде фазы оксида железа. Общими требованиями к твердым источникам железа для окислительно-деструктивных процессов являются устойчивость в окислительных средах, доступность для взаимодействия с пероксидом водорода, находящимся в растворе. Значительную роль играет и такой фактор, как сорбционная способность железосодержащей твердой фазы по отношению к субстрату: желательнее, чтобы вклад сорбции в совокупность всех протекающих в системе процессов был незначителен. Иными словами, оптимальным представляется гетерогенно-гомогенное протекание процесса: формирование гидроксидных радикалов происходит на поверхности, а окислительно-деструктивные процессы разрушения органических соединений протекают в растворе, при этом ионы железа в раствор не переходят.

В задачу настоящей работы входило получение сорбционных характеристик синтетических аморфных железосиликатов, проявивших себя как эффективные в процессе Раффа твердые источники железа, и оценка значимости сорбционных свойств для процесса окислительной деструкции динитрофенолов.

## Эксперимент

В работе использовались 2,4-динитрофенол квалификации “чда”, пероксид водорода “медицинский”, точное значение концентрации которого определяли методом окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия в кислой среде,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки “хч”.

Синтезированы и исследованы 3 образца железосиликатов с различным содержанием железа. Железосиликаты синтезировали методом соосаждения компонентов из раствора при совместном гидролизе спиртового раствора тетраэтоксисилана и водного раствора хлорида железа. Во всех случаях мольное отношение тетраэтоксисилан:вода составляло 1:4 и массовое соотношение тетраэтоксисилан:спирт было 1:1.

Каталитическое окисление 2,4-динитрофенола протекало при комнатной температуре в водных растворах объемом 25 мл. Концентрация субстрата была одинаковой и составляла 0,25 ммоль/л, навеска железосиликата - 4 г/л, концентрация пероксида водорода 0,2 моль/л. За ходом процесса следили с помощью измерения оптической плотности раствора. Оптическую плотность измеряли на фотометре КФК-3-01 при длине волны 345 нм.

Сорбцию 2,4-динитрофенола из водного раствора на железосиликатах изучали в статических условиях при 22°C. Содержание 2,4-динитрофенола в растворе варьировалось от 0,015 до 0,350 ммоль/л, навеска железосиликата составляла 4 г/л. Поскольку окисление 2,4-динитрофенола протекает при pH 3,8, то и при изучении сорбции значение pH поддерживали равным  $3,8 \pm 0,2$ , при необходимости подкисляя

раствор азотной кислотой. Сорбционное равновесие в изучаемых системах устанавливалось в течение 4-х суток.

Удельная поверхность всех образцов железосиликатов была определена методом низкотемпературной адсорбции азота. Эксперимент проводился автоматически на установке AUTOSORB-1С, фирмы Quantachrome Corporation. Перед адсорбцией навеску образца нагревали до 300 °С в течение 3 часов в токе инертного газа.

## Обсуждение результатов

Синтезированные образцы железосиликатов применяли в качестве твердых источников железа при разложении 2,4-динитрофенола пероксидом водорода в водном растворе. Характеристики образцов представлены в таблице 1. Можно отметить, что железосодержащие образцы обладают развитой удельной поверхностью. Степень превращения 2,4-динитрофенола, по всей вероятности, зависит как от содержания железа, так и от площади поверхности железосиликата. Наилучший результат достигается в присутствии образца с высоким содержанием железа и максимальным размером поверхности.

Таблица 1. Характеристики железосиликатных компонентов окислительной системы

Образец (содержание железа, мас.%)	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Степень превращения 2,4-динитрофенола за 1 сутки, %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub> (5,31)	265	24,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub> (6,78)	211	14,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub> (14,00)	396	45,6

Описанные эксперименты позволили зафиксировать факт постепенного снижения концентрации динитрофенола в растворе в присутствии пероксида водорода и твердой добавки – железосиликата. Следовало оценить, в какой степени наблюдаемое снижение обусловлено именно окислительно-деструктивным превращением динитрофенола. Нельзя было исключать возможность адсорбции динитрофенола железосиликатами. В связи с этим сорбционные свойства железосиликатов были изучены более подробно.

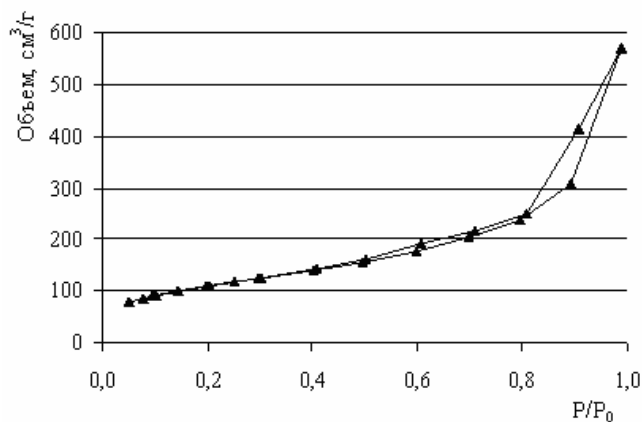


Рис. 1. Изотерма низкотемпературной адсорбции-термодесорбции азота на образце Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*SiO<sub>2</sub> (14,00)

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота однотипны для всех трех железосиликатов. Для примера на рис. 1 представлена изотерма для образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (14,00). Данный вид изотермы можно отнести к IV типу по классификации БДДТ [5]. Такой вид изотерм обычно свойственен твердым телам, имеющим мезопоры по классификации Дубинина. Кроме того, представленная изотерма образует петлю гистерезиса, по классификации Де Бура относящуюся к типу В, который характерен для щелеобразных пор.

По пористости и среднему размеру пор данные железосиликаты можно отнести к микропористо-мезопористым телам (рис. 2). Можно видеть, что у всех образцов вклад пор, доступных для молекулы динитрофенола, достаточно велик.

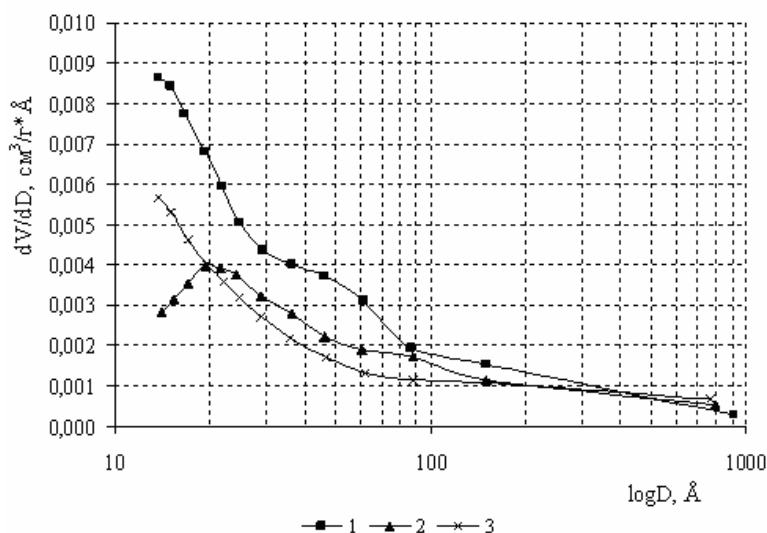


Рис. 2. Распределение пор по объему для железосиликатов: 1 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (14,00); 2 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (6,78); 3 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (5,31).  $V$  – объем пор,  $D$  – диаметр пор

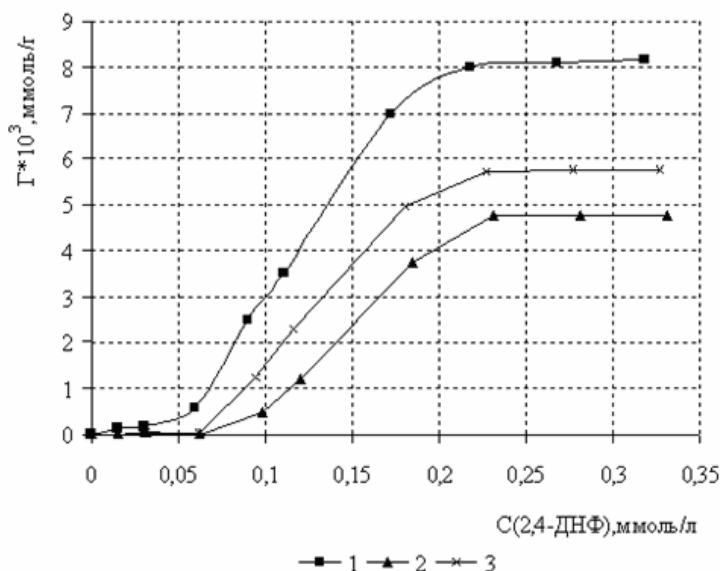


Рис.3. Изотермы адсорбции 2,4-ДНФ на различных железосиликатах: 1 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (14,00); 2 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (6,78); 3 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (5,31)

Таблица 2. Сорбционные характеристики железосиликатов

Образец (содержание железа, мас.%)	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Предельная адсорбция $\Gamma_{\infty}$ , мкмоль/г	Удельная адсорбция, мкмоль/м <sup>2</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub> (14,00)	396	8,1	0,020
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub> (5,31)	265	5,8	0,022
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub> (6,78)	211	4,8	0,023

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции 2,4-динитрофенола из водного раствора на железосиликатах. Все три изотермы подобны; предельная адсорбция динитрофенола для образцов увеличивается симбатно росту их удельной поверхности (табл. 2). В расчете на единицу площади поверхности предельная адсорбция для всех образцов практически одинакова, что свидетельствует об адсорбции на поверхностях одинаковой природы.

Из данных рис. 3 видно, что изотермы имеют S-образную форму. При малых концентрациях субстрата адсорбция близка к нулю, затем резко возрастает и достигает предельного значения. Вероятно, это связано с низким сродством молекул адсорбата с адсорбентом. В подобных случаях заполнение монослоя происходит в основном за счет взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности.

При концентрации динитрофенола в растворе 0,25 ммоль/л количество сорбированного динитрофенола составляет, в зависимости от образца железосиликата, от 7,5 до 13% от начального содержания динитрофенола в растворе. Существенно, что сорбционное равновесие устанавливается в течение примерно четырех суток. В то же время при окислительно-деструктивном превращении динитрофенола с участием пероксида водорода за сутки происходит уменьшение концентрации динитрофенола в системе на 12-50%. Таким образом, снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и железосиликата, обусловлено как деструктивными процессами, так и процессами сорбции динитрофенола на железосиликате. Для образца с высоким содержанием железа и развитой поверхностью процессы деструкции являются преобладающими.

## Заключение

1. Показано, что в системе, содержащей водный раствор пероксида водорода и твердый аморфный микро-мезопористый железосиликат, может протекать окислительная деструкция динитрофенола.

2. Установлено, что величина предельной адсорбции 2,4-динитрофенола на железосиликатах зависит от размеров удельной поверхности и практически не зависит от содержания железа в образцах.

3. Показано, что снижение концентрации 2,4-динитрофенола при действии гетерогенной окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и железосиликата, обусловлено как деструктивными процессами, так и процессами сорбции динитрофенола на железосиликате, причем вклад процессов деструкции возрастает с ростом содержания железа в образце.

## Список литературы

1. Kavitha V., Palanivelu K. Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and Photo-Fenton Processes - A Comparative Study// Journal of Environmental Science and Health. 2003. V. A38. № 7. P. 1215–1231.
2. Barbusinski K., K. Filipek K. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater// Polish Journal of Environmental Studies. 2001. V. 10. № 4. P. 207-212.
3. Ramirez J. H., Costa C. A., Madeira L. M., Mata G., Vicente M. A., Rojas-Cervantes M.L., Lo'pez-Peinado A.J., Marti'n-Aranda R.M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay// Applied Catalysis B: Environmental. 2007. V. 71. P. 44–56.
4. Muthuvel I., Swaminathan M. Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst// Catalysis Communications. 2007. V.8. P. 981–986.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. С.407.

---

**Соловьева Анна Алексеевна** – аспирант кафедры физической, коллоидной и органической химии БелГУ, тел: (4722) 30-11-51

**Лебедева Ольга Евгеньевна** – профессор кафедры физической, коллоидной и органической химии БелГУ. тел.: (4722)30-11-62

**Рёсснер Франк** – профессор, институт общей и прикладной химии, г.Ольденбург, ФРГ

**Solovyeva Anna S.** – post graduate of Faculty of Biology and Chemistry, Belgorod State University, e-mail: [solovyeva@bsu.edu.ru](mailto:solovyeva@bsu.edu.ru)

**Lebedeva Olga E.** – Professor of Belgorod State University, e-mail: [OLEbedeva@bsu.edu.ru](mailto:OLEbedeva@bsu.edu.ru)

**Roessner Frank** – Professor of Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oldenburg Institute of Pure and Applied Chemistry, Germany, E-mail: [Frank.roessner@uni-oldenburg.de](mailto:Frank.roessner@uni-oldenburg.de)



УДК 541

## Применение многослойных колонок для проведения экспрессной адсорбционной очистки при определении хлороорганических пестицидов

Михеева А.Ю., Васильева И.А.

*Центр Исследования и Контроля Воды, Санкт-Петербург,*

Семенов С.Ю.

*ФГУП «Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций», Москва*

Сычев К.С.

*ЗАО «Найтек Инструментс», Москва*

Поступила 11.12.2008

### Аннотация

В Центре Исследования и Контроля Воды (г. Санкт-Петербург) проводятся исследования по разработке унифицированной процедуры подготовки пробы для определения приоритетных загрязнителей: ПХДД, ПХДФ, ХОП, ПХТ, ПАУ и фталатов – в различных экологических матрицах. В основу исследований положена идея экспрессной адсорбционной очистки экстрактов с применением многослойных колонок, заполненных адсорбентами различных типов. В этой работе приведены данные исследования по применению унифицированной процедуры подготовки пробы с применением многослойных картриджей для определения хлороорганических пестицидов.

**Ключевые слова:** ТФЭ, твердофазная экстракция, хлороорганические пестициды, ГХ-МС анализ

Water Research and Control Center, Saint-Petersburg is keeping on the extensive studies of the novel uniform SPE approach for the sample preparation of various environmental pollutants including PCBs, PCDDs, PCDFs, PCTs, PAHs, phthalates and organochlorine pesticides. The key idea is to use for SPE procedure the uniform multi-layer cartridges filled with the number of adsorbents of different types. This work describes the results of applying uniform SPE procedure for organochlorine pesticides.

**Key words:** SPE, solid phase extraction, organochlorine pesticides, GC/MS analysis

### Введение

Глобальное загрязнение окружающей среды и неблагоприятная экологическая ситуация в промышленных районах обуславливают необходимость постоянного эколого-аналитического контроля (ЭАК) за загрязнением воздуха,



качеством питьевой воды и накоплением токсичных соединений в почве и донных отложениях.

В соответствии с различными международными соглашениями, в том числе Стокгольмской конвенцией, около 60 химических веществ вошли в списки, предусматривающие ограничение их распространения. Из этих соединений 12 органических веществ, названных «грязной дюжиной», выделены в группу стойких органических загрязнителей (СОЗ): алдрин, эндрин, диэлдрин, мирекс, ДДТ, гексахлорбензол, гептахлор, токсафен, хлордан, полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ). В 2003 г. в рамках проекта, направленного на проведение оценки угрозы СОЗ для здоровья человека и окружающей среды, ООН рекомендовала расширить список контролируемых химических соединений, включив в него, в том числе 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и шесть эфиров фталевой кислоты – фталатов.

Для создания эффективной системы мониторинга приоритетных загрязнителей необходимо решение проблемы упрощения, ускорения и удешевления ЭАК. В связи с этим, чрезвычайно своевременной можно было бы рассматривать задачу по разработке комплексного подхода к анализу приоритетных загрязнителей на основе унификации существующих методов их определения.

Подобного рода исследовательская работа давно ведется в Центре Исследования и Контроля Воды (г. Санкт-Петербург). Основной целью является поиск путей для унификации процедуры подготовки экстракта пробы при определении приоритетных загрязнителей в различных экологических матрицах методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. В основу исследований положена идея экспрессной адсорбционной очистки экстрактов с применением многослойных колонок, заполненных адсорбентами различных типов.

Адсорбционная очистка на многослойных колонках является стандартной процедурой подготовки пробы при определении ПХБ. В большинстве случаев такая очистка экстракта позволяет определять аналиты в сложных экологических матрицах на следовом уровне (1-2 пг на ввод). По этой причине в основу унифицированной процедуры была положена именно эта схема очистки экстракта.

В этой работе приведены экспериментальные данные по применению унифицированной процедуры для определения хлороорганических пестицидов (ХОП).

## Эксперимент

### *Реагенты*

В работе применялись растворители: гексан, метиленхлорид марки «pesticide grade» фирмы Merck. Для адсорбционной очистки применялись окись алюминия и силикагель фирмы Merck. Марка окиси алюминия: «Aluminum oxide 60 active basic», размер частиц 0.063-0.200 мм (70-230 меш), активность 1, значение pH 9.0-10.5. Марка силикагеля: «Kieselgel 60», удельная поверхность 480-540 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность 0,74-0.84 г/мл, размер частиц 0.063-0.200 мм (70-230 меш).

В работе применялись стандартные образцы фирмы Ultra Scientific. Выборка включала 26 хлороорганических пестицидов: (1) гексахлорбензол, (2)  $\alpha$  - гексахлорциклогексан, (3)  $\beta$  - гексахлорциклогексан, (4)  $\gamma$  - гексахлорциклогексан, (5)  $\varepsilon$  - гексахлорциклогексан, (6)  $\delta$  - гексахлорциклогексан, (7) алдрин, (8)

диелдрин, (9) эндрин, (10) изодрин, (11) гептахлор, (12) *транс* - гептахлорэпоксид, (13) *цис* - гептахлорэпоксид, (14)  $\alpha$  - эндосульфан, (15)  $\beta$  - эндосульфан, (16) *транс* - хлордан, (17) *цис* - хлордан, (18) оксихлордан, (19) метоксихлор, (20) мирекс, (21) *о,п* - ДДЕ, (22) *п,п* - ДДЕ, (23) *о,п* - ДДД, (24) *п,п* - ДДД, (25) *о,п* - ДДТ, (26) *п,п* - ДДТ (см. рис. 1). Из них 14 соединений: 1, 7, 8, 9, 11, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 – относятся к группе СОЗ.

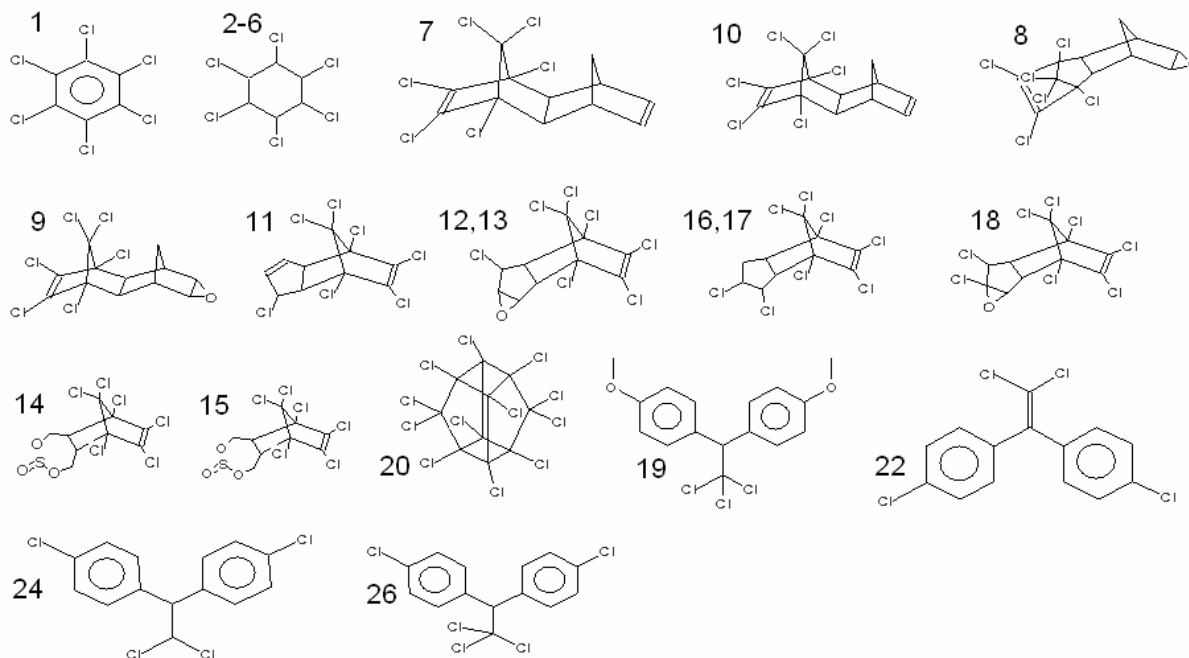


Рис. 1. Структурные формулы хлорорганических пестицидов: 1 - гексахлорбензол; 2-6 - общая формула для всех изомеров гексахлорциклогексана; 7 - альдрин; 10 - изодрин; 8 - диелдрин; 9 - эндрин; 11 - гептахлор; 12,13 - гептахлорэпоксид; 16,17 - хлордан; 18 - оксихлордан; 14 -  $\alpha$ -эндосульфан; 15 -  $\beta$ -эндосульфан; 20 - мирекс; 19 - метоксихлор; 22 - *п,п*-ДДЕ; 24 - *п,п*-ДДД, 26 - *п,п*-ДДТ.

### Способ проведения экстракции

Перед экстракцией твердый образец высушивался и усреднялся в соответствии с ИСО 11464:2006. Для извлечения аналитов из твердых образцов (почва, донные отложения) применяли двукратную ультразвуковую экстракцию в смеси органических растворителей гексан/ацетон 50/50.

## Результаты и обсуждение

### Выбор состава элюента

На первом этапе было необходимо выбрать оптимальный состав смеси гексан/хлористый метилен для элюирования ХОП в процедуре адсорбционной очистки.

Модельный эксперимент проводился на колонке, заполненной 10 мл силикагеля, что соответствует среднему объему адсорбента в многослойной колонке. Смесь ХОП наносили в гексане. Элюирование проводили по программе, приведенной в таблице 1. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 1. Программа элюирования ХОП с колонки, заполненной 10 мл силикагеля

Номер фракции	Состав элюента гексан/хлористый метилен, % об.	Объем фракции, мл
1	95/2	50
2	95/5	50
3	90/10	50
4	80/20	50
5	70/30	50
6	60/40	50
7	50/50	50
8	0/100	50

Таблица 2. Распределение ХОП по фракциям при их элюировании по программе (см. табл. 1) с колонки, заполненной 10 мл силикагеля. Серой заливкой отмечены ячейки таблицы, соответствующие фракциям элюирования ХОП.

№ п/п	Аналиты	Фракции				
		1	2	3	4	5
		Содержание аналитов, % масс.				
1	Гексахлорбензол	100	-	-	-	-
2	$\alpha$ -Гексахлорциклогексан	82	22	-	-	-
3	$\beta$ -Гексахлорциклогексан	16	88	-	-	-
4	$\gamma$ -Гексахлорциклогексан	54	51	-	-	-
5	$\epsilon$ -Гексахлорциклогексан	-	64	42	-	-
6	$\delta$ -Гексахлорциклогексан	42	67	-	-	-
7	Альдрин	110	-	-	-	-
8	Диелдрин	-	-	35	55	-
9	Эндрин	-	-	56	46	-
10	Изодрин	103	-	-	-	-
11	Гептахлор	104	-	-	-	-
12	Транс-Хлордан	72	22	-	-	-
13	Цис-Хлордан	81	19	-	-	-
14	Оксихлордан	12	72	-	-	-
15	Транс-Гептахлорэпоксид	2	90	-	-	-
16	Цис-Гептахлорэпоксид	-	45	66	-	-
17	$\alpha$ -Эндосульфан	-	-	93	10	-
18	$\beta$ -Эндосульфан	-	-	-	43	59
19	Метоксихлор	-	-	-	-	110
20	Мирекс	120	-	-	-	-
21	о,п-ДДЕ	96	-	-	-	-
22	п,п-ДДЕ	104	-	-	-	-
23	о,п-ДДД	92	-	-	-	-
24	п,п-ДДД	98	-	-	-	-
25	о,п-ДДТ	99	-	-	-	-
26	п,п-ДДТ	98	-	-	-	-

Из таблицы 2 видно, что все 26 модельных ХОП количественно элюируются с 10 мл силикагеля в пятой фракции, то есть при элюировании 50 мл смеси гексан/хлористый метилен 70/30.

Заметим, что представленные в таблице данные в рамках рутинного анализа позволяют аналитику выбирать наиболее подходящий состав элюента, количественно вымывающий целевые вещества с минимальной десорбцией примесей.

*Определение степеней извлечения ХОП на многослойных колонках*

Модельную смесь ХОП, содержащую по 200 нг каждого аналита, наносили на слой сульфата натрия монослойной колонки. ХОП элюировали 50 мл смеси гексан/хлористый метилен 70/30, элюат собирали и концентрировали. Определение ХОП выполняли методом внутреннего стандарта.

Таблица 3. Результаты определения степеней извлечения ХОП при их элюировании с многослойных колонок различного типа. Форма представления результата: степень извлечения, % (СКО, % при n = 6). Цветом отмечены области таблицы со степенями извлечения менее 80%.

N	Sil/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sil/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Sil/КОН	Sil/AgNO <sub>3</sub>	Cu	Sil/КОН Sil/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Sil/AgNO <sub>3</sub>
1	101 (5,2)	102 (6,4)	99,5 (5,3)	99,5 (1,8)	106 (6,7)	105 (5,7)
2	99,5 (3,6)	98,5 (1,2)	97,5(6,2)	99,5 (2,0)	102 (5,5)	98,8 (2,1)
3	97,2 (5,0)	98,8 (4,4)	100 (2,5)	99,2 (3,2)	97,7 (4,2)	95,4 (4,4)
4	96,5(6,3)	102 (4,7)	104(9,2)	99,6 (2,8)	108 (4,4)	81,5 (4,9)
5	98,0 (4,4)	101 (5,2)	75,7 (9,3)	101 (3,3)	96,7 (5,1)	65,8 (12)
6	93,5 (4,2)	102 (6,2)	95,4 (6,7)	111 (1,5)	104 (6,2)	104 (3,5)
7	2,80 (80)	104 (5,7)	104 (2,8)	98,4 (6,2)	103 (4,3)	95,5 (5,5)
8	0	92,7 (7,8)	83,5 (3,6)	103 (3,4)	102 (7,9)	99,4 (3,9)
9	0	0	0	115 (7,2)	103 (3,7)	0
10	0	99,4 (6,9)	94,7 (4,3)	97,5 (3,8)	100 (6,6)	95,8 (4,2)
11	102 (3,2)	108 (4,3)	102 (3,2)	3,25 (86)	90,2 (5,3)	6,75 (68)
12	102 (3,5)	104 (2,7)	99,2 (4,4)	98,3 (4,2)	105 (5,8)	99,9 (4,3)
13	100 (2,7)	100 (3,5)	100 (5,6)	102 (3,9)	101 (2,7)	100 (5,6)
14	99,3 (5,6)	96,8 (4,7)	99,6 (1,7)	94,4 (6,8)	100 (2,4)	96,6 (2,2)
15	0	93,5 (4,4)	95,7 (6,3)	98,9 (6,5)	101 (3,0)	94,5 (6,3)
16	81,5 (5,1)	104 (2,8)	103 (2,9)	103 (3,7)	100 (2,9)	98,5 (5,4)
17	72,5 (10)	102 (3,5)	108 (3,8)	109 (5,1)	101 (3,4)	92,7 (3,7)
18	27,3 (65)	100 (5,5)	60,5 (8,7)	104 (3,2)	100 (2,1)	44,5 (16)
19	0	107 (3,8)	118 (2,5)	84,8 (6,7)	100 (3,8)	83,4 (2,4)
20	93,4 (6,6)	97,5 (4,8)	102 (4,5)	97,5 (6,4)	104 (4,6)	95,5 (4,1)
21	99,0 (5,2)	104 (4,4)	99,5 (4,1)	106 (3,6)	108 (3,7)	99,5 (7,1)
22	101 (3,4)	101 (3,1)	101 (2,5)	101 (2,8)	101 (4,3)	103 (5,4)
23	103 (2,9)	103 (2,9)	108 (3,4)	106 (3,9)	100 (6,3)	96,8 (5,7)
24	110 (2,7)	101 (2,9)	107 (6,2)	103 (6,4)	98,5 (5,4)	98,5 (4,9)
25	94,5 (4,5)	103 (4,9)	101 (3,7)	103 (3,1)	104 (3,7)	96,5 (4,6)
26	100 (4,1)	106 (3,4)	108 (4,2)	105 (3,7)	99,2 (4,6)	113 (5,2)

Из таблицы 3 видно, что процедура адсорбционной очистки с использованием силикагеля, модифицированного серной кислотой, неприемлема для 7 из 26 модельных ХОП (7-10, 15, 18, 19) по причине их неустойчивости при контакте с этим типом адсорбента (степени извлечения менее 50%). В то же время,

адсорбционная очистки с использованием силикагеля, модифицированного гидроксидом калия, неприемлема всего для одного ХОП (9).

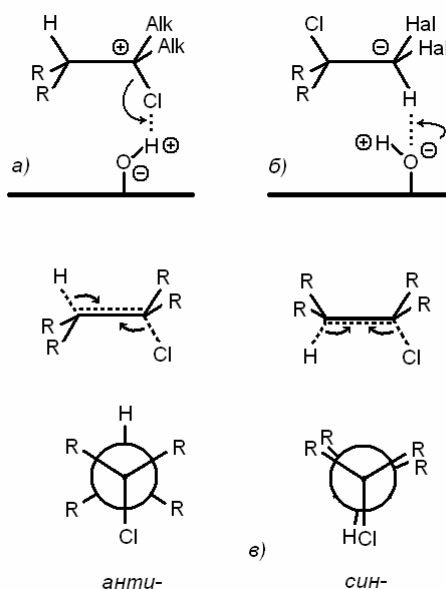


Рис. 2. Иллюстрации, поясняющие механизмы первой стадии реакции элиминирования для ХОП. а) при кислотном катализе (по Марковникову), б) при основном катализе (по Гофману), в) быстрая электронная перегруппировка при благоприятной анти- или син- конформации ХОП

Такой результат был ожидаем, поскольку деградация ХОП ускоряется при кислотном или основном катализе, особенно для соединений с син- или анти-конформацией (см. рис. 2).

Для уменьшения влияния кислотного катализа адсорбент, модифицированной серной кислотой, был заменен силикагелем, модифицированным менее сильной фосфорной кислотой. В результате чего степень извлечения оказалась неприемлемой только для одного ХОП (9) - эндрина. По всей видимости, эндрин имеет очень «выгодную» син- конформацию и поэтому крайне неустойчив при контакте с любыми кислотами и щелочами.

Для гептахлора неприемлемым оказался контакт с силикагелем, импрегнированным нитратом серебра. Маловероятно, чтобы пестицид деградировал на адсорбенте данного типа. Скорее всего, гептахлор удерживается на модифицированном сорбенте значительно сильнее других ХОП, поскольку имеет двойную связь (см. рис. 1), которая может вступать в  $\pi$ -d взаимодействие с серебром. Можно заметить, что подобную двойную связь имеет и ХОП (7) – альдрин, но он количественно элюируется 50 мл смеси гексан:хлористый метилен (70/30), % об. Возможно способность двойной связи гептахлора к  $\pi$ -d взаимодействию усилена наличием хлора в соседнем ( $\beta$ -) положении, при этом двойная связь  $-C(Cl)=C(Cl)-$  с двумя хлорами в  $\alpha$ - положениях, которая присутствует у большинства ХОП, совершенно не способна к  $\pi$ -d взаимодействию с серебром.

#### *Определение степеней извлечения ХОП на окиси алюминия*

В большинстве случаев применение многослойной адсорбционной колонки является необходимой и достаточной процедурой очистки. Исключением являются образцы, загрязненные различными типами нефтепродуктов, поскольку их компоненты (в основном – насыщенные углеводороды) сохраняются в экстракте до

стадии инструментального анализа, искажая хроматограмму и часто делая невозможным количественное определение аналитов из-за высокого фонового сигнала. В этом случае возникает необходимость в дополнительной очистке экстракта от нефтяных углеводородов.

Применение препаративной хроматографии на различных минеральных сорбентах, в том числе окиси алюминия, позволяет быстро и достаточно эффективно фракционировать соединения, значительно различающиеся по полярности. Однако для разделения ПХБ и нефтепродуктов, характеризующихся близкой полярностью, были подобраны специфические условия подготовки сорбента. Для разделения использовали активную (приготовленную непосредственно перед использованием) щелочную окись алюминия, поскольку только такой полярный сорбент позволял отделить неполярные углеводороды от слабополярных ПХБ.

Поскольку полярность большинства ХОП и ПХБ сопоставимы (они элюируются с силикагеля в 1 и 2 фракции, см. табл. 2), имело смысл попробовать окись алюминия также и для очистки экстрактов ХОП от загрязняющих их углеводородов. Для решения вопроса о возможности применения активного оксида алюминия при определении ХОП, необходимо было оценить их устойчивость на этом сорбенте, поскольку окись алюминия, особенно активированная, способна катализировать различные химические реакции.

Таблица 4. Результаты исследования фракционирования и устойчивости ХОП на оксиде алюминия.

№	Соединение	Выход, %	СКО, %	Фракция выхода
1	Гексахлорбензол	92,1	10	1
2	α-Гексахлорциклогексан	0,6	170	3-4
3	β-Гексахлорциклогексан	90,9	4,7	6-7
4	γ-Гексахлорциклогексан	18,4	94	3-4
5	ε-Гексахлорциклогексан	0	-	-
6	δ-Гексахлорциклогексан	0	-	-
7	Альдрин	29,2	77	3
8	Диелдрин	0	-	-
9	Эндрин	0	-	-
10	Изодрин	83,8	8,6	2-3
11	Гептахлор	0	-	-
12	Транс-Хлордан	82,0	10	4-5
13	Цис-Хлордан	95,8	12	4-5
14	Оксихлордан	0	-	-
15	Транс-Гептахлорэпоксид	0	-	-
16	Цис-Гептахлорэпоксид	0	-	-
17	α-Эндосульфан	0	-	-
18	β-Эндосульфан	0	-	-
19	Метоксихлор	18,0	170	5
20	Мирекс	92,1	13	3
21	о,п-ДДЕ	120	8,7	2-3
22	п,п-ДДЕ	140	15	2-3
23	о,п-ДДД	70,6	18	2-3
24	п,п-ДДД	30,0	62	2-3
25	о,п-ДДТ	40,0	44	2-3
26	п,п-ДДТ	23,8	55	2-3

Модельную смесь ХОП, содержащую по 200 нг каждого аналита, наносили на колонку, заполненную активированной окисью алюминия. Элюирование проводили по программе, приведенной в таблице 1. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что большинство ХОП деградирует на активированной окиси алюминия. Сходные результаты были ранее получены для процедуры адсорбционной очистки экстракта пестицидов в этилацетате на DEAE силикагеле и основной не активированной окиси алюминия [2] (см. табл. 5). Из таблицы 5 видно, что извлечение  $\gamma$ -гексахлорциклогексана на не активированной окиси алюминия составляет порядка 29 % (на активированном адсорбенте 18.4 %), хотя для п,п'-ДДТ степень извлечения уже приемлема (82 % против 23.8 % на активированном адсорбенте).

Таким образом, потери ХОП на окиси алюминия в целом уменьшаются при снижении активности адсорбента. Однако дезактивация сорбента снижает его разделительную способность, что в данном случае неприемлемо. В связи с этим подход к очистке ХОП от углеводородов на окиси алюминия был признан нами бесперспективным.

На принципиальную возможность разделения ХОП и алифатических углеводородов указывают наши последние эксперименты по применению сверхсшитого полистирола для разделения алифатических углеводородов от ПХБ, ПХДФ и ПАУ по смешанному эксклюзионно-адсорбционному механизму [2]. Таким образом, в случае успешного разделения ХОП от алифатических углеводородов на сверхсшитом полистироле разработку унифицированной процедуры подготовки пробы в приложении к ХОП можно будет считать полностью завершенной.

Таблица 5. Результаты определения степеней извлечения (%) нескольких пестицидов различных групп при адсорбционной очистке их экстрактов в этилацетате на DEAE силикагеле и не активированной основной окиси алюминия [1].

	Очистка на DEAE силикагеле	Очистка на окиси алюминия
Трифлуралин	85	18
Атразин	81	74
Базудин (диазинон)	87	47
$\gamma$ -Гексахлорциклогексан	84	29
Дурсбан (хлорпирифос)	90	60
ДДТ	86	82

## Заключение

В работе показана принципиальная возможность унификации процедуры подготовки пробы с применением многослойных сорбционных колонок для определения ХОП и ПХБ. Выбор оптимального состава многослойной колонки зависит от перечня целевых соединений и является прерогативой аналитика.

Исследована возможность очистки экстрактов ХОП от алифатических углеводородов на активированной окиси алюминия. В результате, этот подход был признан неприемлемым и бесперспективным. Возможность подобного разделения может быть связана с применением в качестве адсорбционного материала сверхсшитого полистирола.

1. Сычев К.С, Зорин М.В. Разработка методики контроля содержания остаточных количеств пестицидов в растительных образцах. // Диагностика. Контроль. № 2. 2006.

2. С.С. Sychov, N.A. Proshurina, V.A. Davankov, A.Y. Mikheeva. The Unique Selectivity of pi-Interactions: From The Good Theory To The Good Practice // LCGC Europe. № 1. 2009. in press.

---

**Михеева Алена Юрьевна** – инженер лаборатории хроматографических методов анализа, ЗАО «Центр исследования и контроля воды», г. Санкт-Петербург, Россия, тел.: +7(812)703-00-68

**Васильева Ирина Александровна** – к.х.н., начальник лаборатории хроматографических методов анализа, г. Санкт-Петербург, Россия, тел.: +7(812)703-00-68

**Семенов Сергей Юрьевич** – к.ф.-м.н., директор ФГУП «Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций» Минздрава РФ, ул. Щукинская, д. 40, 123182 Москва, Россия, тел.: +7(499)613-22-50

**Сычев Константин Сергеевич** – к.х.н., индивидуальный предприниматель, Орел, Россия, тел.: +7(906)723-24-18

**Mikheeva Alyona J.** – Engineer 1 cat., Chromatography Laboratory, «Water Research and Control Center» Joint Stock Company, Saint-Petersburg, Russia, e-mail: [welcome@aqua-analyt.com](mailto:welcome@aqua-analyt.com), [micheeva\\_alena@mail.ru](mailto:micheeva_alena@mail.ru)

**Vasilieva Irina Al.** –PhD, Header of Chromatography Laboratory, «Water Research and Control Center» Joint Stock Company, Saint-Petersburg, Russia, e-mail: [welcome@aqua-analyt.com](mailto:welcome@aqua-analyt.com)

**Semenov Sergey Y.** – PhD, Director of Russian Center of Emergency, Ministry of Health, Moscow, Russia, e-mail: [sysemenov@mtu-net.ru](mailto:sysemenov@mtu-net.ru)

**Sychov Constantin S.** – PhD, individual entrepreneur, Oryol Russia, e-mail: [chromplus@list.ru](mailto:chromplus@list.ru)





УДК 554.723.21

## Использование сверхсшитых полистирольных сорбентов для очистки технологических растворов сульфата аммония производства капролактама

Павлова Л.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А.

*Учреждение Российской академии наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Новикова Е.А.

*ГОУ ВПО Самарский государственный университет, Самара*

Ардамаков С.В., Каримов М.Ш.

*ОАО «КуйбышевАзот», Тольятти*

Поступила 15.01.2009

### Аннотация

В настоящей работе предложена схема очистки технологических растворов сульфата аммония, образующихся в процессе производства капролактама, от органических примесей с применением сверхсшитых полистирольных адсорбентов. Предложенный метод позволяет повысить качество товарного сульфата аммония, решает проблему возврата органических компонентов в технологический процесс, а также достигается многократная регенерация применяемого сорбента. Проведена сравнительная оценка эффективности применения различных методов очистки технологических растворов производства капролактама – адсорбционный метод с различными типами адсорбентов, окислительный с применением озона и пероксида водорода, жидкостно-жидкостная экстракция различными экстрагентами. Показаны преимущества разработанной в работе схемы очистки.

**Ключевые слова:** сверхсшитый полистирол, капролактама, методы очистки, насыщенный раствор сульфата аммония, окисление, жидкостно-жидкостная экстракция, адсорбция, десорбция.

In the present article the scheme of purification of technological solutions of ammonium sulphate formed in the cycle of caprolactam manufacture from organic impurity with application of the hypercrosslinked polystyrene adsorbents is offered. The proposed method allows to raise quality of commodity ammonium sulphate, solves a problem of return of organic components in technological process, and repeated regeneration of an applied sorbent is also reached. The comparative appreciation of efficiency of application of various methods of purification of technological solutions of manufacture капролактама – adsorption method with various types of adsorbents, oxidation with application of ozone and peroxide hydrogen, liquid-liquid extraction with various extragents is realized. Advantages of the scheme of purification developed in this work are shown.

**Key words:** hypercrosslinked polystyrene, caprolactam, methods of purification, saturated ammonium sulphate solutions, liquid-liquid extraction, oxidation, adsorption, desorption.

### Введение

Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих возвращение ценных компонентов в цикл производства или их дальнейшую

переработку, является актуальной задачей нашего времени, которая стоит перед предприятиями органического синтеза. К ним относится и многотоннажное производство  $\epsilon$ -капролактама в Самарской области. Синтетическая схема, базирующаяся на окислении циклогексана и применяющаяся для промышленного получения капролактама, приводит к образованию в качестве побочного продукта раствора сульфата аммония, содержащего органические примеси - капролактамы и продукты, сопутствующие его синтезу. Они отрицательно влияют на процесс выделения и качество кристаллического сульфата аммония, который широко используется в сельском хозяйстве как азотное удобрение [1].

Среди различных методов очистки технологических растворов сорбционные методы получили широкое распространение и продолжают развиваться благодаря постоянному внедрению новых сорбентов и соответствующего аппаратного оформления. Сорбционный метод является хорошо управляемым процессом, позволяет удалять загрязнения различного характера практически до любой остаточной концентрации. Одним из важных требований к адсорбционному методу очистки является возможность регенерации сорбента, а, следовательно, возможность его многократного использования.

Поиск новых типов сорбентов для процессов очистки технологических растворов продолжает оставаться актуальной задачей. Особого внимания заслуживают сверхсшитые полистиролы благодаря их высокой адсорбционной активности, механической прочности и способности к регенерации достаточно экономичными способами. Рассматриваемые нами материалы этого типа уже нашли широкое применение для очистки промышленных стоков, и поэтому представляют не только научный, но и практический интерес для испытания их в процессах очистки насыщенных растворов сульфата аммония от органических примесей [2-5].

Целью данной работы являлось рассмотрение возможности применения сверхсшитых полистиролов в адсорбционном методе очистки насыщенных растворов сульфата аммония от органических примесей и сравнение его с другими методами очистки: жидкостно-жидкостной экстракцией (ЖЖЭ), окислительным и адсорбционными методами для реализации безотходных технологий производства капролактама.

## Эксперимент

Для исследования были выбраны модельные растворы (раствор капролактама в дистиллированной воде и насыщенном растворе сульфата аммония с концентрацией 1 г/л) и технологические растворы сульфата аммония с различных стадий производства капролактама (табл. 1). Выбор объектов исследования обусловлен тем, что данные растворы являются наиболее типичными по содержанию капролактама и других органических примесей в производственной системе. Установлено [6], что в технологических растворах содержатся циклогексанол (0,1-0,5 г/л), циклогексанон (0,3-0,5 г/л), циклогексаноноксим (0,1-0,9 г/л), капролактамы (0,1-3 г/л) и продукты его полимеризации, в частности поли- $\epsilon$ -капроамид, который при повышенной температуре в испарителях-кристаллизаторах достаточно легко окисляется, окрашивая раствор в коричневый цвет. По этой причине технологический раствор № 2 имеет темно-коричневую окраску.

Таблица 1. Исследуемые растворы капролактама

Тип раствора	Общее содержание органических примесей <sup>1</sup> , г/л	Содержание капролактама <sup>2</sup> , г/л	Содержание сульфата аммония <sup>3</sup> , г/л
Модельный раствор № 1 (раствор капролактама в дистиллированной воде)	-	1	-
Модельный раствор № 2 (раствор капролактама в насыщенном растворе сульфата аммония)	2,5	1	600
Технологический раствор № 1 (со стадии экстракции)	3	0,5	600
Технологический раствор № 2 (из емкости испарителя-кристаллизатора)	40	1,5	600

<sup>1</sup> общее содержание органических примесей определялось путем измерения химического потребления кислорода, <sup>2</sup> содержание капролактама определялось методом ВЭЖХ, <sup>3</sup> содержание сульфата аммония определялось гравиметрическим методом

Экспериментально были изучены эффективность различных методов очистки технологических растворов и выбраны оптимальные условия процесса.

Изучение эффективности ЖЖЭ проводили с использованием в качестве экстрагентов *n*-гексана, бензола, трихлорметана, трихлорэтилена в делительной воронке объемом 500 мл, объем используемых растворов 100 мл, объем экстрагента составлял 20 мл. Экстрагирование повторяли трижды.

Эксперимент по окислению озоном органических примесей, находящихся в насыщенных растворах сульфата аммония, проводился с использованием установки, представленной на рис. 1. Установка состоит из озонатора с производительностью озона 0,3 г/час и трех последовательно соединенных поглотителей Рыхтера модели ЗР. Первый поглотитель заполнен рабочим раствором сульфата аммония, а второй и третий – раствором йодида калия. Указанная конструкция установки позволяет оценить величину проскока озона через рабочий раствор и соответственно рассчитать количество озона, прореагировавшего с рабочим раствором. Методика определения содержания озона основана на окислении озоном иодид иона до йода, который затем титруют раствором тиосульфата натрия.

Окисление озоном осуществлялось при комнатной температуре путем пропускания смеси озона с воздухом через поглотитель Рыхтера со скоростью 300 мл/мин.

Окисление органических примесей насыщенных растворов сульфата аммония перекисью водорода проводили по следующей методике. Исследуемый раствор, с добавкой 5 % масс. перекиси водорода, выдерживали при комнатной температуре в течение времени, необходимого для завершения реакции окисления. Колбы закрывали фторопластовыми пробками с газоотводными трубками и устанавливали в термостатируемый шейкер на время опыта.

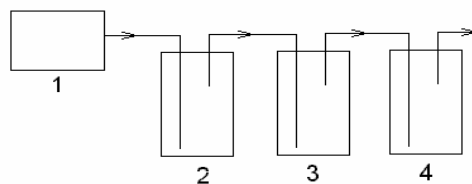


Рис. 1. Схема установки по окислению озона органических примесей насыщенных растворов сульфата аммония: 1 – озонатор; 2 – поглотитель Рыхтера модели ЗР, заполненный рабочим раствором; 3 и 4 – поглотители Рыхтера, заполненные раствором йодида калия

Экспериментальное исследование адсорбционного способа очистки проводили статическим и динамическим методами с использованием различных типов сорбентов (активированный уголь, модифицированные и немодифицированные силикагели, полимерные сорбенты) в одинаковых условиях (масса сорбента, объем очищаемого раствора, температура, время контакта сорбента с раствором).

Нами были выбраны следующие сорбенты на основе сверхсшитого полистирола, физико-химические свойства которых приведены в таблице 2. Среди них присутствуют сорбенты с бипористой структурой, различающиеся химией поверхности (MN-202 и MN-150), а также нейтральный сорбент (MN-270), содержащий только один вид пор – микропоры.

Таблица 2. Физико-химические характеристики изучаемых сверхсшитых полистиролов

Тип сверхсшитого полистирола	MN-150	MN-202	MN-270
Тип сорбента	анионообменный	нейтральный	нейтральный
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	800-1100	800-1000	1300-1500
Объем пор, мл/г	0,6-0,8	1,0-1,1	0,7-0,8
Средний радиус микропор, Å	8	15	15
Средний радиус мезо- и макропор, Å	300-450	600-900	-
Диаметр зерна, мм	0,8-1	0,8-1	0,8-1

Степень очистки исследуемых растворов контролировалось путем определения содержания капролактама методом ВЭЖХ и измерения оптической плотности технологического раствора № 2 на КФК-2 при  $\lambda = 400$  нм.

Степень очистки от капролактама  $R_o$  рассчитывалась по следующей формуле:

$$R_o = \frac{C^0 - C}{C^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $C^0$  - концентрация капролактама в исследуемом растворе до очистки, мг/л;  $C$  - концентрация капролактама в исследуемом растворе после очистки, мг/л.

Степень осветления  $R_D$  рассчитывалась по следующей формуле:

$$R_D = \frac{D^0 - D}{D^0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $D^0$  – оптическая плотность технологического раствора № 2 до очистки;  $D$  - оптическая плотность технологического раствора № 2 после очистки.

Эксперимент по очистке исследуемых растворов проводили не менее 5 раз, погрешность определения не превышала 5-7%.

### Обсуждение результатов

Установлено, что наибольшая степень очистки от капролактама методом ЖЖЭ наблюдается при использовании трихлорметана и бензола –  $R_0 \approx 90\%$  (табл. 3). Однако при этом не наблюдается осветления технологического раствора № 2, что указывает на неэффективное извлечение окрашенных смолоподобных органических соединений, находящихся в данном растворе. Вероятно, продукты окисления поли-ε-капроамида, обуславливающие темную окраску раствора, являются гидрофильными соединениями и им энергетически выгоднее находиться в водной фазе, чем в органической, несмотря на присутствие сульфата аммония.

В таблице 4 представлена оценка эффективности окислительных методов очистки с использованием озона и пероксида водорода в качестве окислителей. В случае использования озона степень очистки от капролактама в 5-7 раз меньше, чем при использовании перекиси водорода, что объясняется малой концентрацией озона в рабочем растворе при окислении и малым временем контакта озона в потоке газа с жидкой фазой.

Таблица 3. Степень очистки от капролактама ( $R_0$ , %) модельных и технологических растворов методом ЖЖЭ

Тип раствора	Экстрагент			
	<i>n</i> -гексан	бензол	трихлорметан	трихлорэтилен
Модельный раствор № 1	15	61	50	52
Модельный раствор № 2	20	89	90	81
Технологический раствор № 1	21	91	86	83
Технологический раствор № 2	10	90	89	84

Таблица 4. Степень очистки от капролактама ( $R_0$ , %) модельных и технологических растворов окислительными методами

Тип раствора	Окислитель	
	озон $O_3$	пероксид водорода, $H_2O_2$
Модельный раствор № 1	15	93
Модельный раствор № 2	16	95
Технологический раствор № 1	14	92
Технологический раствор № 2	16	90

Ожидалось, что при данном способе очистки в результате полного окисления помимо воды должны образоваться кислород, оксиды углерода и азота, которые легко удаляются из раствора. Однако на практике наблюдалось следующее: после 30-минутного барботирования озоном технологический раствор № 2 сначала светлел на 30-40% , что могло указывать на деструктивное окисление смолоподобных веществ, однако с течением времени снова приобретал темную окраску. Это обусловлено тем, что процесс окисления примесей не протекает до желаемого уровня – до газообразных продуктов и воды. В окисляемой системе образуются

различные реакционноспособные соединения, дальнейшие превращения которых приводят к образованию новых окрашенных соединений.

При использовании пероксида водорода обеспечивается более высокая степень осветления, чем при использовании озона, однако и в этом случае вновь наблюдается потемнение обработанного технологического раствора № 2 вследствие образования реакционноспособных соединений, хотя скорость этого процесса в наблюдаемой системе в 15-20 раз меньше по сравнению с предыдущим случаем.

Экспериментальное изучение адсорбционного метода очистки указанных выше растворов с использованием различных видов сорбентов статическим методом показало, что сверхсшитые полистиролы по сравнению с активированными углями, модифицированными и немодифицированными силикагелями, другими полимерными сорбентами оказались наиболее эффективными в случае очистки технологических растворов производства капролактама за счет высокой степени извлечения не только капролактама (табл. 5), но и окрашенных смолоподобных соединений (рис. 2).

Таблица 5. Степень очистки от капролактама ( $R_0$ , %) модельных и технологических растворов адсорбционными методами

Тип раствора	Адсорбент							
	активный уголь БАУ	силохром C-80	силасорб-С8	силасорб-NH <sub>2</sub>	полисорб - 1	сверхсшитые полистиролы		
						MN-150	MN-202	MN-270
Модельный раствор № 1	83	68	78	63	75	95	97	97
Модельный раствор № 2	85	70	79	64	77	96	98	97
Технологический раствор № 1	85	69	78	64	77	94	97	95
Технологический раствор № 2	80	67	74	61	73	93	95	95

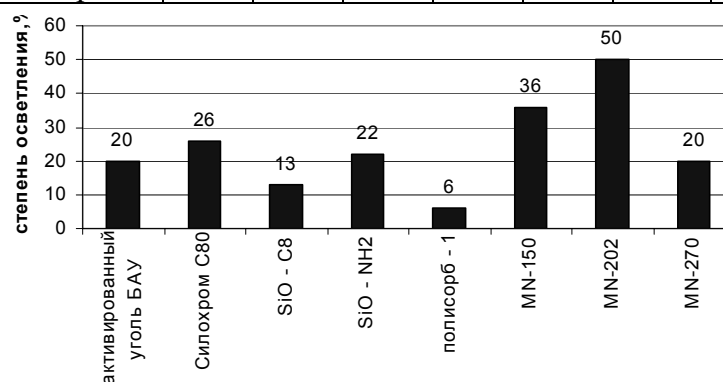


Рис. 2. Степень осветления ( $R_D$ , %) технологического раствора № 2 в зависимости от типа используемого сорбента

Экспериментально установлено, что степень извлечения из исследуемых растворов капролактама падает в ряду сверхсшитые полистиролы ( $S_{уд.} \geq 800 \text{ м}^2/\text{г}$ ) > активированный уголь БАУ ( $S_{уд.} = 750 \text{ м}^2/\text{г}$ ) > полисорб-1 ( $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) > силасорб-С8 ( $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) > силохром C-80 ( $S_{уд.} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ ) > силасорб-NH<sub>2</sub> ( $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Это ряд соответствует, с одной стороны, уменьшению удельной поверхности адсорбентов, и с другой – различной химической природе их поверхности.

Примечательно, что капролактамы хорошо сорбируются как на неполярных, так и на полярных сорбентах, при этом обеспечивается высокая (не менее 60%) степень очистки исследуемых растворов. Это объясняется тем, что в структуре молекулы капролактама содержатся как гидрофобные фрагменты, отвечающие за дисперсионные и ориентационные взаимодействия с неполярной частью поверхности адсорбента, так и полярная амидная группировка (-C(O)-N-), способная к водородным и донорно-акцепторным взаимодействиям.

Наилучшие результаты по извлечению капролактама ( $R_0 = 95-98\%$ ) получены при использовании всех трех испытанных образцов сверхсшитых полистиролов. Очевидно, сорбция на них протекает по всему объему зерна в отличие от других типов сорбентов, у которых сорбция ограничена поверхностью пор. При осветлении раствора № 2 наиболее эффективным оказался MN-202. Это нейтральный бипористый сорбент. Окрашенные смолоподобные соединения - продукты окисления поли-ε-капролактама - легче адсорбируются в макропорах этого сорбента. MN-150 также является бипористым, но анионообменным материалом, и он несколько уступает MN-202. MN-270 имеет только один вид пор – микропоры, поэтому эффективность его при сорбции смолообразных продуктов меньше.

Динамические опыты с модельным раствором, содержащим 0,2 % капролактама в 25 % растворе сульфата аммония с использованием сорбента MN-270 показали, что 1 объем сорбента полностью очищает от капролактама до 40 объемов модельного раствора к моменту начала проскока (рис.3).

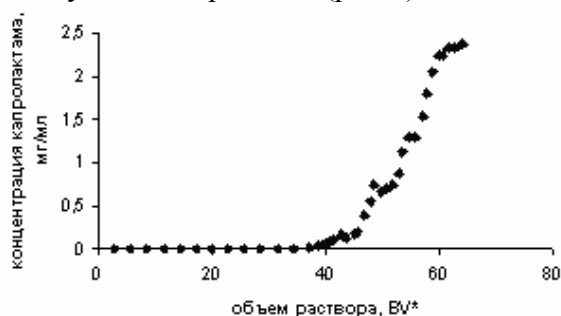


Рис. 3. Кривая проскока капролактама для MN-270

Колонка  $10 \times 1$  см, скорость элюирования  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$

\*BV – объем пропущенного раствора, отнесенный к объему сорбента

На рис. 4 представлены кривые десорбции капролактама со сверхсшитых полистиролов MN-270 и MN-202 при пропускании различных типов элюентов.

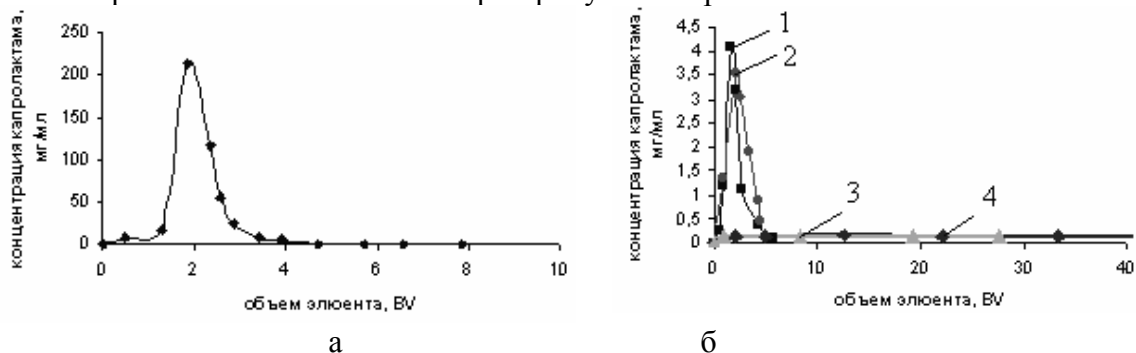


Рис. 4. Кривые десорбции капролактама:

а – сорбент – MN-270; элюент – этанол; б – сорбент – MN-202; элюенты: 1 – 50%-ный водный раствор изопропанола, 2 – 30%-ный водный раствор изопропанола, 3 – вода  $95^{\circ}\text{C}$ , 4 – пар

Экспериментально установлено, что полная десорбция капролактама с колонки, содержащей MN-270, достигается при пропускании 3 объемов этанола (рис 4а). Причем дальнейшие исследования показали, что с равным успехом для десорбции можно использовать метанол, изопропанол, диметилкетон (ацетон). Эффективная десорбция капролактама наблюдается и при использовании в качестве элюентов водно-спиртовых смесей. На рис. 4б представлена кривая десорбции капролактама с MN-202 50 и 30%-ным изопропанолом. Установлено, что практически полная десорбция наблюдается при пропускании от 3 до 5 объемов элюента.

80%-ного извлечения капролактама с сорбента можно добиться и при использовании воды при 100<sup>0</sup>С, однако для этого потребуется от 100 до 300 объемов воды, что технологически неприемлемо.

Осветление технологического раствора № 2 сульфата аммония в динамическом режиме (рис. 5) с последующей десорбцией органических примесей показало, что при пропускании 10 объемов раствора обеспечивается их осветление в среднем до 70%.

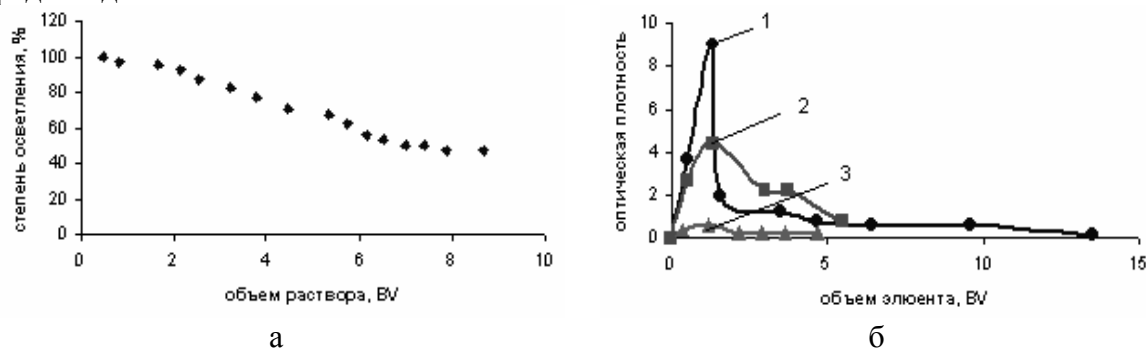


Рис. 5. Кривые осветления технологического раствора № 2 (а) и последующей десорбции окрашенных смолоподобных веществ (б) динамическим методом с использованием следующих элюентов: 1 – 50%-ный водный раствор изопропанола, 2 – 30%-ный водный раствор изопропанола, 3 – вода 95<sup>0</sup>С (сорбент - MN-202, скорость элюирования 2 мл/мин)

90%-ная регенерация сорбента MN-202 после извлечения примесей из технологического раствора № 2 достигается при пропускании примерно 5 объемов водных растворов изопропанола (рис. 5б). Обработка водой при 100<sup>0</sup>С обеспечивает регенерацию сорбента лишь на 40-50%, но при этом затрачивается от 100 до 300 объемов воды, кроме того в последующих циклах сорбция-регенерация наблюдается постепенное снижение сорбционной емкости сорбента.

Была проведена сравнительная оценка экстракционных, окислительных и адсорбционных методов очистки (табл. 6).

Таблица 6. Сравнительная оценка различных методов очистки на примере технологического раствора № 2

Метод	Степень очистки от капролактама R <sub>0</sub> , %	Степень осветления R <sub>D</sub> , %
Экстракционный (трихлорметан)	89	0
Окислительный (пероксид водорода)	90	70 <sup>1</sup>
Адсорбционный (MN-202) динамический вариант	99	70



<sup>1</sup>В течение 8-10 часов производства

Показано, что наиболее эффективным для очистки технологических растворов ОАО «КуйбышевАзот» является адсорбционный метод с использованием сверхсшитого полистирола, так как он лишен указанных недостатков других методов.

### **Заключение**

1.Использование ЖЖЭ для очистки насыщенных растворов сульфата аммония позволяет добиться достаточно хорошего извлечения капролактама (до 90%), однако при этом не наблюдается очистки технологического раствора № 2 от окрашенных смолоподобных соединений.

2.Экспериментальное изучение процесса окисления органических примесей, содержащихся в технологических растворах, показало, что очистка данным методом неэффективна, так как вскоре приводит к образованию новых смолоподобных соединений и не обеспечивает возврата ценных компонентов в цикл производства.

3.Показано, что адсорбционный метод очистки с использованием сверхсшитых полистиролов является наиболее перспективным, т.к. позволяет очищать технологические растворы не только от капролактама, но и от окрашенных смолоподобных соединений с достаточно высокой эффективностью как в статическом, так и в динамическом варианте.

4.Установлено, что полная регенерация сверхсшитого полистирола достигается при использовании спиртов или водно-спиртовых растворов; десорбция поглощенных примесей горячей водой и паром неэффективна и требует дальнейшей оптимизации.

5.Для реализации избирательного концентрирования органических примесей (капролактама и окрашенных смолоподобных соединений) из технологического раствора № 2 может быть рекомендована комбинация методов (ЖЖЭ – адсорбционный метод с использованием сверхсшитого полистирола MN-270 или адсорбционный метод с использованием двух видов сорбентов на основе сверхсшитого полистирола - MN-202 и MN-270)

*Выражаем благодарность д.х.н., проф. Онучак Л.А. за помощь в написании статьи.*

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Самарской области в рамках гранта р\_офи № 08-03-99039*

### **Список литературы**

1.Производство капролактама. Ред. Овчинниковой В.И., Ручинского В.Р. М.: Химия, 1977. 263 с.

2.Даванков В.А., Цюрупа М.П., Пастухов А.В. и др. Сверхсшитый полистирол: чужой среди своих // Природа. 1997. №10. С.51-54.

3.Белякова Л.Д., Волощук А.М., Воробьев Л.М., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г., Цюрупа М.П., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сравнение сорбционных свойств пористых полистирольных сорбентов различного типа // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. №9. С.1674-1681.

4.Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Адсорбционные и хроматографические свойства микросферических полимерных сорбентов типа «Стиросорб» // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С.1476-1481.

5.Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials // Reactive and Functional Polymers. 2002. Vol. 53. Is. 2-3. P. 193-203.

6.Каюткина Н.И., Платонов И.А., Буланова А.В., Авдеев С.В., Крижановский А.С. Качественный и количественный анализ органических примесей в насыщенном растворе сульфата аммония // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2003. № 4. С. 1 – 8.

---

**Даванков Вадим Александрович** - д.х.н., профессор, тел. (495)1356471(раб.)

**Davankov Vadim A.** - d.h.n., professor, e-mail: [davank@ineos.ac.ru](mailto:davank@ineos.ac.ru)

**Цюрупа Мария Петровна** - д.х.н., старший научный сотрудник, Москва, (495)1357925(раб.)

**Tsyurupa Maria P.** - d.h.n., starshii nauchnyi sotrudnik, Moskva, e-mail: [mts@ineos.ac.ru](mailto:mts@ineos.ac.ru)

**Павлова Людмила Александровна** - к. х. н., старший научный сотрудник, Москва, (495)1357925(раб.)

**Pavlova Lyudmila A.** - k. h. n., starshii nauchnyi sotrudnik, Moskva, e-mail: [pavlova@ineos.ac.ru](mailto:pavlova@ineos.ac.ru)

**Платонов Игорь Артемьевич** - к.х.н., доцент, Самара, (846)334-54-19 (раб.)

**Platonov Igor A.** - k.h.n., dotsent, Samara

**Арутюнов Юрий Иванович** - к.т.н., доцент Самара, (846)3345447(раб.)

**Arutjunov Juriy I.** - k. t. n., dotsent, Samara

**Новикова Екатерина Анатольевна** - аспирант, Самара, (846)3345425(раб.)

**Novikova Ekaterina A.** – aspirant, Samara, e-mail: [ekanno85@mail.ru](mailto:ekanno85@mail.ru)

**Ардамаков Сергей Витальевич** - начальник производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти, Тольятти, (8482) 56-12-26

**Ardamakov Sergei V.** - The chief of caprolactame manufacture ОАО «KuibyshevAzot», Tolyatti, e-mail: [c26nach@kuzot.ru](mailto:c26nach@kuzot.ru)

**Каримов Мансур Шарипович** - начальник 37 цеха производства капролактама ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти, тел. (8482) 56-12-37

**Karimov Mansur S.** - The chief of 37 workshop of caprolactame manufacture ОАО «KuibyshevAzot», Tolyatti, e-mail: [c26nach@kuzot.ru](mailto:c26nach@kuzot.ru)



УДК 543.544.5

## Удерживание некоторых производных индола в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Туманин А.Н., Пурьгин П.П.

*ГОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара*

Поступила 11.12.2008

### Аннотация

Исследованы закономерности удерживания некоторых производных индола в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Показана частичная применимость сольвофобной теории Хорвата в жидкостной хроматографии для азольных производных индола.

**Ключевые слова:** Высокоэффективная жидкостная хроматография, производные индола, хроматографическое удерживание.

Laws of keeping of some derivatives indole in the reversed-phase highly performance liquid chromatography (RP HPLC) are investigated. Partial applicability is shown the keeping theory Horvath in a liquid chromatography forazole derivatives indole.

**Key words:** Highly performance liquid chromatography, derivatives indole, chromatographic retention.

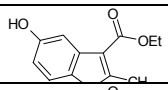
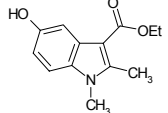
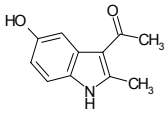
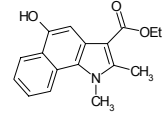
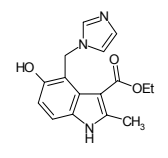
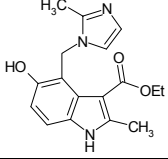
### Введение

Большое внимание исследователей к химии пятичленных гетероциклов и их производных в течение десятилетий определяется, главным образом, высокой физиологической активностью многих соединений этого ряда, а также возможностью их использования в качестве моделей для решения ряда задач теоретической химии [1, 2]. Производные индола различного строения представляют собой весьма важный класс органических соединений, характеризующихся широким спектром биологической активности. Кроме того, индольное кольцо, как известно, входит в состав многих важных соединений, таких как триптофан, триптамин, серотонин,  $\beta$ -индолилуксусная кислота. Поэтому производные индола могут служить в качестве модельных соединений при определении количественных соотношений "структура – свойство" (Quantitative Structure – Property Relationship – QSPR) [3] и "структура – активность" (Quantitative Structure – Activity Relationship – QSAR) [4, 5]. Этот регрессионный метод, основанный на нахождении корреляционных уравнений, позволяющих связать свойство со структурой, широко используется в мировой практике. Эффективным физико-химическим методом для

установления таких соотношений является хроматография. Хроматографические методы позволяют выявлять типы межмолекулярных взаимодействий, в частности количественные характеристики свойств соединений для веществ, принадлежащих к одному классу соединений, но имеющих различные заместители.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей хроматографического удерживания впервые синтезированных производных индола в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Структурные формулы и названия этих соединений приведены в таблице 1. Структура и чистота синтезированных индолов подтверждены ИК- и ЯМР- методами.

Таблица 1. Названия и структурные формулы исследованных соединений

№	Название	Формула
1	этиловый эфир 5-гидрокси-2-метил-1 <i>H</i> -индол-3-карбоновой кислоты	
2	этиловый эфир 5-гидрокси-1,2-диметил-1 <i>H</i> -индол-3-карбоновой кислоты	
3	3-ацил-5-гидрокси-2-метил-индол	
4	этиловый эфир 5-гидрокси-1,2-диметил-1 <i>H</i> -бензо[ <i>g</i> ]индол-3-карбоновой кислоты	
5	этиловый эфир 5-гидрокси-2-метил-4-(1 <i>H</i> -имидазол-1-илметил)-1 <i>H</i> -индол-3-карбоновой кислоты	
6	этиловый эфир 5-гидрокси-2-метил-4-(2-метил-1 <i>H</i> -имидазол-1-илметил)-1 <i>H</i> -индол-3-карбоновой кислоты	

## Эксперимент

Хроматографический эксперимент выполнен на жидкостном хроматографе «Милихром-1» (г. Орел, Россия) со шприцевым насосом, с УФ-спектрофотометрическим детектором с диапазоном длин волн 190 – 360 нм. В качестве сорбента использовали кремнезем Диасорб 130С16Т (размеры хроматографической колонки: 80х2 мм) с размером частиц 7 мкм. Для обработки результатов применяли программу “МультиХром”, версия 1,47b (Ampersand Ltd.).

Квантово-химические расчеты были осуществлены с использованием программы *HyperChem 7 Professional* в рамках метода PM3 с полной оптимизацией геометрии молекул. Определены значения молекулярного объема с учетом ван-дер-ваальсовых расстояний ( $V$ ), поляризуемости ( $\alpha$ ), площади поверхности молекул ( $S$ ),

значения дипольных моментов ( $\mu$ ), молекулярной рефракции ( $RM$ ), логарифма коэффициента распределения в системе н-октанол-вода ( $\log P$ ). Результаты расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические параметры производных индола

№	$\mu$ , D	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$V$ , Å <sup>3</sup>	$MR$ , см <sup>3</sup>	$\lg P$	$M_r$
1	2,213	23,19	664,63	61,20	0,77	219,24
2	4,38	25,02	708,12	66,09	1,01	233,27
3	4,33	20,72	574,28	55,23	0,94	189,21
4	4,59	31,21	808,84	84,87	0,08	283,33
5	7,29	31,85	843,20	84,66	-0,23	299,33
6	6,95	33,68	891,74	88,73	-0,02	313,36

Примечание. Номера соединений в таблице соответствуют нумерации, приведенной в таблице 1.

Для изучения влияния состава подвижной фазы на хроматографическое удерживание брали смесь ацетонитрила с водой в разных объемных соотношениях (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60).

Времена и факторы удерживания исследованных соединений представлены в таблице 3.

Таблица 3. Времена и факторы удерживания исследованных сорбатов при использовании подвижных фаз разного состава

№	Состав подвижных фаз (ацетонитрил/вода, об. %)											
	90/10		80/20		70/30		60/40		50/50		40/60	
	$t_{R,c}$	k	$t_{R,c}$	k	$t_{R,c}$	k	$t_{R,c}$	k	$t_{R,c}$	k	$t_{R,c}$	k
1	105,3	0,167	108,1	0,273	116,6	0,402	132,2	0,583	155,6	0,880	207,9	1,262
2	111,3	0,234	118,2	0,391	130,6	0,571	156,9	0,878	201,5	1,435	313,9	2,416
3	111,7	0,238	118,3	0,392	130,8	0,573	158,0	0,892	200,4	1,422	314,9	2,427
4	126,3	0,358	145,3	0,717	179,8	1,151	261,9	1,967	454,4	3,972	947,5	9,897
5	377,3	3,146	226,0	1,607	206,0	1,557	194,9	1,391	202,2	1,424	221,7	1,549
6	385,0	3,230	227,4	1,623	208,0	1,583	203,1	1,491	207,5	1,487	241,9	1,782

Примечание. Номера соединений в данной таблице соответствуют их нумерации, приведенной в таблице 1.

С увеличением содержания воды в подвижной фазе происходит возрастание времен удерживания для первых четырех соединений, что объясняется сольвофобной теорией удерживания. Наличие имидазольного и метилимидазольного заместителей (соединения 5 и 6) обуславливает уменьшение удерживания этих сорбатов с увеличением объемной доли воды в элюенте с 10 % до 40 % об. Это можно объяснить тем, что эти соединения не являются планарными и ориентированы индольными кольцами на неполярную поверхность сорбента, а имидазольные заместители обращены в подвижную фазу. Вследствие этого азольные производные индолов склонны образовывать ассоциаты с молекулами воды за счет имидазольных колец, т. к. имидазол является органическим основанием и может образовывать водородные связи с молекулами воды за счет пары электронов на атоме азота. Квантово-химические расчеты показали, что для 5 и 6 соединений факторы гидрофобности отрицательны (табл. 2), что свидетельствует о их хорошей растворимости в воде. Именно этот факт может частично объяснить то, что при увеличении объемной доли воды с 10 до 40 % об. в элюенте удерживание

этих соединений уменьшается. При дальнейшем увеличении объемной доли воды, удерживание азольных производных индола начинает подчиняться сольвофобной теории удерживания в жидкостной хроматографии. По-видимому, при дальнейшем увеличении концентрации воды в элюенте склонность к ассоциации «сорбат – вода» уменьшается за счет увеличения числа ассоциатов «вода – вода»; вследствие этого сорбату энергетически выгоднее неспецифически взаимодействовать с неполярной неподвижной фазой, а не участвовать в специфических взаимодействиях с молекулами воды.

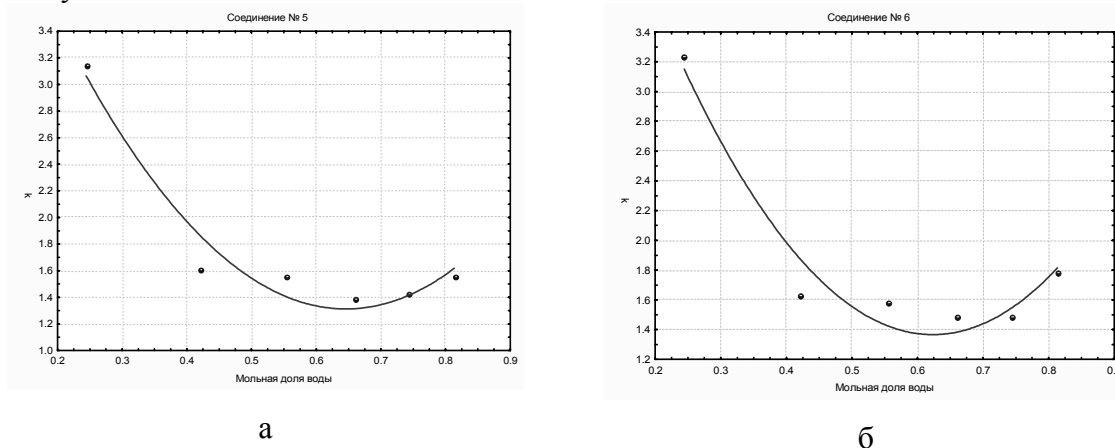


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания от мольной доли воды в элюенте для:

а) соединения № 5; б) соединения № 6.

Из рис. 1 видно, что зависимости фактора удерживания от мольной доли воды носят экстремальный характер, на которых наблюдается минимальное удерживание имидазольных производных индола при определенных объемных концентрациях воды в элюенте.

Анализируя таблицу 3 видно, что при постоянной концентрации ацетонитрила в элюенте удерживание производных индола сильно зависит от природы заместителей и от их взаимного расположения. Рассмотрим состав элюента с 70 % - ым содержанием ацетонитрила. Введение метильного заместителя непосредственно к атому азота в соединении № 2 резко увеличивает значение фактора удерживания по сравнению с соединением № 1. Это, очевидно, связано с тем, что возникает стерический эффект и блокируется свободная электронная пара “пиррольного” атома азота и, таким образом, ослабевают специфические взаимодействия с компонентами подвижной фазы. Замечено, что производное бензиндола (соединение № 4) выходит из колонки медленнее производных индола. Это объясняется тем, что молекула бензиндола содержит дополнительную  $\pi$  – электронную систему, вследствие чего увеличивается его дисперсионное взаимодействие с неполярными октадецильными группами неподвижной фазы. Добавление имидазольного (соединение №5) и метилимидазольного (соединение №6) заместителей в структуру сорбатов также приводит к увеличению их удерживания. По-видимому, это связано с увеличением объема молекулы и поляризуемости молекул этих соединений (табл. 2), вследствие чего усиливаются их дисперсионные взаимодействия с неполярной неподвижной фазой. Метилимидазольное производное элюирует из колонки медленнее имидазольного. Это связано с наличием в молекуле метильной группы, и как следствие, увеличением гидрофобности. Такая закономерность удерживания

нарушается при увеличении объемной концентрации воды в подвижной фазе (с 40% об. до 60 % об.). Это может быть обусловлено тем, что с увеличением полярности элюента в целом, определяющую роль в удерживании будет играть дипольный момент молекул сорбата, который у азольных производных индола значительно выше по сравнению с другими четырьмя соединениями.

Таким образом, в настоящей работе исследованы зависимости удерживания некоторых производных индола от состава подвижной фазы и от наличия в молекулах сорбатов различных заместителей. Показано что введение гидрофобных заместителей в молекулу сорбатов увеличивает их хроматографическое удерживание. Однако порядок выхода производных индола меняется в зависимости от состава подвижной фазы. Удерживание азольных производных индола не может быть описано с помощью сольвофобной теории в широком диапазоне концентраций воды в элюенте.

### Список литературы

1. Зефилов Н.С., Палюлин В.А. Материалы I международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алколоидов». М., 2001. С.80-85.
2. Юнусов М.С. // Рос. хим. журнал. 2006. Т. L. № 2. С. 203-210.
3. Ponac R., Amat L., Carbo – Dorca R. Molecular basis of quantitative structure – properties relationships (QSPR): A quantum similarity approach // J. Computer – Aided Molecular Design. 1999. № 13. P. 259 – 270.
4. Duchowicz R., Vitale G., Castro A., Fernandez M., Caballero J. QSAR analysis for heterocyclic antifungals // Bioorganic&Medicinal Chemistry. 2007. № 15. P. 2680 – 2689.
5. Smith R. M., Perlman P. S. In QSAR and Molecular Modelling. Concepts, Computational Tools and Biological Applications // J. R. Prous Science Publishers. Barcelona. 1995. P. 222.

---

**Шафигулин Роман Владимирович** - к.х.н., ассистент кафедры общей химии и хроматографии, Самарский государственный университет, тел. (846)334-54-47, факс (846)334-54-17

**Буланова Анджела Владимировна** – д.х.н., профессор кафедры общей химии и хроматографии, Самарский государственный университет, г. Самара, тел. (846)334-54-47 (раб.)

**Туманин Александр Николаевич** - ассистент кафедры органической химии, Самарский государственный университет, г. Самара

**Пурегин Петр Петрович** – д.х.н., профессор кафедры органической химии Самарский государственный университет, Самара

**Shafigulin Roman V.** - Candidate of science Chemistry, assistant of department general chemistry and chromatography, Samara State University, E-mail: [shafiro@mail.ru](mailto:shafiro@mail.ru)

**Bulanova Andgela V.** - doctor of science Chemistry, professor of department general chemistry and chromatography, Samara State University, Samara

**Tumanin Alexander N.** - assistant of department organic chemistry, Samara State University, Samara

**Purigin Petr P.** - doctor of science Chemistry, professor of department organic chemistry, Samara State University, Samara



УДК 628.163:579.63:665.7

## Вермикулитовый сорбент для очистки воды от нефтяных углеводородов

Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

Поступила 30.10.2008 г.

### Аннотация

Исследован процесс извлечения додекана из водной эмульсии вермикулитом с иммобилизованными клетками нефтеокисляющих микроорганизмов. Показана высокая эффективность процесса и возможность многократного использования биосистемы за счет саморегенерации сорбента. По экспериментальным данным получены уравнения, позволяющие прогнозировать время достижения величины предельно допустимой концентрации (ПДК) нефтепродуктов в природных водах.

**Ключевые слова:** саморегенерация, нефтяные углеводороды, очистка воды, вермикулит с иммобилизованными клетками

It has been studied the process of dodecane extraction from water emulsion by vermiculite immobilized with the oil oxidizing microorganisms. It has been demonstrated the high efficiency of the process and the reusability of a bio-system due to sorbent autoregeneration. Basing on the experimental data the equations predicting oil-chemicals action levels have been derived.

**Key words:** autoregeneration, water cleaning, oil hydrocarbons, vermiculite immobilized with the oil oxidizing microorganisms.

### Введение

Анализ методов ликвидации нефтяных поверхностных загрязнений вод показывает, что качественное удаление нефтяных загрязнений не обходится без применения различных сорбентов.

В настоящее время уделяется много внимания новым, высокоэффективным технологиям, которые базируются на применении биосорбентов, объединяющих между собой достоинства сорбционного и биодеструктивного методов ликвидации нефтяных загрязнений. Биодеструктивные сорбенты локализуют нефтяные загрязнения и разрушают адсорбированные нефтепродукты биологическим методом. При таком сочетании методов можно достичь весьма высокой эффективности очищения загрязнений при оптимальных условиях [1,2].

Одним из важных преимуществ иммобилизованных клеток микроорганизмов является сохранение ими в течение длительного времени окислительной способности после многократного использования. Применение биоактивированного сорбента значительно ускоряет деструкцию нефти в водоемах. Внесение



биосорбента уменьшает содержание нефтепродуктов во всех формах нахождения – в пленке, в воде, в донных отложениях, что соответствует современным взглядам на проблему по использованию недорогих простых методов очистки сред от нефти, активизирующих природные процессы самоочищения [3].

### Теоретическая часть

В качестве твердофазной подложки для иммобилизации клеток микроорганизмов нами был выбран вермикулитовый сорбент марки «Версойл», который производится на основе природного минерала, образующегося в результате выветривания магнезиально-железистых слюд. Минерал относится к классу слоистых силикатов, обладает 100%-ой плавучестью, его состав –  $Mg_x(Mg,Fe)_{3-x}[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ .

Характер поверхности Версойла обуславливает его способность адсорбировать значительное количество нефтепродуктов (нефтеемкость Версойла составляет 6-12 г/г сорбента в зависимости от вязкости нефтепродукта).

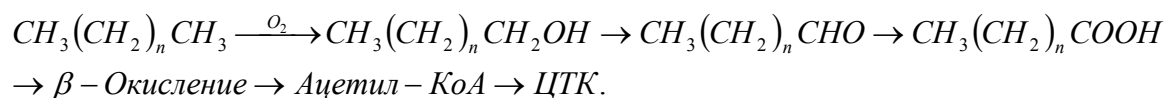
Версойл особенно эффективен в качестве носителя нефтеокисляющей микрофлоры. Он обеспечивает активную микробную колонизацию, быстрое образование биопленки и ее адаптацию к различным видам загрязнений и природным условиям, активизирует местную углеродоокисляющую микрофлору [4].

Значительная удельная поверхность биопленки на сорбенте на несколько порядков снижает нагрузку по органическим веществам на единицу площади поверхности прикрепленных микроорганизмов. Это приводит к образованию специфической, качественно иной микрофлоры в составе биопленки, способной к более полному окислению загрязняющих веществ. Следствием этого является интенсификация процессов биохимического окисления углеводородов в воде и донных отложениях.

В данном варианте иммобилизации микроорганизмов используется естественная способность многих микроорганизмов закрепляться на разнообразных твердых или гелеобразных носителях и продолжать свою жизнедеятельность в таком обездвиженном состоянии. Нерастворимые материалы, которые служат основой матриц подобных носителей, могут быть как органическими веществами, так и неорганическими соединениями (типа силикагелей), как синтетическими производными, так и природными продуктами [3].

В природе среди бактерий углеродоокисляющая микрофлора в основном представлена следующими родами: *Rhodococcus*, *Corynebacterium*, *Nocardia*, *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* [5]. Нами были выбраны три вида, два из которых принадлежат роду *Pseudomonas* и один – *Rhodococcus*. Так, углеродоокисляющие бактерии рода *Rhodococcus* развиваются на контакте нефти с водой при ее концентрации в среде выше 0,1%, в то время как бактерии *Pseudomonas* используют лишь растворенные в воде компоненты нефти.

Процесс деструкции НУ на сорбентах с иммобилизованными консорциумами микроорганизмов, обладающими способностью окислять НУ практически до воды ( $H_2O$ ) и углекислого газа ( $CO_2$ ), являются достаточно сложным процессом. Первая стадия – наиболее медленная, она заключается в первичном окислении одного из атомов углеводорода и образовании спирта, последующие стадии образования альдегида, кислоты, или карбоксилированной кислоты, являются более быстрыми.



Скорость реакций и их последовательность зависят от вида и содержания ферментов, которые выполняют роль катализаторов. Ферменты ускоряют только те реакции, которые протекают самопроизвольно, но с очень малой скоростью. Активность ферментов зависит от температуры, рН и присутствия в сточной воде различных веществ [6-9].

## Эксперимент

Исследования были проведены на модельных растворах водной эмульсии додекана (ДД) с добавлением изопропилового спирта в качестве стабилизатора эмульсии. ДД выбран потому, что имеет достаточно длинную углеродную цепочку ( $C_{12}H_{26}$ ), сам получается из керосиновых фракций нефти, не растворяется в воде,  $t_{кип}=216$  °С,  $\rho_{20}=0,749$  г/см<sup>3</sup>.

При приготовлении эмульсии использовали цилиндрический круглодонный реактор с мешалкой роторного типа, что позволило добиться однородности капель (размер капель 0,06-0,07 мм) и стабильного сохранения их размера в течение 24 ч.

Иммобилизацию нативных клеток микроорганизмов, два вида из которых являлись представителями рода *Pseudomonas* (К-5-25, К-2) и один - рода *Rhodococcus* (EriA.2-4M), проводили одновременно с их активацией. Клетки микроорганизмов по 1 г каждого вида помещали в 1 л буфера с питательной средой ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ) и перемешивали. Далее навеску твердофазного носителя (вермикулита), равную  $0,4 \pm 0,002$  г, помещали в 100 мл приготовленной суспензии клеток и выдерживали в течение 48 часов в термостате при температуре 29-30 °С. Готовый биоматериал отделяли от жидкой фазы, промывали тремя порциями по 10 мл калий-фосфатного буфера и направляли на биодеструкцию ДД. Процесс осуществляли в статических условиях при постоянном перемешивании на перемешивающем устройстве «ЭКРОС» (модель 6410) при температуре 20-22 °С. Изменение концентрации ДД наблюдали во времени, определяя ее до и после контакта с материалом гравиметрическим методом анализа содержания нефтепродуктов в воде [10].

Сорбционные свойства вермикулита изучали на модельной эмульсии ДД с исходной концентрацией 100 мг/л и 643 мг/л. Время контакта - 24 часа. Вклад биодеструкции в процесс удаления ДД из его водной эмульсии изучали при различных исходных концентрациях ДД: 50, 100 и 200 мг/л. Причем были проведены последовательные исследования трех одинаковых эмульсий с исходной концентрацией 100 мг/л на одном и том же биосорбенте с целью оценки возможности многократного использования иммобилизованной системы. Навеска вермикулита и вермикулитового биосорбента во всех экспериментах составляла  $0,4 \pm 0,002$  г, объем эмульсии - 100 мл.

## Обсуждение результатов

### 1. Исследование сорбционных свойств вермикулита марки «Версойл»

До начала процесса иммобилизации клеток на вермикулите предварительно были изучены сорбционные свойства данного материала на модельной эмульсии ДД с исходной концентрацией 100 мг/л и 643 мг/л. По полученным результатам была

определена эффективность извлечения ДД из эмульсии  $F_t$  (%) по формуле:  $F_t = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0$ , где  $C_0$  – исходная концентрация ДД (мг/л),  $C_t$  – концентрация ДД в эмульсии после контакта с сорбентом через 24 часа (мг/л). В таблице 1 приведены результаты сорбции на вермикулите.

Таблица 1. Параметры процесса сорбции ДД на вермикулите при различных исходных концентрациях ДД за 24 часа

$C_0$ , мг/л	$C_t$ , мг/л	F, %
643	3,2	99,5
100	6,5	93,5
100	4,0	96,0
100	4,0	96,0
100	4,0	96,0

Проведенные исследования процесса сорбции ДД на вермикулите показали хорошую воспроизводимость результатов и весьма высокую эффективность извлечения ДД (93,5 – 99,5 %). Однако остаточная концентрация ДД после 24 часов контакта эмульсии с сорбентом не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству природных вод рыбохозяйственного значения с ПДК<sub>р.х.</sub>=0,05 мг/л. Кроме того, основными недостатками вермикулита, используемого в качестве сорбента, являются сравнительно небольшая емкость поглощения, плохие кинетические и фильтрационные свойства, неустойчивость в кислых средах. После полного насыщения сорбента потребуется его регенерация, что влечет за собой дополнительные материальные и временные затраты, а так же образование вторичных отходов, которые требуют утилизации.

Для интенсификации процесса извлечения ДД из водной эмульсии была проведена иммобилизация клеток микроорганизмов на вермикулите марки «Версойл» с целью получения саморегенерирующегося сорбента и исследованы его свойства.

## 2. Результаты эксперимента по многократному использованию биосорбента

Таблица 2. Основные параметры процесса биодеструкции ДД в трех последовательных циклах при  $C_0=100$  мг/л

Время t, час	(I цикл)			(II цикл)			(III цикл)		
	$C_t$ , мг/л	$F_t$	$\ln(1-F_t)$	$C_t$ , мг/л	$F_t$	$\ln(1-F_t)$	$C_t$ , мг/л	$F_t$	$\ln(1-F_t)$
0	100	0	-	100	0	-	100	0	-
24	10,0	0,900	-2,303	12,0	0,880	-2,120	14,0	0,860	-1,966
48	6,3	0,937	-2,765	6,8	0,932	-2,688	7,2	0,928	-2,631
72	4,0	0,960	-3,219	5,3	0,947	-2,937	6,0	0,94	-2,813
96	2,5	0,975	-3,689	2,5	0,975	-3,689	3,4	0,966	-3,381
120	1,6	0,984	-4,135	1,4	0,986	-4,269	2,0	0,980	-3,912

В таблице 2 приведены остаточные концентрации ДД в эмульсии ( $C_t$ ) за время контакта ( $t$ ) с иммобилизованным сорбентом. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны степени извлечения ДД ( $F_t$ ) из приготовленной водной эмульсии с исходной концентрацией  $C_0 = 100$  мг/л по формуле:  $F_t = (C_0 - C_t)/C_0$ .

На рисунке 1 представлены зависимости  $\ln(1-F_t)=f(t)$  по I, II и III циклам.

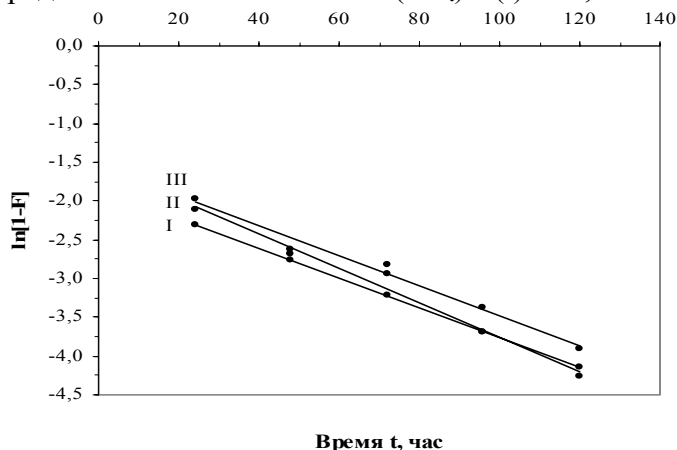


Рис. 1. Зависимости  $\ln(1-F_t)$  от времени  $t$  для I, II, III циклов ( $C_0=100$  мг/л)

В первых трех циклах процесс подчиняется линейному уравнению в координатах логарифмической скорости  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$ . Полученные уравнения для циклов I, II и III, соответственно, имеют вид:

$$\ln(1-F_t) = -0,01912 \cdot t - 1,84520 \quad (1)$$

$$\ln(1-F_t) = -0,02207 \cdot t - 1,55146 \quad (2)$$

$$\ln(1-F_t) = -0,01934 \cdot t - 1,54817 \quad (3)$$

В таблице 3 приведены основные параметры кинетических уравнений, полученных для данного блока.

Таблица 3. Основные параметры кинетических уравнений  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  для 3-х последовательных циклов с  $C_0=100$  мг/л

Параметры	I цикл	II цикл	III цикл	$X_{\text{средн.}}$	Ст. откл.	Отн. %
Константа А	-1,8452	-1,5515	-1,5482	-1,6483	0,171	10,3
Константа В	0,01912	0,02207	0,01934	0,02018	0,002	8,1
Величина достоверности аппроксимации $r^2$	0,9999	0,9812	0,9797	0,9869	0,011	1,1
Коэффициент корреляции, $r$	1,000	0,991	0,990	0,9934	0,006	0,6

Как видно, константа В является величиной достаточно постоянной, с относительной погрешностью 8,1%; константа А имеет большую погрешность – 10,3%. Все уравнения показали высокие коэффициенты корреляции, больше, чем 0,98. В результате полученного блока данных можно было оценить описательную возможность данного подхода к остаточной концентрации ДД.

Общее уравнение, полученное для средних параметров А и В (табл. 3), имеет следующий вид:

$$\ln(1-F_t) = A - B \cdot t = -1,6483 - 0,02018 \cdot t \quad (4)$$

В таблице 4 приведены экспериментальные величины  $C_t$ , а также величины  $C_t$ , рассчитанные по индивидуальным уравнениям (1, 2, 3) для каждого цикла и по общему уравнению (4).

Таблица 4. Величины концентраций ДД, полученные экспериментально и рассчитанные по индивидуальным и общему уравнению

Время t, час	Цикл	$C_t^{\text{эксп.}}$ , мг/л	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (уравнения 1,2,3)	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (уравнение 4)
24	I	10,0	9,3	11,9
48		6,3	5,5	7,3
72		4,0	3,2	4,5
96		2,5	1,9	2,8
120		1,6	1,1	1,7
24	II	12,0	12,5	11,9
48		6,8	7,3	7,3
72		5,3	4,3	4,5
96		2,5	2,5	2,8
120		1,4	1,5	1,7
24	III	14,0	13,4	11,9
48		7,2	8,4	7,3
72		6,0	5,3	4,5
96		3,4	3,3	2,8
120		2,0	2,1	1,7

На рисунке 2 представлены кривые адекватности для зависимости  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$ : 1 – концентрации рассчитаны по индивидуальному уравнению для каждого цикла; 2 – по общему уравнению. Уравнения зависимостей имеют следующий вид: для №1  $C_t^{\text{расч.}} = 1,0059 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,2547$  ( $r=0,987$ ); для №2  $C_t^{\text{расч.}} = 0,9452 \cdot C_t^{\text{эксп.}} + 0,2721$  ( $r=0,968$ )

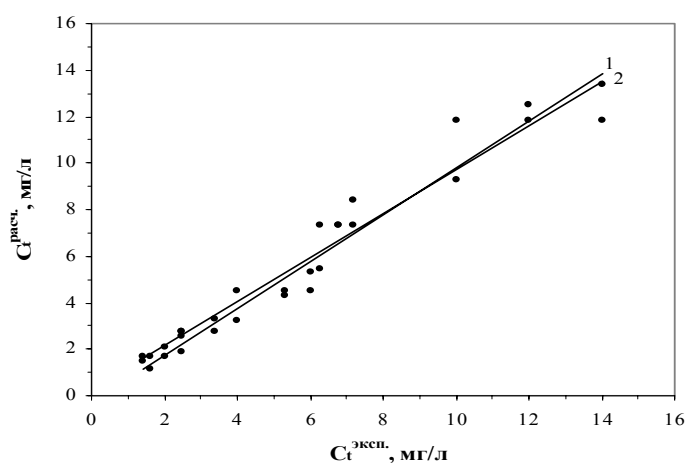


Рис. 2. Зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$

Таким образом показано, что зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  по индивидуальным уравнениям от  $C_t^{\text{эксп.}}$  имеет несколько больший коэффициент корреляции, чем зависимость, полученная по средним величинам А и В. Столь высокий коэффициент корреляции позволяет утверждать, что данный подход обладает определенной прогнозирующей способностью, и, кроме того, идентичность полученных данных позволяет утверждать, что в пределах  $\pm 10\%$  (что вполне допустимо для константы)

эти величины – идентичны, т.е. не наблюдается существенного различия эффективности удаления ДД, вносимой процессом биодеструкции в I – III циклах. Время, необходимое для удаления ДД из водной среды до достижения требуемых концентраций ДД, можно рассчитать по уравнению, полученному на основе зависимостей  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  и  $(1-F_t) = C_t/C_0$ :

$$t_{\text{ПДК}} = \left[ A - \ln \frac{C_{\text{ПДК}}}{C_{\text{исх}}} \right] / B \quad (5)$$

В таблице 5 приведены рассчитанные по уравнению 5 величины времени извлечения ДД, необходимые для достижения заданных концентраций ДД в эмульсии: 10; 1,0; 0,05 и 0,01 мг/л. Расчеты проведены для каждого цикла в отдельности (по индивидуальному уравнению) и по общему уравнению.

Таблица 5. Время достижения заданных концентраций ДД в процессе его удаления из водной эмульсии на вермикулитовом биосорбенте

№ расчетного уравнения	А	В	Время удаления ДД (часы) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				Время удаления ДД (сутки) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:			
			10,0	1,0	0,05	0,01	10,0	1,0	0,05	0,01
1	-1,8452	0,01912	24	144	301	385	1,0	6,0	12,5	16,0
2	-1,5515	0,02207	34	138	274	347	1,4	5,8	11,4	14,5
3	-1,5482	0,01934	39	158	313	396	1,6	6,6	13,0	16,5
4 (общее)	-1,6483	0,02018	32	147	295	375	1,3	6,1	12,3	15,6
						$X_{\text{средн}}$	1,3	6,1	12,3	15,7
						ст.откл.	0,3	0,3	0,3	0,7
						отн. %	19,4	5,6	5,5	5,6

Как видно, рассчитанные величины времени удаления ДД составляют от 1,3 до 16 суток в зависимости от требуемой конечной концентрации ДД, причем для разных уравнений величины среднего времени деструкции не превышают 5,6 отн.%, что вполне пригодно для практических результатов.

### 3. Эффективность удаления ДД при различных его исходных концентрациях

Параллельно с исследованиями эффективности извлечения ДД биосорбентом из эмульсии с концентрацией ДД 100 мг/л были исследованы эмульсии с исходной концентрацией 50 и 200 мг/л. В таблице 6 представлены экспериментальные результаты при изменяющейся исходной концентрации. Для  $C_0=100$  мг/л приведены данные по первому циклу. На основе полученных результатов были рассчитаны степени извлечения ДД из эмульсии  $F_t$ .

По полученным экспериментальным и расчетным данным были построены зависимости  $\ln(1-F_t)=f(t)$  (рис. 3, 4, 5).

Как видно из рисунков, в координатах логарифмической зависимости для всех 3-х концентраций имеем прямую линию. Наибольшие проблемы возникают с концентрацией 50 мг/л. Первая точка значительно отклоняется от последующих. Это, по-видимому, связано с тем, что при более малых концентрациях НУ наблюдается дефицит биогенного продукта, и в этом случае скорость его извлечения

несколько уменьшается. На рисунке 5 приведены две зависимости, одна из которых построена без учета первой точки.

Таблица 6. Основные параметры удаления ДД вермикулитовым биосорбентом при различной исходной концентрации ДД в эмульсии

Время t, час	C <sub>0</sub> =200 мг/л			C <sub>0</sub> =100 мг/л (I)			C <sub>0</sub> =50 мг/л		
	C <sub>t</sub> , мг/л	F <sub>t</sub>	ln(1-F <sub>t</sub> )	C <sub>t</sub> , мг/л	F <sub>t</sub>	ln(1-F <sub>t</sub> )	C <sub>t</sub> , мг/л	F <sub>t</sub>	ln(1-F <sub>t</sub> )
0	200	0	-	100	0	-	50	0	-
24	6,0	0,970	-3,507	10,0	0,900	-2,303	6,8	0,864	-1,995
48	4,0	0,980	-3,912	6,3	0,937	-2,765	5,9	0,882	-2,137
72	2,6	0,987	-4,343	4,0	0,960	-3,219	3,5	0,930	-2,659
96	1,9	0,991	-4,656	2,5	0,975	-3,689	2,0	0,960	-3,219
120	0,9	0,996	-5,404	1,6	0,984	-4,135	1,3	0,974	-3,650

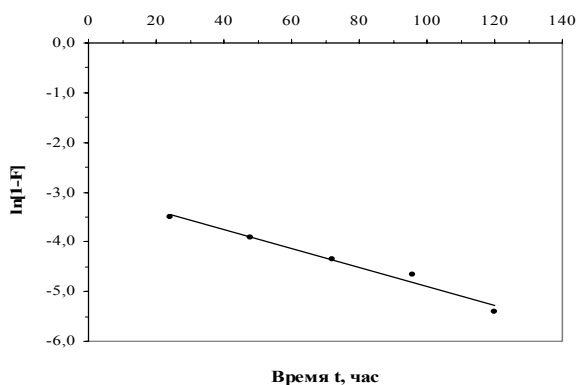


Рис. 3. Зависимость  $\ln(1-F_t)$  от времени t (C<sub>0</sub>=200 мг/л)

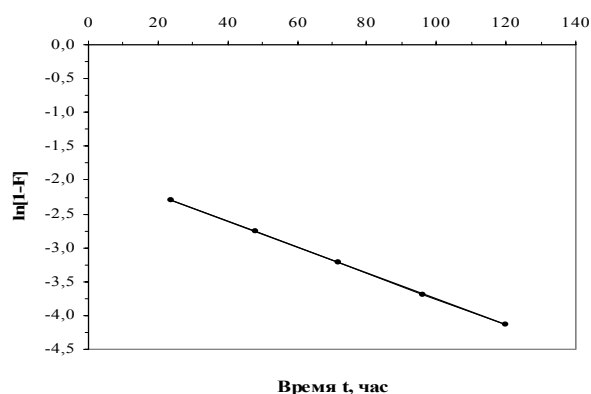


Рис. 4. Зависимость  $\ln(1-F_t)$  от времени t (C<sub>0</sub>=100 мг/л – I цикл)

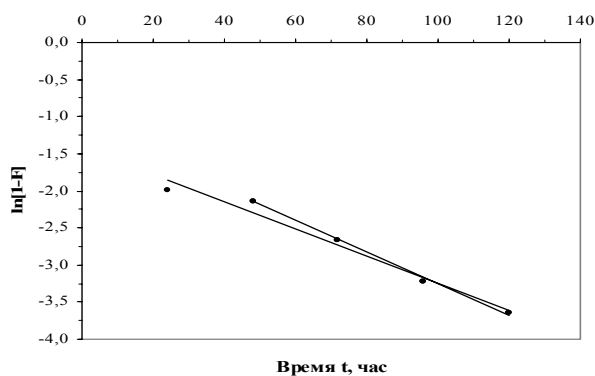


Рис. 5. Зависимость  $\ln(1-F_t)$  от времени t (C<sub>0</sub>=50 мг/л)

Для каждой зависимости были получены уравнения вида:  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$ . В таблице 7 представлены параметры этих уравнений.

Из таблицы 7 видно, что константа A в уравнениях существенно меняется, в то время как константа B, равная  $0,0188 \pm 0,0004$ , практически остается постоянной. Таким образом, можно использовать данную зависимость для изменяющейся концентрации НУ.

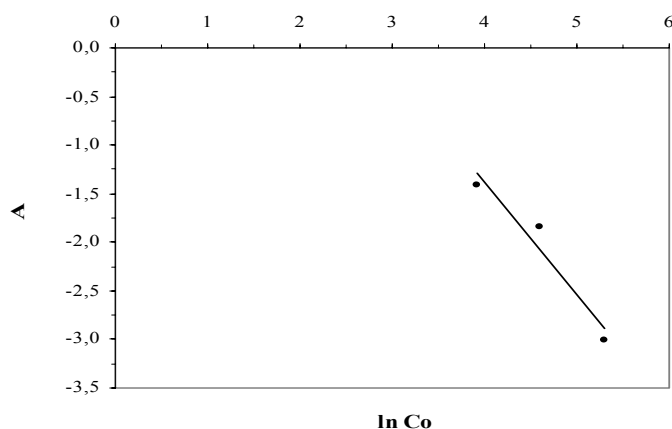
Таблица 7. Основные параметры кинетических уравнений  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  при изменяющейся исходной концентрации ДД

$C_0$ , мг/л	200	100 (I)	50*	$X_{\text{средн.}}$	Ст.откл.	Отн.%
$\ln C_0$	5,298	4,605	3,912	4,605	0,7	15,1
Константа А	-3,0027	-1,8452	-1,4147	-2,0875	0,8	-39,3
Константа В	0,01891	0,01912	0,01830	0,0188	0,0004	2,3
Величина достоверности аппроксимации, $r^2$	0,97795	0,99995	0,97306	0,9837	0,01	1,5
Коэффициент корреляции, $r$	0,989	0,999	0,986	0,991	0,01	0,7

\*для  $C_0=50$  мг/л - с учетом первой точки

В дальнейшем нами были рассмотрены две зависимости: первая – это зависимость параметра А от логарифма исходной концентрации  $A=f(\ln C_0)$  и вторая – линейная зависимость  $A=f(C_0)$ .

Уравнение прямой, представленной на рисунке 6, имеет вид:  $A = -1,1455 \cdot \ln C_0 + 3,1877$  с коэффициентом корреляции порядка 0,97.

Рис. 6. Зависимость параметра А от логарифма изменяющейся исходной концентрации (для  $C_0=50$  мг/л с учетом первой точки)

В таблице 8 приведены те же параметры, что в таблице 7, но для концентрации  $C_0=50$  мг/л без учета первой точки.

Таблица 8. Основные параметры кинетических уравнений  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  при изменяющейся исходной концентрации ДД

$C_0$ , мг/л	200	100	50*	$X_{\text{средн.}}$	Ст.откл.	Отн.%
$\ln C_0$	5,298	4,605	3,912	4,605	0,7	15,1
Константа А	-3,0027	-1,8452	-1,1321	-1,9933	0,9	-47,4
Константа В	0,01891	0,01912	0,02124	0,01976	0,001	6,5
Величина достоверности аппроксимации, $r^2$	0,97795	0,99995	0,99734	0,992	0,01	1,2
Коэффициент корреляции, $r$	0,989	0,999	0,999	0,996	0,01	0,6

\*для  $C_0=50$  мг/л - без учета первой точки



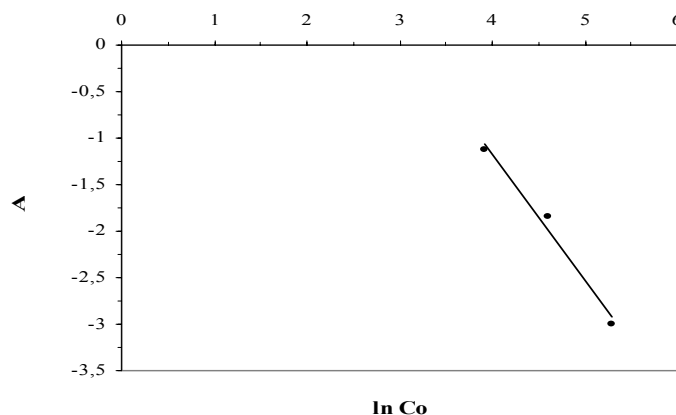


Рис. 6а. Зависимость параметра А от логарифма изменяющейся исходной концентрации (для  $C_0=50$  мг/л без учета первой точки)

Уравнение прямой, представленной на рисунке 6а, имеет вид:  $A = -1,3493 \cdot \ln C_0 + 4,2203$  с коэффициентом корреляции  $r=0,99$ .

Коэффициенты уравнений, полученных на рисунках 6 и 6а, следующие:

Рис.	a	b	r
6	3,1877	-1,1455	0,967
6а	4,2203	-1,3493	0,991

Как видно, в этом случае удается достаточно просто, заменив величину А на полученное аппроксимационное уравнение, достигнуть достаточно высокой точности.

Подставляя значения, получим уравнение:

$$\ln(1-F_t) = A - B \cdot t = [4,2203 - 1,3493 \cdot \ln C_0] - B \cdot t$$

В таблице 9 представлены данные по прогнозу расчетной концентрации по индивидуальным уравнениям из таблицы 8 и общему уравнению, имеющему вид:

$$C_t = C_0 \cdot \exp[(4,2203 - 1,3493 \cdot \ln C_0) - B_{\text{средн.}} \cdot t]$$

Таблица 9. Величины концентраций ДД, полученные экспериментально и рассчитанные по индивидуальным и общему уравнению логарифмической зависимости

$C_0$ , мг/л	Время $t$ , час	$C_t^{\text{эксп.}}$ , мг/л	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по индивидуальным уравнениям)	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по общему уравнению)
200	24	6,0	6,3	6,7
	48	4,0	4,0	4,1
	72	2,6	2,5	2,6
	96	1,9	1,6	1,6
	120	0,9	1,0	1,0
100	24	10	10,0	8,5
	48	6,3	6,3	5,3
	72	4,0	4,0	3,3
	96	2,5	2,5	2,0
	120	1,6	1,6	1,6
50	48	5,9	5,8	5,3
	72	3,5	3,5	3,3
	96	2,0	2,1	2,0
	120	1,3	1,3	1,3

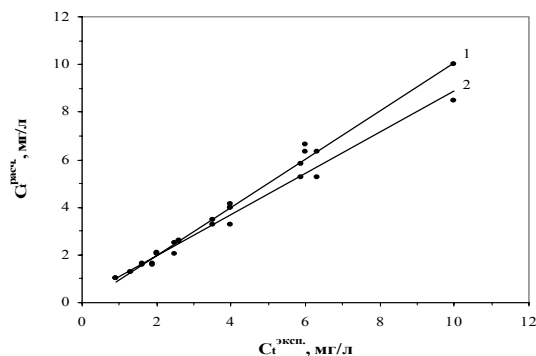


Рис. 7. Зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$  (1 – по индивидуальным уравнениям, 2 – по общему уравнению логарифмической зависимости)

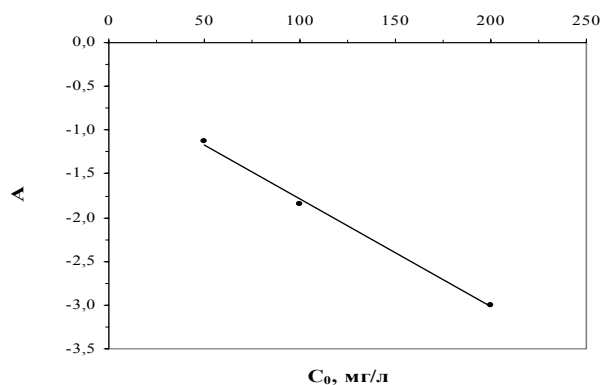


Рис. 8. Линейная зависимость параметра А от исходной концентрации

Уравнения имеют вид: 1 -  $C_t^{\text{расч.}} = 1,00701 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,02170$  ( $r=0,999$ ), 2 -  $C_t^{\text{расч.}} = 0,8654 \cdot C_t^{\text{эксп.}} + 0,2254$  ( $r=0,981$ )

Как видно, обе зависимости показывают достаточно высокие коэффициенты корреляции ( $>0,98$ ) по всем экспериментальным данным.

Однако, наилучшие результаты были получены в линейной форме, когда величина А заменялась на величину  $(a + b \cdot C_0)$ . Зависимость построена по данным таблицы 8 и приведена на рисунке 8. Полученное уравнение имеет вид:  $A = -0,01234 \cdot C_0 - 0,5534$  с коэффициентом корреляции  $r=0,999$ .

В таблице 10 приведены экспериментальные и расчетные данные по индивидуальным уравнениям и по общему уравнению линейной зависимости, имеющему вид:

$$C_t^{\text{расч.}} = C_0 \cdot \exp(a - b \cdot C_0 - V_{\text{средн.}} \cdot t) = C_0 \cdot \exp(-0,5534 - 0,01234 \cdot C_0 - V_{\text{средн.}} \cdot t)$$

Таблица 10. Величины концентраций НУ, полученные экспериментально и рассчитанные по индивидуальным и общему уравнению линейной зависимости

$C_0$ , мг/л	Время t, час	$C_t^{\text{эксп.}}$ , мг/л	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по индивидуальным уравнениям)	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по общему уравнению)
200	24	6,0	6,3	6,1
	48	4,0	4,0	3,8
	72	2,6	2,5	2,3
	96	1,9	1,6	1,5
	120	0,9	1,0	0,9
100	24	10	10,0	10,4
	48	6,3	6,3	6,5
	72	4,0	4,0	4,0
	96	2,5	2,5	2,5
	120	1,6	1,6	1,6
50	48	5,9	5,8	6,0
	72	3,5	3,5	3,7
	96	2	2,1	2,3
	120	1,3	1,3	1,4

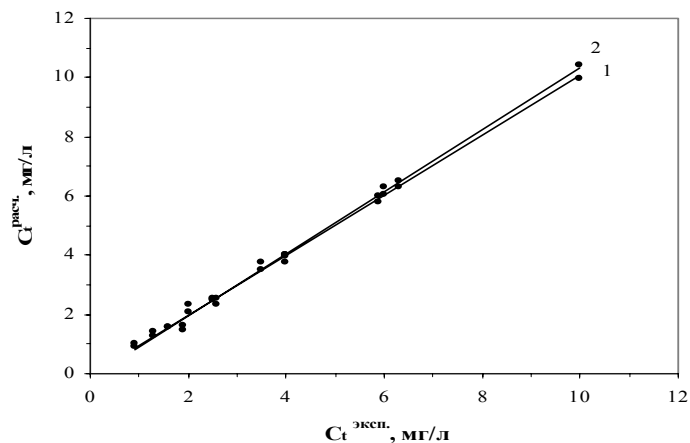


Рис. 9. Зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$ . (1 – по индивидуальным уравнениям, 2 – по общему уравнению линейной зависимости)

Уравнения имеют следующий вид: 1 -  $C_t^{\text{расч.}} = 1,00701 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,02170$  ( $r=0,999$ ),  
2 -  $C_t^{\text{расч.}} = 1,0423 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,1164$  ( $r=0,997$ )

В следующих таблицах (11, 12) представлены данные прогноза по времени достижения заданных концентраций ДД по всем сделанным исследованиям:

$$t_{\text{ДДК}} = \left[ A - \ln \frac{C_{\text{ДДК}}}{C_{\text{исх}}} \right] / B$$

Таблица 11. Время достижения заданных концентраций в процессе удаления ДД из эмульсии на вермикулитовом биосорбенте при изменяющейся исходной концентрации ДД (по индивидуальным уравнениям)

$C_0$ , мг/л	A	B	r	Время удаления ДД (часы) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				Время удаления ДД (сутки) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:			
				10	1,0	0,05	0,01	10	1,0	0,05	0,01
100	-1,8452	0,01912	1,000	24	144	301	385	1,0	6,0	12,5	16,1
100	-1,5515	0,02207	0,991	34	138	274	347	1,4	5,8	11,4	14,5
100	-1,5482	0,01934	0,990	39	158	313	396	1,6	6,6	13,0	16,5
200	-3,0027	0,01891	0,989	-	121	280	365	-	5,1	11,7	15,2
50	-1,1321	0,02124	0,999	22	131	272	348	0,9	5,5	11,3	14,5
X <sub>средн</sub>								1,2	5,8	12,1	15,8
ст.откл.								0,3	0,6	0,8	0,9
отн. %								27,8	9,9	6,2	6,0

С учетом линейной зависимости коэффициента A от исходной концентрации:  $A=(a + b \cdot C_0)$ , получаем уравнение:

$$t_{\text{ДДК}} = \left[ A_{\text{расч.}} - \ln \frac{C_{\text{ДДК}}}{C_0} \right] / B_{\text{средн.}} = \left[ (a + b \cdot C_0) - \ln \frac{C_{\text{ДДК}}}{C_0} \right] / B_{\text{средн.}}$$

где:  $a = -0,5534$ ,  $b = -0,01234$ ,  $B_{\text{средн.}} = 0,01976$

Таблица 12. Время достижения заданных концентраций ДД в процессе удаления из эмульсии на вермикулитовом биосорбенте при изменяющейся исходной концентрации ДД (с учетом линейной зависимости  $A=f(C_0)$ )

Исходная концентрация НУ, мг/л	А	В	г	А <sub>расч.</sub>	Время удаления ДД (часы) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				Время удаления ДД (сутки) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				
					10	1,0	0,05	0,01	10	1,0	0,05	0,01	
$C_0=200$ мг/л	-3,0027	0,01891	0,989	-3,021	-	115	267	348	-	4,8	11,1	14,5	
$C_0=100$ мг/л	-1,8452	0,01912	1,000	-1,787	26	143	294	376	1,1	5,9	12,3	15,7	
$C_0=50$ мг/л	-1,1321	0,02124	0,999	-1,170	22	139	290	372	0,9	5,8	12,1	15,5	
									Х <sub>ср.</sub>	1,0	5,5	11,8	15,2
									ст.откл.	0,1	0,6	0,6	0,6
									отн. %	11,3	11,2	5,2	4,1

Как видно из табл. 12, величины времени извлечения ДД до заданных концентраций достаточно близки между собой при различных исходных концентрациях. Погрешности времени деструкции в сутках показывают, что разница наблюдается лишь для больших концентраций (10 мг/л), потом падает для малых концентраций до 5-6 отн.%. В результате подобного подхода были обработаны данные по различной концентрации НУ. Как видно, в этом случае подобный подход позволяет успешно описать процесс удаления НУ из водной среды в указанных пределах.

## Заключение

Проведенные исследования процесса удаления НУ на примере ДД вермикулитом «Версойл» с иммобилизованными клетками *Pseudomonas* и *Rhodococcus* подтвердили целесообразность и перспективность использования биологического способа очистки воды, загрязненной нефтепродуктами. Кроме того, полученный биосорбент полностью отвечает одному из основных требований, предъявляемым к иммобилизованным системам в биотехнологических процессах, - многократному использованию (оксидазная активность клеток микроорганизмов сохраняется в течение длительного времени, т.е. клетки не теряют своей жизнеспособности), что подтверждено экспериментально. При использовании материала с иммобилизованными клетками мы имеем саморегенерирующуюся систему для удаления нефтепродуктов, где не происходит накопления сорбированного вещества, т.к. микроорганизмы деструктируют углеводороды как при контакте материала с эмульсией, так и в самом материале, адсорбировавшем НУ, после разделения фаз, что в дальнейшем исключает необходимость регенерации сорбента (отделение нефтепродуктов) и дальнейший вывоз и утилизацию отходов.

В результате обработки экспериментальных данных сделан прогноз по времени достижения предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в природных водах  $ПДК_{р.х.}=0,05$  мг/л: для трех различных исходных концентраций, превышающих норматив в тысячи раз, время достижения величины ПДК составляет в среднем 12 суток, что значительно меньше примеров биоремедиации, описанных в литературе.

### Список литературы

1. Аренс В.Ж. Нефтяные загрязнения: как решить проблему / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин, А.Л. Яншин // Экология и промышленность России. – 1999, №9. – с. 33 – 36.
2. Бельков В.В. Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы // Биотехнология. 1995. № 3 - 4. с. 20 – 27.
3. Кузубова Л. И., Морозов С. В. Очистка нефтесодержащих сточных вод. Новосибирск: Химия, 1992. - 72 с.
4. Месяц С.П., Кириллова Л.А., Едигарева Л.Н. Технология очистки водоемов от нефтяного загрязнения с использованием биоактивированного Версойла // Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых и освоения подземного пространства Северо-Запада России. Материалы Международной научной конференции, посв. 275-летию образования РАН, 23-25 марта 1999г., Апатиты. Ч.3. – Апатиты: ИЗД. КНЦ РАН, 2001. – С.155-162.
5. Дермичева С.Г., Шигаева М.Х. Углекислородфиксирующие микроорганизмы – Деп. рукопись в КазГосИНТИ 23.09.94. №5346-Ка94-Алматы. 1994. с. 25.
6. Квасников Е.И., Ключникова Т.М. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. – К.: Наукова думка, 1981. стр. 131.
7. Кобзев Е.Н., Петрикевич С.Б., Шкидченко А.Н. Исследование устойчивости ассоциации микроорганизмов – нефтедеструкторов в открытой системе. // Прикладная биохимия и микробиология, 2001, Т. 37, №4, стр. 413-417
8. Миронов О.Г. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. – Л.: Гидрометиздат, 1985, стр. 128
9. Atlas R.M., Bartha R., Biodegradation of Petroleum in Sea Water at Low Temperatures. // Canadian Journal of Microbiology. 1972. V.18. N 2. P.1851-1855.
10. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2.116-97. М.; 1997.

**Лейкин Юрий Алексеевич** – д.х.н., профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Москва

**Черкасова Татьяна Александровна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник Центра экотоксикометрии при ИПУР Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Москва

**Смагина Надежда Александровна** – аспирант кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Москва

**Leykin Yuriy A.** – Doctor of Chemistry Science, professor of Department Institute of Chemistry and the Problems of Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [leykinya@umail.ru](mailto:leykinya@umail.ru)

**Cherkasova Tatjana A.** - candidate of Chemistry Science, leading scientist of Centre ecotoxicometry of Institute of Chemistry and the Problems Sustainable Development of D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [tacherPUR@yandex.ru](mailto:tacherPUR@yandex.ru)

**Smagina Nadezhda A.** – postgraduate of the Problems Sustainable Development Department of D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [oopsna@kiae.ru](mailto:oopsna@kiae.ru)



УДК: 661.185.6

## Роль сорбции в процессе биоразложения ПАВ активным илом

Бочаров В.В., Рыжкова О.А.

*Белгородский государственный университет, г. Белгород*

Поступила 5.10.2008 г.

### Аннотация

Установлено, что в гомологических рядах ЛАБС и p-isoNphEm имеются как биологически «жесткие», так и биологически «мягкие» гомологи. Показано, что биоразлагаемость молекул ПАВ определяется их гидрофобностью и способностью к сорбции. В первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

**Ключевые слова:** биоразлагаемость, линейные алкилбензолсульфонаты, p-изононилфенолы, активный ил

It is stated that the homologous series LABS and p-isoNphEm have both biological «soft» and biological «hard» surfactants. The most hydrophobic surfactants molecules are sorpted and consequently biodegraded above all.

**Key words:** biodegradability, linear alkylbenzenesulfonates, p-isoNphEm, activated sludge

### Введение

Тетрапропиленбензолсульфонаты (ТПБС) – первые алкилбензолсульфонаты, применявшиеся в составе бытовых моющих средств. Однако их использование привело к повышенному пенообразованию в водоемах. Было установлено, что изо-тетрапропиленбензолсульфонаты обладают высокой стабильностью к биоразложению из-за разветвленной структуры молекулы. После чего производство алкилбензолсульфонатов было пересмотрено и перешло на новую ступень – линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБС), полученные на основе n-парафинов, б-или внутренних олефинов. В настоящее время все известные выводы сводятся к тому, что тетрапропиленбензолсульфонаты (ТПБС), керосиновые АБС – «биологически жёсткие», а все ЛАБС – «биологически мягкие», что является не совсем верным. Стоки воды, прошедшие биологическую очистку в аэротенках содержат остаточное количество ПАВ, что сказывается на состоянии водных объектов. По данным санитарных служб даже питьевая вода включает в себя некоторое количество ПАВ.

Для получения ЛАБов используют, в основном, два вида катализатора  $AlCl_3$  и HF. В зависимости от катализатора, получают продукты, имеющие

противоположно разные распределения *n*-фенилизомеров по месту присоединения фенила к алкильному радикалу.

При использовании  $AlCl_3$  распределение *n*- фенилизомеров сдвинуто в сторону низших (2- и 3-), - при использовании HF – в сторону высших (5-,6- и 7-) [1,2]. ЛАБС также обладают разветвленной структурой молекулы.

С перемещением места присоединения алкильной части к фенильному кольцу изменяется способность к сорбции, а, следовательно, и биоразлагаемость молекул ПАВ. Чем присоединение фенила ближе к центру алкила, тем ниже способность к сорбции, а следовательно, и биоразлагаемость молекулы ЛАБС ниже. ЛАБС, синтезированные с помощью катализатора  $AlCl_3$ , обладают лучшей способностью к сорбции, а, следовательно и биоразлагаемостью, чем ЛАБС, синтезированные с помощью катализатора HF.

Ранее роль сорбции в процессе биоразложения ПАВ не рассматривалась. Считалось, что биоразлагаемость молекулы ПАВ полностью зависит от видового и количественного состава микроорганизмов, а механизм биоразложения определяется путями процесса разложения ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\omega$ - и т.д.) [3]. В данной работе дана оценка роли сорбции в процессе биоразложения ПАВ.

**Цель работы** – оценка роли сорбции молекул ПАВ активным илом в процессе их биоразложения.

## Эксперимент

Определение биоразлагаемости ПАВ (по ГОСТ Р 50595) проводят с использованием (как минимум) двух непрерывно функционирующих проточных аэротенков (контрольного и опытного), работающих при режимах нормальных условий биологических очистных сооружений [4].

В оба аэротенка загружают неадаптированный к ПАВ активный ил; в контрольный аэротенк непрерывно подают синтетическую сточную воду унифицированного состава, а в опытный (после завершения подготовительного периода) – синтетическую сточную воду с добавлением испытуемого ПАВ (или моющего средства), концентрация которого на входе аэротенка постоянная на весь период опыта. В течение всего эксперимента сопоставляют показатели работы контрольного и опытного аэротенков.

Испытания проводят при нескольких концентрациях ПАВ.

Пороговая концентрация, при превышении которой, испытуемое ПАВ токсично для микробного сообщества активного ила, принимается в качестве ОДУа, мг/л (ориентиро-вочно-допустимой при сбросе в составе сточных вод в аэротенки).

Периодически (через определенные интервалы времени) в течение всего основного периода испытаний (30 суток) определяют:

- концентрацию ПАВ в очищенной сточной воде опытного аэротенка;
- ХПК очищенной сточной воды на выходе обеих аэротенков;
- а также оценивают параметры, характеризующие жизнеспособность биоценоза в аэротенках (параметры процессов нитрификации, видовой состав индикаторных микроорганизмов и качество активного ила).

– Из кривых  $C_{\text{вых}}=f(t, \text{сут})$ ,  $XPK_{\text{вых}}= f(t)$  (при  $C_{\text{вх}}=\text{const}$ ) определяются также кинетические характеристики процесса биоразложения, позволяющие прогнозировать поведение ПАВ в реальных условиях.

– продолжительность индукционного периода (Тинд, сутки), в течение которого неадаптированный активный ил адаптируется к испытуемому ПАВ (величина Тинд может быть использована в качестве расчетного периода биоразложения ПАВ микробным сообществом при разовом сбросе его в водоемы);

– полупериоды (или константы скоростей) первичного и полного биоразложения (час) (биоразложения, 1/час) ПАВ адаптированным активным илом при непрерывном сбросе в аэротенки- ( $T_{1/2}$  перв и  $T_{1/2}$  полн). (их величины позволяют рассчитать глубину полного и первичного биоразложения ПАВ адаптированным активным илом для аэротенков с отличными от 6 часов периодами аэрации).

## Теоретическая часть

### Биоразлагаемости в гомологическом ряду алкилбензолсульфонатов на индивидуальных б-олефинах

Алкилбензолсульфонаты – одни из самых распространенных ПАВ. В мире их производство составляет ~ 3 млн.тонн/год (~ 30% от общего производства ПАВ). Они являются основными компонентами моющих средств, поэтому их способность к биоразложению представляют собой особую важность для состояния чистоты водных ресурсов

Кинетические кривые процесса биоразложения ПАВ в аэротенках  $C_{\text{вых}}=f(t)$  для гомо-логического ряда «линейных» алкилбензолсульфонатов ( $C_mH_{2m+1}C_6H_4SO_3Na$  -ЛАБС), синтезированных на основе индивидуальных а-олефинов (катализатор  $AlCl_3$ ) приведены на рис.1.

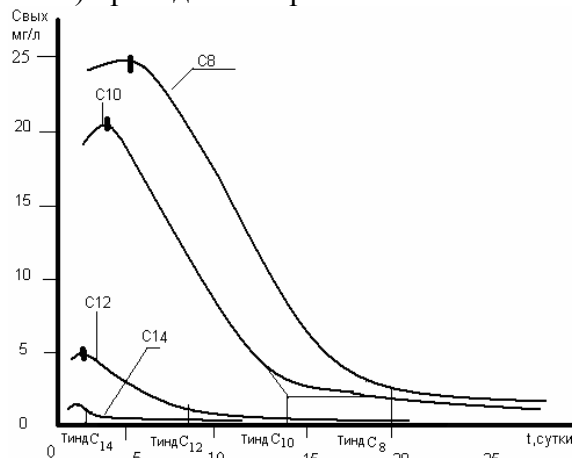


Рис.1. Кинетические зависимости первичного биоразложения ЛАБС в аэротенке.

$C_8, C_{10}, C_{12}$ , - величины алкильной части ЛАБС; б-олефины (катализатор  $AlCl_3$ );  $C_{\text{вх ЛАБС}} = 50 \text{ мг/л} = \text{const}$ ; неадаптированный активный ил;  $C_{\text{ила}} = 2,5 \pm 0,5 \text{ г/л}$

Кривые имеют две характеристичные области: область максимума ( $C_{\text{вых max}}, T_{\text{max}}$ ), в которой достигается равенство скоростей сорбции и разложения ПАВ неадаптированным илом, и область выхода кривой на плато ( $C_{\text{вых pl}}, T_{\text{инд.}}$ ), в которой скорость сорбции и скорость разложения ПАВ адаптированным активным илом сравниваются.

Первая область лимитируется массопереносом ПАВ в активном иле, (внутренняя диффузия), вторая – скоростью подачи ПАВ в систему (внешняя диффузия) [5].



Период адаптации ( $T_{инд}$ ) – период времени, в течение которого активный ил «привыкает», адаптируется к испытуемому поверхностно-активному веществу. Период адаптации определяется выходом кинетической кривой биоразлагаемости на плато.

Ранее считалось, что процесс адаптации активного ила к ПАВ связан с активизацией в системе соответствующих ферментов, т.е. процесс адаптации имеет биохимический механизм. На самом деле адаптация – это достижение равновесного состояния сорбции ПАВ между водным раствором и активным илом. При этом активный ил в процессе адаптации увеличивает свою сорбционную поверхность. Поэтому процесс адаптации лимитируется не биохимическими, а физико-химическим условиями.

Из рис.1. видно, что в гомологическом ряду *n*-алкилбензолсульфонатов, с ростом гидрофобной части молекулы - алкильной цепи с 8 до 14, продолжительность адаптационного периода ( $T_{инд}$ ) уменьшается с 20 до 1 суток, а величина динамического коэффициента распределения АБС «активный ил/объем раствора»  $k_p = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  в области максимума повышается с 0,2 до 88. Слабо адсорбирующиеся молекулы медленно адаптируют неадаптированный активный ил [6].

Глубина же биоразложения ЛАБС адаптированным активным илом с ростом алкильной цепи повышается незначительно (первичного - с 96 до 99%, полного – с 60 до 70%).

Изменения динамических коэффициентов распределения ПАВ между объемом раствора и активным илом в области максимумов и при достижении стационарных режимов биоразложения ЛАБС ( $k' = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  и  $k'' = (ХПК_{вх} - ХПК_{вых}) / ХПК_{вых}$ ) адаптированным активным илом (выход кинетических зависимостей на плато) и решения уравнений  $\ln k_p = f(nCH_2)$  для гомологического ряда *n*-алкилбензолсульфонатов на основе альфа-олефинов:  $\alpha$ -октен,  $\alpha$ -тетрадецен (катализатор А1С13), приведены на рис.2 и 3.

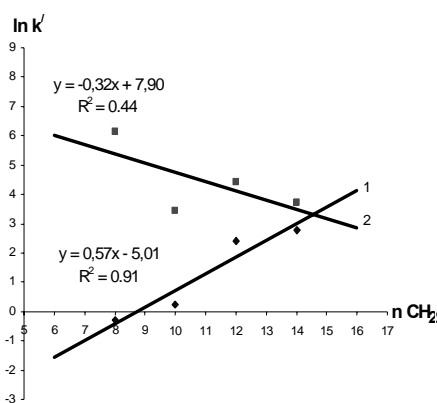


Рис. 2. Зависимости динамических коэффициентов распределения ЛАБС  $k' = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  от величины алкильного заместителя

1-адаптированный ил,  $k'$  в области максимума на кинетической кривой; 2-неадаптированный ил,  $k'$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

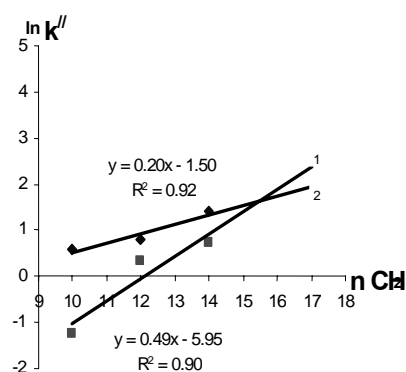


Рис. 3. Зависимости динамических коэффициентов распределения ЛАБС  $k'' = (ХПК_{вх} - ХПК_{вых}) / ХПК_{вых}$  от величины алкильного заместителя.

1-адаптированный ил,  $k''$  в области максимума на кинетической кривой; 2-неадаптированный ил,  $k''$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

Со снижением величины гидрофобной части молекул ПАВ - количество сорбировавшихся илом ПАВ уменьшается. В первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

Из рис.2 и 3 следует, что максимальную скорость сорбции и биоразложения ( $T_{инд} \approx 1$  сутки как и у *n*-додецилсульфата) имеют ЛАБС с величиной алкильной цепи больше  $C_{14}$ . У этих гомологов  $T_{инд} = \leq 1$  суток. Поэтому их можно отнести к «абсолютно быстро разлагаемым» ПАВ.

Минимальную скорость сорбции неадаптированным илом, а, следовательно, и биоразлагаемость ( $T_{инд} \approx 20$  сут.) имеют ЛАБС с величиной алкильной части  $C_8$ . Их можно отнести к «чрезвычайно медленно разлагаемым» ПАВ.

### Биоразлагаемости в гомологическом ряду *p*-isoNphEm

В данной работе также была исследована биоразлагаемость в гомологическом ряду неионогенных ПАВ (НПАВ) на примере *p*-isoNphEm (содержание *p*-изомеров  $\geq 92\%$ ).

Кинетические кривые процесса биоразложения ПАВ в аэротенках  $C_{вых} = f(t)$  для гомологического ряда *p*-isoNphEm приведены на рисунке 4.

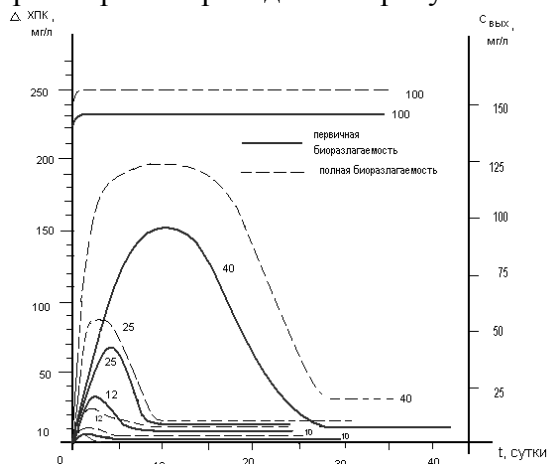


Рис. 4. Кинетика первичного и полного биоразложения *p*-isoNphEm в аэротенке. 8, 10, 12, 25, 40 и 100 - степени окисэтилирования

Величины динамических коэффициентов распределения ПАВ между объемом раствора и илом  $k' = (C_{вх} - C_{вых})/C_{вых}$  и  $k'' = (ХПК_{вх} - ХПК_{вых})/ХПК_{вых}$  зависят от степени окисэтилирования *p*-isoNphEm (рис. 5, 6).

Из рис. 4, 5, 6 видно, что с ростом гидрофильной части молекулы – окисэтилированной цепи и степени окисэтилирования от 8 до 40 продолжительность адаптационного периода ( $T_{инд}$ ) увеличивается с 5 до 29 суток, а величина натурального логарифма динамического коэффициента распределения *p*-isoNphEm «активный ил/объем раствора»  $k' = (C_{вх} - C_{вых})/C_{вых}$  в области максимума уменьшается с 1,29 до -3,89.

Из рисунков 4, 5, 6 следует, что с ростом гидрофильной части молекул *p*-isoNphEm количество сорбировавшихся илом ПАВ уменьшается. То есть, в первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

Пересечение прямых 1 и 2 (рис.5,6) дают гомологи, которые разлагаются активным илом с  $T_{инд} \leq 1$  суток – так же как стандартный биологически мягкий лаурилсульфат натрия ( $T_{инд} = 1,0 \pm 0,5$  сут.). Соответственно они равны для

гомологического ряда  $p\text{-isoNphEm}$   $m \leq 6 \pm 1$ . Эти гомологи можно отнести к «абсолютно быстро разлагаемым» ПАВ.

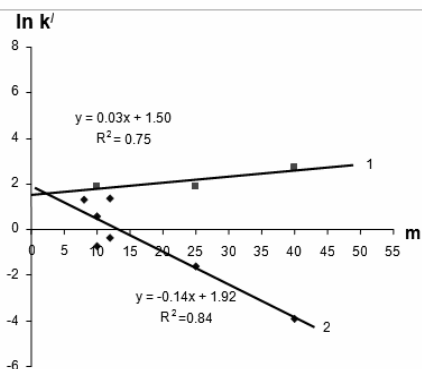


Рис. 5. Зависимости динамических коэффициентов распределения  $p\text{-isoNphEm}$   $k' = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  от степени оксиэтилирования ( $m$ ).

1-адаптированный ил,  $k'$  в области максимума на кинетической кривой;  
2- неадаптированный ил,  $k'$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

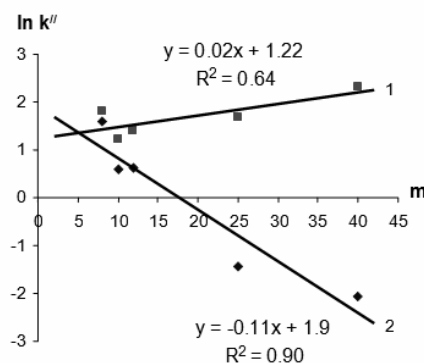


Рис. 6. Зависимости динамических коэффициентов распределения  $p\text{-isoNphEm}$   $k'' = (ХПК_{вх} - ХПК_{вых}) / ХПК_{вых}$  от степени оксиэтилирования ( $m$ ).

1-адаптированный ил,  $k''$  в области максимума на кинетической кривой;  
2- неадаптированный ил,  $k''$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

Гомологи с  $m \geq 25 \pm 1$  являются «чрезвычайно медленно разлагаемыми» ПАВ.

На рис. 7 приведены соответственно зависимости  $\ln k_S$  первичного биоразложения за 28 дней от ГЛБ (гидрофильно-липофильного баланса) для различных НПАВ (данные раститаны нами):

- $n$ -первичные высшие жирные спирты по Циглеру:  $C_{20-22}E_{16}$ ,  $C_{16-20}E_{11}$ ,
- $n$ -первичные жирные спирты из СЖК  $C_{10-13}E_7$ ;  $C_{10-18}E_{10}$
- высшие жирные спирты оксосинтеза (лиал, 35% разветвл.)  $C_{12-15}E_9$ ,  $C_{12-15}E_{11}$

– вторичные жирные спирты (softanol)  $C_{13-15}E_{70}$ ,  $C_{13-15}E_{90}$ ,  $C_{13-15}E_{120}$ .

спирты Гербе:  $(C_6)_2C_2E_{11}$ ,  $(C_6)_2C_2E_{13}$ ,  $(C_6)_2C_2E_{20}$ ,

– оксиэтилированные пара-изононилфенолы:  $p\text{-isoNphE}_8$ ,  $p\text{-isoNphE}_{10}$ ,  $p\text{-isoNphE}_{12}$ ,  $p\text{-isoNphE}_{25}$ ,  $p\text{-isoNphE}_{40}$ ;

– 4-третгексил-2-метилфенол  $E_{10}$ ; 2-третгексил-2-метилфенол  $E_{10}$ ;

4-второктил-2-метилфенол  $E_{9,4}$ ; 2,4-дитретбутилфенол  $E_7$

– орто-децилфенол  $E_{12}$ .

$$\ln k_S = \frac{C_{вх} * 28 - \int_0^{28} d \Delta (C_{вх} - C_{вых})_i dt}{\int_0^{28} d \Delta (C_{вх} - C_{вых})_i dt}$$

где  $C_{вх}$  – начальная концентрация ПАВ, мг/л;  $C_{вых}$  – конечная концентрация ПАВ, мг/л;  $t$  – временной промежуток процесса биоразложения ПАВ, сутки.

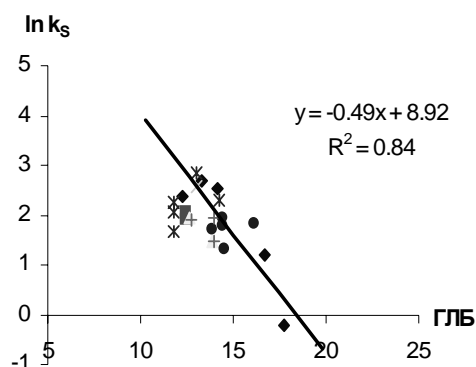


Рис. 7. Зависимости динамических коэффициентов распределения неионогенных ПАВ  $\ln k_s$  первичного биоразложения за 28 суток от ГЛБ

Биоразлагаемость НПАВ определяется их ГЛБ. При низких величинах ГЛБ (ниже 10) все ПАВ «быстро разлагаемые», при высоких (выше 16) – «чрезвычайно медленно разлагаемые».

### Заключение

1. Биоразлагаемость молекул ПАВ определяется их ГЛБ (гидрофильно-липофильным балансом) и способностью к сорбции активным илом. В первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

2. Пересечение прямых 1 и 2 первичного и полного биоразложения ( $\ln k = f(m)$  - p-isoNphEm,  $\ln k = f(n\text{CH}_2)$  –ЛАБС) дают гомологи, которые разлагаются активным илом с  $T_{\text{инд}} \leq 1$  суток. Соответственно, они равны для гомологического ряда p-isoNphEm  $m \leq 6 \pm 1$ , ЛАБС –  $n\text{CH}_2 \geq 14$ . Эти гомологи можно отнести к «абсолютно быстро разлагаемым» ПАВ.

Гомологи с  $m \geq 25 \pm 1$  (p-isoNphEm) и с  $n\text{CH}_2 \leq 8$  (ЛАБС) являются «чрезвычайно медленно разлагаемыми» (биологически «жесткими») ПАВ.

3. В любом гомологическом ряду ПАВ имеются как быстро разлагаемые (биологически «мягкие»), так и чрезвычайно медленно разлагаемые (биологически «жесткие») гомологи, что определяется сорбционной способностью молекулы ПАВ на активном иле.

В гомологическом ряду ПАВ гомологи с  $\ln k' < 0$  относятся к биологически «жестким» ПАВ, а с  $\ln k' > 0$  – к биологически «мягким» ПАВ.

### Список литературы

1. Divo C. and Cardini G. Primary and total biodegradation of linear alkylbenzenesulphonates. //Tenside.-1980.-№ 1.-с. 30-36.
2. Von Dr. Wickbold. Analytische Beitrage zum biologgischen Abbau von Tensiden//Tenside.-1974/-№3.-с. 137-144.
3. David Schleheck. Biodegradation of synthetic surfactants: linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and related compounds: Dissertation for the degree of Doctor of Natural Sciences.-Konstanz, Germany.-2003.-181 с.

---

4.ГОСТ Р 5055-93 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде.-М: Изд. стандартов, 1994.-39с.

5.Бочаров В.В. Физико-химические закономерности биоразлагаемости ПАВ, их гигиенические оценки и нормирования в водных объектах: Диссертация докт. биолог. наук.-1991.-202 с.

6.Бочаров В.В., Дивакова Н.А., Рыжкова О.А.Сравнительная оценка биоразлагаемости промышленных алкилбензолсульфонатов // SOWF.-2008.-№1.-с.42.

---

**Бочаров Виктор Владимирович** – доктор биологических наук, профессор кафедры физической, коллоидной и органической химии Белгородского государственного университета

**Рыжкова Ольга Алексеевна** – аспирант кафедры физической, коллоидной и органической химии Белгородского государственного университета

**Bocharov Viktor V.** - doctor of biological sciences, professor, chair of the physical, colloidal and organic chemistry, Belgorod state university

**Ryzhkova Olga A.** - postgraduate student, chair of the physical, colloidal and organic chemistry, Belgorod state university



УДК 543.544.5.068.7:543.054

## Экстракционно-хроматографическое определение содержания синэстрола в лекарственной форме

Рудакова Л.В.

*Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж*

Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Рудаков О.Б.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Поступила 10.12.2008 г.

### Аннотация

Изучена экстракция лекарственного препарата синэстрола из растворов в растительных маслах. Разработана экстракционно-хроматографическая методика контроля качества и содержания препарата с применением микроколоночной ВЭЖХ

**Ключевые слова:** жидкостная экстракция, лекарственные препараты, синэстрол (utrcctnhjk), микроколоночная ВЭЖХ

Extraction of synoestrolum (hexestrol), medicine with phenolic structure, from solution in vegetable oil was studied. Content of the medicine was established by microcolumn HPLC in optimized conditions.

**Key words:** liquid extraction, medicine, synoestrolum (hexestrol), microcolumn HPLC

### Введение

Синэстрол (Synoestrolum) или 4,4'-(1,2-диэтил-1,2-этандиил)бисфенол (рис. 1) — синтетический эстрогенный препарат фенольного строения, производное стильбена. Синэстрол оказывает специфическое лечебное действие: активизирует процессы пролиферации эндометрия, стимулирует развитие матки и вторичных женских половых признаков при их недоразвитии, смягчает и устраняет общие расстройства, возникающие в организме женщины на почве недостаточной функции половых желез в климактерическом периоде или после гинекологических операций. Выпускают в формах таблеток по 1 мг или растворов 0,1 % (1 мг в ампулах объемом 1 мл) и 2 % (20 мг в ампулах объемом 1 мл) в растительных маслах (оливковых, персиковых и т.д.) [1].

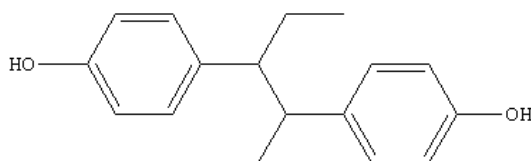


Рис. 1. Структурное строение синэстрола

Синэстрол обычно хорошо переносится. При приёме больших доз возможно токсическое повреждение печени, чрезмерная пролиферация эндометрия и кровотечения у женщин, выраженная феминизация у мужчин (понижение половой функции, набухание молочных желез, пигментация сосков, уменьшение размеров яичек и т.д.).

Синэстрол не растворим в воде, слабо растворяется в липидах, легко в спиртах, т.е. обладает умеренно гидрофобными свойствами. Расчётные значения критериев гидрофобности Ганча-Лео  $\log P = 5,26$ , а  $ClogP=5,11$ . Для данных структур удобным методом контроля является жидкостнохроматографическое определение со спектрофотометрическим детектированием, так как эти соединения малолетучи и интенсивно поглощают в УФ-области (рис. 2) [2].

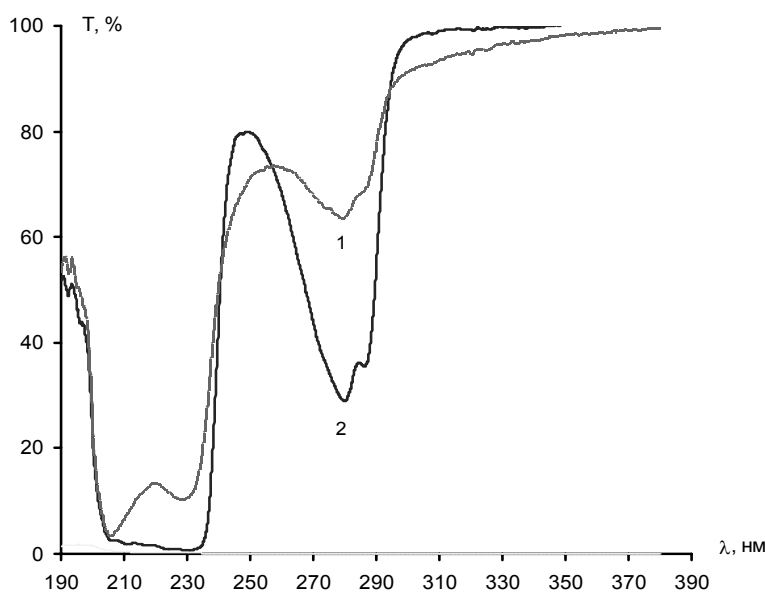


Рис. 2. Спектр поглощения в УФ-области 2-х образцов синэстрола, приобретенных в аптечной сети (200-кратное разбавление в ацетонитриле): 1 – образец 0,1% раствора в персиковом масле; 2 – образец 0,1% раствора в растительном масле без указания происхождения

Однако фенольные соединения сложно контролировать в лекарственных формах, в которых растворителями являются растительные масла. Растворы в маслах нецелесообразно без предварительной обработки вводить в хроматографическую систему даже в режиме нормально-фазовой хроматографии, так как триглицериды плохо вымываются из колонки и линий хроматографа даже малополярными подвижными фазами, а в обращённо-фазовых системах проблемы элюирования усугубляются плохой растворимостью гидрофобных соединений в относительно высокополярной подвижной фазе при высоком химическом сродстве триглицеридов к октадецильной привитой фазе сорбента.

Поэтому для разработки метода контроля с применением ВЭЖХ синэстрола в масляных лекарственных формах актуальна разработка метода выделения синэстрола из масляной фазы. Одним из возможных подходов для решения данной проблемы является двойная экстракция с применением на одной из стадий выщелачивания. Этот подход ранее был успешно использован при выделении капсаициноидов и ионола из слоя латекса, нанесенного на тканевую основу в перцовых пластырях [3], а также при выделении ионола из растительных [4] и трансформаторных масел [5].

Целью данной работы было исследование возможностей количественного извлечения синэстрола из масляной фазы лекарственной формы методом жидкостно-жидкостной экстракции и разработка усовершенствованной методики контроля количества и качества синэстрола методом микроколоночной ВЭЖХ.

## Эксперимент

УФ–спектры лекарственных форм регистрировали на спектрофотометре СФ-2000. Методика пробоподготовки заключалась в следующем: к 10 мл анализируемого масла добавляли 10 мл водно-изопропанольного раствора аммиака ~ 7 моль/л и перемешивали на вибросмесителе в течение 15 мин. Затем полученную эмульсию центрифугировали в течение 5 мин, верхнюю изопропанольную фазу отделяли и помещали в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, приливали 10 мл бидистиллированной воды, подкисляли серной кислотой до рН ~ 2-3 и добавляли 7,5 г сульфата аммония. Вновь полученную смесь выдерживали на вибросмесителе в течение 15 мин, а после расслоения верхний слой отбирали и проводили анализ на хроматографе “Милихром-5” с УФ-детектором методом обращённо-фазовой ВЭЖХ в изократическом режиме: микроколонока размером 2×80 мм, заполненная сорбентом Диасорб 130С16, размер частиц 7 мкм, аналитическая длина волны 280 нм, подвижная фаза вода – ацетонитрил (1:4), расход подвижной фазы 120 мкл/мин, объем вводимой пробы 2 мкл.

## Обсуждение результатов

Для определения оптимальной длины волны для регистрации аналитического сигнала получили УФ-спектры (например, рис.2). Найдено, что максимум поглощения растворов синэстрола на 6-10 нм смещен в длинноволновую область спектра (280 нм), по сравнению с одноядерными алкилфенолами (270-274 нм). Время удерживания синэстрола в условиях анализа методом микроколоночной ВЭЖХ, оптимальных для ионола, меньше по сравнению с временем удерживания последнего: 2,5 мин и 5,5 мин, соответственно. И это не смотря на то, что синэстрол превосходит ионол по молекулярной массе и гидрофобности. Этот артефакт можно объяснить симметричным строением молекул синэстрола, затрудняющим его контакт с гидрофобной «щёткой» сорбента в процессе обращено-фазового хроматографирования. Вместе с тем, из-за отсутствия примесей низших фенолов, мешающих определению синэстрола в лекарственной форме, методика экстракционно-хроматографического определения ионола с незначительной адаптацией применима для решения аналитической задачи контроля синэстрола в масляных растворах.

На рис. 3 представлена схема разработанной экстракционно-хроматографической методики. Правильность определения проверена методом «введено-найдено». Предел обнаружения синэстрола – 0,02 мг/л, относительная погрешность определения – не более 5 %.

Методика испытана на 2 реальных образцах лекарственной формы — 0,1%-го раствора синэстрола в растительном масле разных производителей, приобретённых через аптечную сеть (рис. 3). Результаты этого анализа позволяют заключить, что в 1-м образце имеется неидентифицированная примесь, предположительно антиоксиданта фенольного типа ( $t_R = 4,0$  мин), который производители добавляют в



масла для предотвращения быстрой окислительной порчи, 2-й образец явно не качественный, содержание синэстрола ниже декларированного примерно в 3 раза, содержит примесь с  $t_R = 2,8$  мин. Данные УФ-спектрофотометрии хорошо согласуются с хроматографическими данными (рис.2). Преимущество ВЭЖХ по сравнению со спектрофотометрическим методом в повышении селективности определения, возможности определять синэстрол в присутствии высокогидрофобных антиоксидантов, таких как ионол, агидол-2 и др., времена удерживания которых в выбранных условиях заметно выше, чем у синэстрола [2-6].

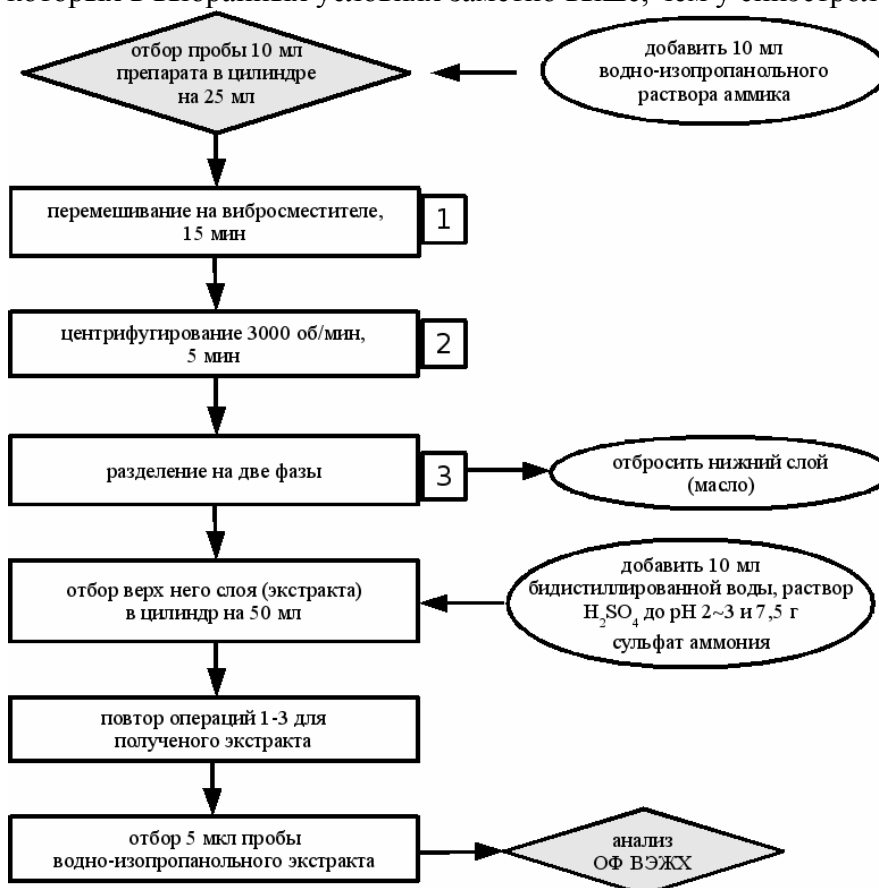


Рис. 3. Блок-схема методики экстракционно-хроматографического определения синэстрола в масляной лекарственной форме

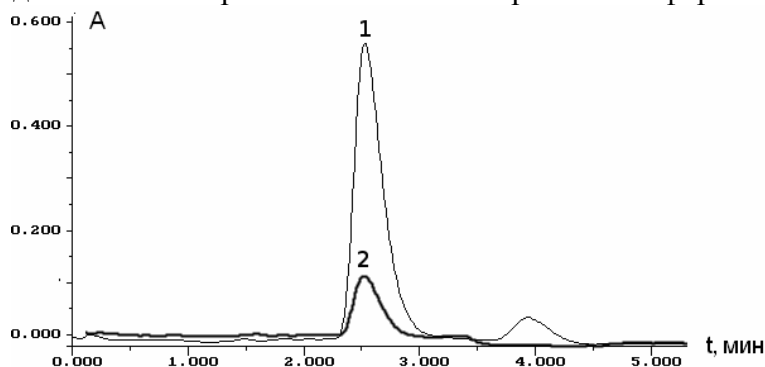


Рис. 3. Хроматограмма анализа экстракта синэстрола из 0,1%-го раствора в растительных маслах: 1 – раствор в персиковом масле; 2 – раствор в растительном масле без указания происхождения. Условия анализа приведены в экспериментальной части

## Заключение

Разработанная экстракционно-хроматографическая методика с применением экстракционной системы на основе изопропанола на стадиях пробоподготовки, включающей выщелачивание с последующим высаливанием, отличается универсальным характером при определении фенольных соединений в жидких гидрофобных матрицах. Она может быть рекомендована для проведения валидации в качестве методики контроля содержания синэстрола в масляной лекарственной форме.

## Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух томах. - Т.2. - Харьков: Торсинг, 1998. - 592 с.
2. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филлипов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж: Водолей. 2004. -528 с.
3. Рудаков О. Б., Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Рудакова Л.В. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколоночной ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008. - Т.8. - Вып. 2. - С. 339-345.
4. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Григорьев А.М. Определение ионола в присутствии низших фенолов в растительных маслах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журнал аналитической химии. - 2008. - Т.63. - № 6. - С. 599-602.
5. Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Харитонова Л.А. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008. - Т.8. - Вып. 1. - С. 141-146.
6. Рудаков О.Б. Экспертная система для жидкостной хроматографии: принципы построения и применение в химическом анализе. Дисс. ...д-ра хим. наук. Воронеж, 2004, 400 с.

---

**Рудакова Людмила Васильевна** - к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, тел. (4732) 20-81-85

**Фан Винь Тхинь** - аспирант кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 36-93-50

**Подолина Елена Алексеевна** - к.х.н., доцент, докторант кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 36-93-50

**Рудаков Олег Борисович** - д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 36-93-50

**Rudakova Lyudmila V.** - k.kh.n., assistant professor of the chair of pharmaceutical chemistry and clinical pharmacy of Voronezh state medical academy, Voronezh, e-mail: [robi@vmail.ru](mailto:robi@vmail.ru)

**Fan Vin Thin** - graduate student of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

**Podolina Elena A.** - k.kh.n., assistant professor of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

**Rudakov Oleg B.** - d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh



УДК 539.217; 544.723

## Гетерофазные процессы при взаимодействии пористого кремния с водой

Тутов Е.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила 2.02.2009 г.

### Аннотация

Методами рН-метрии и хемографии показано, что взаимодействие пористого кремния с водой сопровождается выделением водорода в ионной и атомарной формах. Измерен электродный потенциал и установлен ступенчатый характер процесса катодной поляризации пористого кремния в водных электролитах.

**Ключевые слова:** пористый кремний, электродный потенциал, катодная поляризация

The electrode potential of porous silicon (por-Si) in aqueous electrolytes of variable acidity has been measured. It is shown that interactions of water and por-Si leads to hydrogen desorption in  $H^+$  and  $H^0$  forms.

**Key words:** porous silicon, electrode potential, cathode polarization.

### Введение

Исследование взаимодействия пористого кремния с водой представляется достаточно важным по нескольким причинам. Во-первых, пористый кремний для полупроводниковой электроники получают анодированием в водных электролитах, последующая отмывка и хранение также связаны с действием воды и водяного пара. Во-вторых, пористый кремний активно изучается как материал для адсорбционных сенсоров влажности, причем возможность анализа газов, растворенных в капиллярно-конденсированной воде [1], перебрасывает мостик от газовых сенсоров к жидкостным, т.е. от "электронного носа" к "электронному языку". В-третьих, анализ такого взаимодействия позволяет определять некоторые физико-химические характеристики пористого кремния и их временные изменения [2, 3].

Результаты проведенных в этом направлении исследований, полученные в основном методами колебательной спектроскопии [4, 5], сводятся к следующему. Сразу после формирования пористого слоя оборванные связи кремния на поверхности пор пассивированы главным образом водородом, который со временем заменяется кислородом. Процесс изменения поверхностных фаз в por-Si протекает достаточно длительное время (месяцы) [3], более интенсивно в водной среде, чем в воздушной, и включает как обратимые, так и необратимые реакции [2].

Изменение морфологии и химического состава поверхностных фаз при гетерогенных реакциях в термодинамически неравновесных системах (к которым относится пористый кремний) может сопровождаться эмиссией активных частиц (атомов, радикалов, ионов), получающих энергию для десорбции за счет химических реакций и/или релаксации механических напряжений в поверхностных слоях разупорядоченного материала. Для исследования таких процессов широко применяется метод полупроводниковых сенсоров, отличающийся уникальной чувствительностью.

Менее известен метод изучения (и визуализации) окислительно-восстановительных реакций в водной среде, называемый хемографическим или хемографией [6, 7]. Суть эффекта заключается в регистрации на фоточувствительном материале (фотопленке или фотобумаге) пространственной картины выделения химически активных продуктов таких реакций, вызывающих восстановление галогенидов серебра ( $\text{AgHal}$ ), подобно оптическому излучению, и почернение фотоматериала (сразу или после проявления). Отметим, что достаточно давно был известен аналогичный электрофотографический метод оценки пористости и маскирующей способности  $\text{SiO}_2$  [8], который можно назвать электрохемографией.

### Методика эксперимента

Получение пористого кремния (В.М. Кашкаров, ВГУ) проводилось по следующей технологии: пластина монокристаллического кремния марки КЭФ-0,3 ориентации (100) или марки КЭС-0,01 ориентации (111) промывалась в дистиллированной воде, затем протравливалась в растворе  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$  для очистки поверхности. Электрохимическое анодирование проводили в электролите  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2:2:1$  при плотности тока  $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$  в течение 5-10 мин. После травления образцы промывались в бутиловом спирте и просушивались. Из электронной микрофотографии поперечного скола пластины кремния определена толщина слоя  $\text{por-Si}$  (около 10 мкм).

Мы исследовали реакцию катодного выделения водорода на пористом кремнии в динамическом и потенциостатическом режимах, а также изучали влияние освещения на этот процесс.

Поскольку взаимодействие  $\text{por-Si}$  с водой и растворенным в ней кислородом представляет собой окислительную реакцию и может сопровождаться выделением водорода в виде иона, атома или молекулы, мы наряду с исследованием хемографической активности  $\text{por-Si}$  фиксировали также изменение водородного показателя (рН).

Измерения рН проводили с помощью стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения с предварительной калибровкой в стандартных буферных растворах. Измерение рН с точностью до десятых долей позволяет не учитывать влияния возможных колебаний температуры, растворенных в воде газов и т. п.

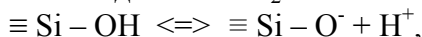
### Обсуждение результатов

Результаты проведенного нами исследования относятся к пористому кремнию с объемной пористостью 50-70% и величиной удельной поверхности  $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , что (при толщине пористого слоя 10 мкм) в 2000 раз больше видимой

площади [9,10]. Это значение достаточно хорошо согласуется с литературными данными [4].

Исходя из значения средней поверхностной плотности атомов кремния  $8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> и принимая для оценки, что каждый атом кремния на поверхности стенок пор имеет одну оборванную связь, пассивированную водородом, можно рассчитать верхний предел изменения рН, если весь этот водород перейдет в воду в форме иона Н<sup>+</sup> (точнее, Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>). Для использованного образца пор-Si площадью 1,58 см<sup>2</sup> и объема бидистиллированной воды (рН = 7,0 при 300 К) 7 см<sup>3</sup> водородный показатель при помещении образца в этот объем не должен уменьшиться ниже, чем до 3,2 (кислая среда). В эксперименте величина рН бидистиллированной воды, в которую поместили образец пор-Si, за время ~ 15 минут уменьшилась до значения 5,6.

Изменение рН возможно также за счет диссоциации молекул воды при прямом взаимодействии Н<sub>2</sub>О и Si или диссоциации силанольных групп:



причем последняя реакция является обратимой. Однако выход этих реакций будет определяться концентрацией активных центров на поверхности пор-Si, которая в конечном счете не превышает концентрации поверхностных атомов кремния. О частичной обратимости состояния водородной пассивации поверхности пористого кремния при внешних воздействиях свидетельствуют также результаты некоторых исследований его электропроводности.

На величину смещения рН влияют степень начального окисления пористого кремния, разрядка ионов Н<sup>+</sup> с образованием атомарного и молекулярного водорода, диффузионные ограничения на транспорт в порах и другие процессы, поэтому мы считаем полученный результат имеющим хорошее согласие с исходными предположениями и оценками.

Таким образом, окисление пористого кремния в воде (и водных растворах) сопровождается освобождением хемосорбированного на стенках пор водорода, в том числе и в форме ионов Н<sup>+</sup>, приводя к смещению рН в сторону кислой среды.

Увеличение концентрации положительно заряженных ионов водорода в воде компенсируется появлением избыточного отрицательного заряда на пор-Si, экспериментально обнаруживаемого по изменению его электродного потенциала.

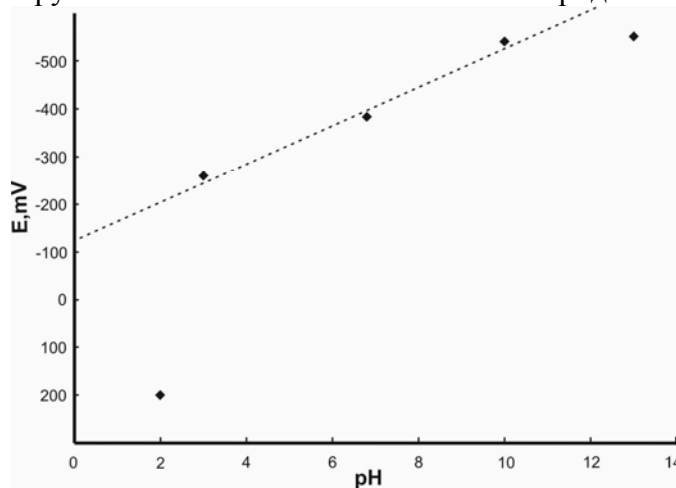


Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала пористого кремния в водных электролитах от величины водородного показателя рН.

В области обратимых реакций ( $3 \leq \text{pH} \leq 10$ ) зависимость электродного потенциала от рН описывается уравнением:  $E = -[(125 + 40,5 \cdot \text{pH}) \pm 5]$  мВ.

На рис. 1 представлены результаты измерения электродного потенциала пористого кремния в водных электролитах в зависимости от изменения водородного показателя в диапазоне от 2 до 13.

Измерения стационарного потенциала  $\text{por-Si}$  в водных электролитах в достаточно широком интервале изменения pH от 3 до 10 показали стабильную и воспроизводимую работу структуры с пористым кремнием как pH-сенсора с удовлетворительной кинетикой, но более низкой чувствительностью относительно определяемой законом Нернста для однозарядных ионов.

Скорость реакции катодного выделения водорода на пористом кремнии на порядок ниже, чем на монокристаллическом кремнии (рис. 2). Освещение поверхности  $\text{por-Si}$  естественным светом, стимулирующее электродные реакции с участием неосновных неравновесных носителей (дырок), существенно затормаживает процесс восстановления водорода, тогда как для монокристаллического кремния этот процесс от освещения зависит гораздо слабее. Эта скорость возрастает (для  $\text{por-Si}$ ) с увеличением pH электролита по закону  $d\lg(i)/d(\text{pH}) \approx 0,4$ .

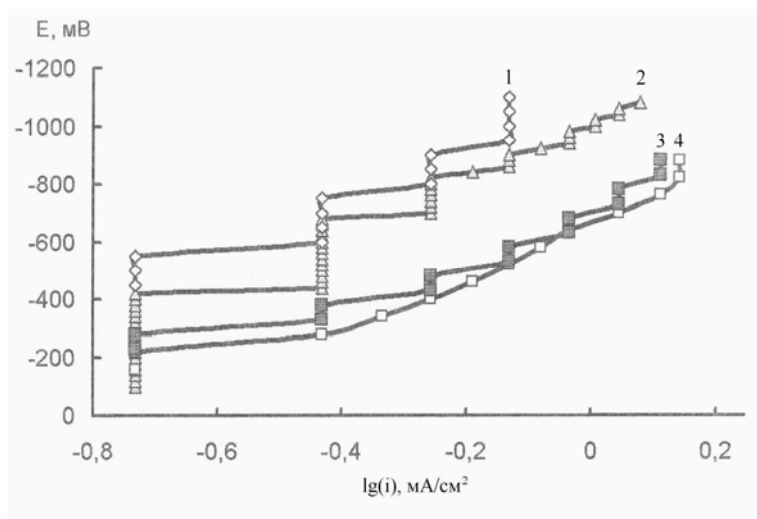


Рис. 2. Потенциостатические (3 мин.) кривые катодной поляризации монокристаллического и пористого кремния в 0,1 М KCl водном электролите: 1 –  $\text{por-Si}$  с освещением; 2 –  $\text{por-Si}$  в темноте; 3 –  $\text{c-Si}$  с освещением; 4 –  $\text{c-Si}$  в темноте

В отличие от монокристаллического кремния, потенциостатические поляризационные кривые для пористого кремния имеют явно выраженный ступенчатый характер. Это может быть связано с более значительным ростом эффективной толщины поверхностной оксидной фазы на  $\text{por-Si}$  и существованием "инкубационного периода" накопления дефектов и механических напряжений, после которого происходит самопроизвольный переход поверхностных структур в новое состояние.

Выделение частиц-восстановителей при взаимодействии  $\text{por-Si}$  с водой было исследовано с помощью хемографии. Позитивное изображение получено на фотобумаге при экспозиции в течение 15 минут, причем почернение было заметно даже до процесса проявления. На хемографическом изображении были видны границы кремниевой подложки и интенсивное однородное потемнение фотоматериала напротив области со слоем пористого кремния [9].

Характер полученного изображения, а именно диффузное потемнение, выходящее за границы подложки с пористым кремнием, которое вызвано, по-видимому, потоком хемографически активных частиц, позволяет исключить из

обсуждения возможных причин и механизмов наблюдаемого явления оптическую засветку фотоматериала за счет хемилюминесцентного излучения por-Si.

Данный эксперимент не предполагал количественных оценок. Тем не менее очевидно, что метод хемографии отличается уникальной для физико-химических исследований наглядностью и большими потенциальными возможностями. В отличие от рН-метрии, показавшей выделение иона  $H^+$  при взаимодействии пористого кремния с водой, хемографический эксперимент свидетельствует, по-видимому, о присутствии в водной среде атомарного водорода, являющегося в данном случае наиболее вероятным восстановителем галогенидов серебра в эмульсионном слое фотоматериала (что согласуется с заключением работы [7]).

Кроме того, молекулярный водород может атомизироваться на каталитически активных микрочастицах серебра, выделившихся в результате первичного восстановления атомарным водородом, и по хорошо известному механизму спилловер-эффекта вызывать дальнейшее восстановление серебра из  $AgHal$ .

### Заключение

Таким образом, в работе показано, что взаимодействие поверхности пористого кремния с водой сопровождается выделением водорода в ионной и атомарной формах. Величина  $\Delta pH$  может быть использована для неразрушающей бесконтактной качественной и количественной оценки поверхностной пассивации por-Si (степени окисления).

Измерение водородного показателя водной вытяжки пористого кремния позволило установить, что вода в por-Si находится в форме протонного электролита.

Исследование хемографической активности пористого кремния дает возможность визуализировать пространственную (латеральную) картину этого состояния и интенсивности взаимодействия por-Si и  $H_2O$ . Большая удельная поверхность пористого кремния обеспечивает высокую скорость гетерогенных реакций и значительные величины наблюдаемых эффектов.

Наряду с этим отметим обнаруженную нами дополнительную возможность регистрации частиц-окислителей по просветлению "вуали" фотоматериала.

### Список литературы

1. Подлепецкий Б.И. Микроэлектронные датчики влажности / Б.И. Подлепецкий, А.В. Симаков // Зарубежная электронная техника. – 1987. – Вып. 2. – С. 64-97.
2. Джумаев Б.Р. Обратимые и необратимые изменения спектров фотолюминесценции пористого кремния при выдерживании в воде / Б.Р. Джумаев // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1379-1383.
3. Адсорбционные изменения на поверхности пористого кремния в процессе естественного и высокотемпературного старения / А.М. Орлов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, вып. 2. – С. 76-83.
4. Salonen J. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine // Applied Surface Science. – 1997. – V. 120. – P. 191-198.
5. Real-time photoluminescence and Raman spectral study of porous Si during  $F_2$  and  $H_2O$  exposure / T. Wadayama [et al.] // J. of Luminescence. – 1998. – V. 78. – P. 111-116.

6.Елизаров А.И. Исследование эффекта взаимодействия поверхности твердых тел с фотоэмульсией в системе кристалл-жидкость-фотопленка / А.И. Елизаров, В.Л. Терещенко // Конденсированные среды и межфазные границы. - 1999. - Т. 1, № 2. – С. 129-132.

7.Богобоящий В.В. Десорбция атомарного водорода при окислении Si и его диффузия в водной среде // В.В. Богобоящий, М.А. Елизаров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – Т. 6, № 2. – С. 133 -139.

8.Гурский Л.И. Зарядовые свойства МОП-структур / Л.И. Гурский, Н.В. Румак, В.В. Куксо. – Минск : Наука и техника, 1980. – 200 с.

9.Взаимодействие пористого кремния с водой: хемографический эффект / Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, И.В. Протасова, В.М. Кашкаров // Письма в ЖТФ. - 2002. - Т. 28, вып. 17. - С. 45-50.

10. Равновесные и неравновесные электродные процессы на пористом кремнии / Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, Е.Е. Тутов, И.В. Протасова, Е.Н. Бормонтов // Письма в ЖТФ. - 2006. - Т. 32, вып. 13. - С. 6-11.

---

**Тутов Евгений Анатольевич** – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208-363

**Tutov Evgeniy A.** – Ph.D.(Physics), Associated professor of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University, e-mail: [ssd126@phys.vsu.ru](mailto:ssd126@phys.vsu.ru)





УДК:615.262.1-018:576.8.094.7

## Молекулярные и клеточные механизмы действия натрия 2-[(2,6-дихлорфенил)амино]фенилсалицилат на клеточные мембраны

Холодов Д.Б. Николаевский В.А. Шамарин С.Н.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила 20.10.2008 г.

### Аннотация

На основании анализа данных по кислотной и осмотической резистентности эритроцитов крови в присутствии широкого диапазона концентраций диклофенака натрия ( $0,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л) показано, что: указанное соединение обладает непосредственным повреждающим действием на биологические мембраны; выявлен его дозозависимый эффект повреждающего действия на мембраны эритроцитов: первый порог соответствует концентрациям  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л. и  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л., второй - концентрации  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л.; диклофенак натрия вызывает еще и скрытые повреждения в клеточных мембранах.

**Ключевые слова:** мембрана, эритроцит, натрия 2-[(2,6-дихлорфенил)амино]фенилсалицилат, диклофенак натрия, белок, нестероидное противовоспалительное средство

On the basis of the data analysis of acid and osmotic resistency of blood erythrocytes in the presence of a wide range of diclofenac sodium concentration ( $0,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,8 \cdot 10^{-4}$  m/l) it is shown, that the mentioned above compound possesses a direct damaging action on biological membranes; it is revealed its dose-dependant effect of damaging action on erythrocytes membranes; the first threshold corresponds to concentration as  $0,7 \cdot 10^{-4}$  m/l and  $1,4 \cdot 10^{-4}$  m/l, the second - concentration  $2,8 \cdot 10^{-4}$  m/l; diclofenac sodium also causes latent damages of cellular membranes, which can't be found out by other methods; diclofenac sodium probably causes an accelerated ageing of erythrocytes.

**Key words:** membrane, erythrocyte, Sodium 2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]phenylsalicylate, diclofenac-natrium, protein, Non-steroid antiinflammatory drug

### Введение

Современный период фармакологии характеризуется необходимостью проведения исследований на молекулярном уровне. Изучение повреждающего действия лекарственных веществ невозможно без выявления физико-химических процессов, определяющих возникновение соответствующих патологических реакций. Несмотря на несомненную клиническую эффективность, применение НПВС имеет свои ограничения вследствие повреждающего действия на слизистую оболочку желудка, паренхиму почек и печени [6].

По современным представлениям повреждающее действие НПВС на слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), связано с основным механизмом их действия – тормозящим влиянием на активность фермента

циклооксигеназы, что приводит к уменьшению синтеза простагландинов и как следствие к снижению выработки защитной слизи и бикарбонатов[6].

В связи с вышеизложенным актуальным является вопрос изучения молекулярно-клеточных основ процесса взаимодействия натрия 2-[(2,6-дихлорфенил)амино]фенилсалицилат (диклофенак натрия, DF-Na) с биологическими структурами, особенно с компонентами плазматических мембран соматических клеток организма.

Целью настоящего исследования являлось выявить влияние ЛП Диклофенак на структурно-функциональные свойства эритроцитарных мембран и физико-химические свойства гемоглобина.

В задачи исследования входило изучить воздействие ЛП Диклофенак в концентрациях  $0,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л на:

- 1) структурно-функциональные свойства эритроцитарных мембран
- 2) на физико-химические свойства гемоглобина.

Наиболее предпочтительным в качестве объекта исследования является использование эритроцитарных клеток и водные растворы гемоглобина, поскольку их структура к настоящему времени достаточно полно изучена и отражает состояние мембранолитических процессов в организме. Предметом исследования является гемолиз эритроцитов, денатурация гемоглобина и изменение его буферной емкости, модифицированных ЛП Диклофенак.

## Материалы и методы

Мы использовали диклофенак натрия («Лотус Лабораториз Pvt. Ltd.», Индия) в концентрациях  $0,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, что соответствует ED<sub>25,50,100</sub> Данные концентрации были получены в результате определения анальгетической активности на модели химического перитонита, вызванного уксусной кислотой.[3]. В опытах было использовано 50 беспородных белых мышей обоих полов, массой 20-30г. Полученные данные обработаны по методу «Наименьших квадратов» (пробит анализ)[5].

Суспензии эритроцитов получали по методу Л.А. Блюменфельда [1,2]. В опытах использовали кровь, полученную из хвостовых вен белых беспородных крыс (n=28), в количестве 1 мл с соблюдением требований по гуманному обращению с животными. Содержание клеток в образцах контролировали спектрофотометрически при длине волны 490 нм.

Структурное состояние эритроцитов, модифицированных DF-Na, оценивали по изменению их осмотической резистентности в гипоосмотическом растворе NaCl[1,4].

Кинетику индуцированного DF-Na гемолиза эритроцитов изучали с помощью прибора КФК-3(ОАО Загорский оптико-механический завод г. Загорск). Для термостатирования кювет с исследуемыми образцами ( $t^{\circ} = 24^{\circ} \text{C}$ ,  $l = 10 \text{ мм}$ ) использовали термостат электрический суховоздушный ТС-1/80 СПУ(ООО «Научно-исследовательский институт медицинской инженерии» Москва) .

Степень влияния модификатора на физико-химические свойства белково-липидных комплексов плазматических мембран оценивали на модельной системе DF-Na - эритроциты - HCl по изменению химической резистентности эритроцитарных клеток к воздействию соляной кислоты ( $0,1 \text{ моль/л}$ ) в изоосмотическом растворе NaCl ( $0,85 \%$ ).

В качестве показателей, характеризующих структурно-функциональное состояние гемоглобина, использовали величину буферной емкости его водных

растворов в диапазоне  $\text{pH} = 3,0 - 11,5$ , а также интенсивность светорассеяния нативных и термостатированных при  $t = 40-60$  °С растворов белка [7,4].

Влияния DF-Na на физико-химические свойства белка оценивали на модельной системе DF-Na – гемоглобин по изменению оптической плотности и буферной емкости водных растворов гемоглобина [7,2].

Водно-солевые растворы оксигемоглобина в концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л выделяли по методу Д.Л. Дробкина с модификацией Л.А. Блюменфельда из эритроцитов путем их осмотического гемолиза [1,7].

Полученный раствор гембелка разбавили до необходимой концентрации, которая контролируется спектрофотометрически с использованием формулы:

$$[\text{HbO}_2] = \frac{1,64 \times D_{576} + 0,64 \times D_{560} + 0,72 \times D_{540}}{10^4} \quad \text{где } [\text{HbO}_2] \text{ — концентрация}$$

оксигемоглобина;  $D_{576}$ ,  $D_{560}$ ,  $D_{540}$  — значения оптической плотности исследуемого раствора оксигемоглобина при длинах волн 576, 560 и 540 нм соответственно [1].

Кинетику оптической плотности белка изучали с помощью прибора КФК-3 (ОАО Загорский оптико-механический завод, Загорск). Для термостатирования кювет с исследуемыми образцами ( $t^\circ = 55$  °С,  $l = 10$  мм) использовали термостат электрический суховоздушный ТС-1/80 СПУ (ООО «Научно-исследовательский институт медицинской инженерии» Москва).

Кинетику буферных свойств гемоглобина оценивали с помощью прибора рН-метр рН-150М (РУП «Гомельский завод измерительных приборов»).

Анализ данных показал, что в гипоосмотической среде максимальная скорость гемолиза эритроцитов, модифицированных DF-Na в концентрациях  $0,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л практически не зависит от содержания модификатора в инкубационной среде. В тоже время при повышении концентрации DF-Na в инкубационной среде увеличивается доля гемолизированных эритроцитов. При увеличении концентрации DF-Na в кислотной среде наблюдается увеличение скорости гемолиза эритроцитов, это свидетельствует о снижении кислотной резистентности эритроцитов, модифицированных DF-Na.

## Обсуждение результатов

Для характеристики кислотной резистентности эритроцитов использовали величину  $K_{\text{max}}$ , которая характеризует долю эритроцитов одновременно вступивших в стадию гемолиза. Увеличение  $K_{\text{max}}$  свидетельствует об увеличении количества средне- и высокостойких эритроцитов, которые одновременно вступают в стадию гемолиза. По результатам исследования построен график зависимости  $K_{\text{max}}$  от времени инкубации – рис 1.

При добавлении в суспензию эритроцитов DF-Na в концентрации  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л регистрировали повышение значения  $K_{\text{max}}$  ( $K_{\text{max}}^0 = 1,1106$ ;  $K_{\text{max}}^{15} = 1,881$ ;  $K_{\text{max}}^{30} = 2,216$ ;  $K_{\text{max}}^{60} = 3,271$ ) что объясняется увеличением количества эритроцитов, вовлечённых в процесс гемолиза при длительности инкубации в течение времени с 0 до 60 мин, а снижение показателя  $K_{\text{max}}$  после их инкубации в течение времени 120 – 240 мин ( $K_{\text{max}}^{120} = 1,804$ ;  $K_{\text{max}}^{240} = 1,4826$ ) свидетельствует о повышении степени модификации «средних» и «молодых» эритроцитов DF-Na, что приводит к увеличению степени дифференцировки эритроцитарных клеток по отношению к кислотному гемолизу. Из этого следует, что увеличение времени инкубации ведет

увеличению барьера проницаемости мембраны, модифицированной ЛП, к  $H^+$ -ионам. Пик  $K_{max}$  для этой концентрации регистрируется при времени инкубации 60 мин.

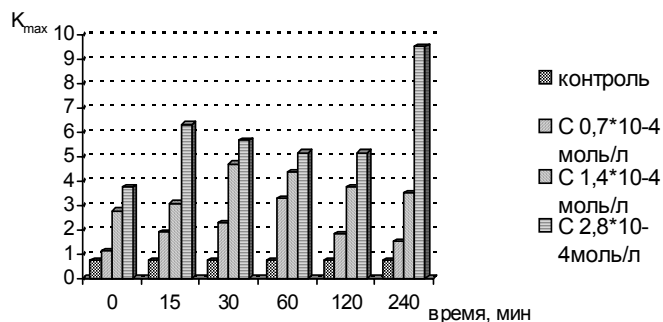


Рис. 1. Зависимость  $K_{max}$  кислотного гемолиза эритроцитов от времени инкубации

При добавлении в рабочую взвесь эритроцитов DF-Na в концентрации  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. от 0 до 30 мин регистрировали увеличение значения  $K_{max}$  ( $K_{max}^0=2,747$ ;  $K_{max}^{15}=3,078$ ;  $K_{max}^{30}=4,705$ ) что обусловлено увеличением количеством модифицированных ЛП эритроцитов со сходными структурными изменениями. В данном случае пик значения  $K_{max}$  формируется после инкубации в течение времени 30 мин. При более длительной инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, (60 – 240 мин) зарегистрировано снижение максимальной скорости гемолиза эритроцитов ( $K_{max}^{60}=4,35$ ;  $K_{max}^{120}=3,732$ ;  $K_{max}^{240}=3,487$ ) что указывает на повышение степени дифференцировки «средних» и «молодых» эритроцитов по отношению к кислотному гемолитику. Это по нашему мнению обусловлено образованием большого количества комплексов DF-Na – белок, что приводит к повышению порога проницаемости мембраны к ионам  $H^+$ .

При добавлении к эритроцитам DF-Na в концентрации  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. регистрировали увеличение значения  $K_{max}$  при длительности инкубации в течение времени от 0 до 15 мин ( $K_{max}^0=3,732$ ;  $K_{max}^{15}=6,314$ ) что объясняется вовлечением большего количества эритроцитов в процесс гемолиза. Затем при инкубации в течение времени от 30 до 120 мин наблюдается снижение данного показателя ( $K_{max}^{30}=5,641$ ;  $K_{max}^{60}=5,145$ ;  $K_{max}^{120}=5,145$ ), это свидетельствует о повышении степени модификации «средних» и «молодых» эритроцитов DF-Na, что приводит к увеличению степени дифференцировки эритроцитарных клеток по отношению кислотному гемолитику. Из этого следует, что увеличение времени инкубации ведет увеличению барьера проницаемости мембраны, модифицированной ЛП, к  $H^+$ -ионам. Пик  $K_{max}$  для этой концентрации регистрируется при времени инкубации 15 мин. После инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, в течении 240 мин регистрировали наибольшую скорость распада эритроцитов при их взаимодействии с  $H^+$  - ионами. Это по всей вероятности обусловлено высокой структурной однородностью как «средних» так и «молодых» эритроцитов после длительного взаимодействия с ЛП. При этом произошло выравнивание величины барьера проницаемости мембран «средних» и «молодых» эритроцитов для ионов  $H^+$ .

Таким образом можно предположить, что модифицирующее действие DF-Na связано с химическим связыванием с белково-липидными комплексами. Что ведет к возникновению повреждений в мембране и снижению относительно контроля порога проницаемости йонов  $H^+$ .

На следующем этапе была изучена зависимость сфероцитоза эритроцитов от длительности воздействия и содержания в инкубационной среде DF-Na ( $G_{сф}$ ) отражающее количество эритроцитов, вовлекаемых в стадию сфероцитоза. По

результатам исследования построен график зависимости  $G_{сф}$  от времени инкубации суспензии эритроцитов – Рис.2.

При добавлении в суспензию эритроцитов DF-Na в концентрации  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л регистрировали последовательное снижение  $G_{сф}$  во время инкубации от 0 мин. до 60 мин ( $G_{сф}^0=7,56\%$ ;  $G_{сф}^{15}=2,63\%$ ;  $G_{сф}^{30}=2,28\%$ ;  $G_{сф}^{60}=1,81\%$ ) что объясняется ускорением перехода от стадии сфероцитоза к собственно гемолизу эритроцитов, вследствие увеличения повреждений в мембране. При времени инкубации 120 мин. наблюдается увеличение относительного количества сфероцитов ( $G_{сф}^{120}=5,24\%$ ) за счет вовлечения в процесс сфероцитоза субпопуляции среднестойких эритроцитов.

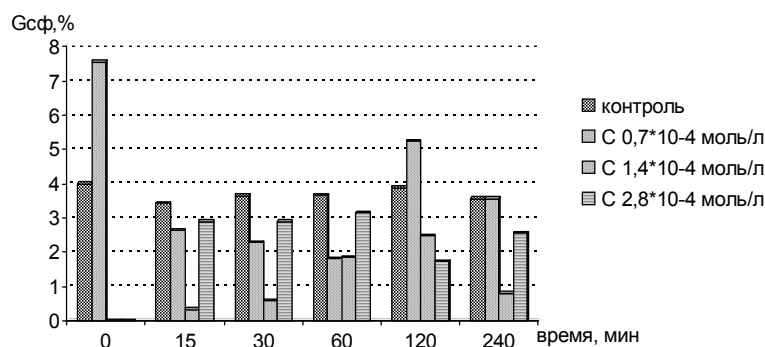


Рис. 2. Зависимость  $G_{сф}$  кислотного гемолиза эритроцитов от времени инкубации

А снижение  $G_{сф}$  при 240 мин ( $G_{сф}^{240}=3,56\%$ ) говорит о более быстром переходе, в том числе и субпопуляции среднестойких эритроцитов, от стадии сфероцитоза к собственно гемолизу эритроцитов, вследствие увеличения повреждений в мембране. Без инкубации суспензии эритроцитов, модифицированных DF-Na ( $t_{инкуб} 0$  мин), увеличение относительного количества сфероцитов, по сравнению с контролем ( $\Delta G_{сф}^0=3,55\%$ ), объясняется вовлечением большего числа «старых» эритроцитов в стадию сферуляции. Снижение данного показателя при инкубации взвеси эритроцитов в течение времени 15-60 мин. ( $\Delta G_{сф}^{15}=-0,81\%$ ;  $\Delta G_{сф}^{30}=-1,36\%$ ;  $\Delta G_{сф}^{60}=-1,87\%$ ) также свидетельствует об ускорении перехода от стадии сфероцитоза к собственно гемолизу эритроцитов, вследствие увеличения повреждений в мембране. О вовлечение в процесс сферуляции субпопуляции среднестойких эритроцитов при длительности инкубации в течении 120 мин. свидетельствует увеличение показателя  $G_{сф}$  относительно контроля ( $\Delta G_{сф}^{120}=1,37\%$ ). Однако при увеличении инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, до 240 мин, снижение  $G_{сф}$  до уровня контроля свидетельствует о более быстром переходе субпопуляции среднестойких эритроцитов от стадии сфероцитоза к собственно гемолизу эритроцитов, вследствие увеличения повреждений в мембране.

При добавлении в суспензию эритроцитов DF-Na в концентрации  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л выявлено резкое укорочение фазы сферуляции эритроцитов, относительно контроля, при времени инкубации 0 мин ( $\Delta G_{сф}^0=-4,008\%$ ). это объясняется большим повреждающим действием данного препарата на «старые» эритроциты. В течение времени инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, от 15 до 120 мин. наблюдается постепенное нарастание относительного количества сфероцитов ( $G_{сф}^{15}=0,32\%$ ;  $G_{сф}^{30}=2,28\%$ ;  $G_{сф}^{60}=1,85\%$ ;  $G_{сф}^{120}=2,48\%$ ), что свидетельствует о вовлечении в процесс сферуляции субпопуляции среднестойких эритроцитов и постепенном увеличении их количества. Снижение же этого показателя при

инкубации 240 мин. ( $G_{\text{сф}}^{240}=0,796\%$ ) свидетельствует о более быстром переходе, в том числе и субпопуляции среднестойких эритроцитов, от стадии сфероцитоза к собственно гемолизу эритроцитов, вследствие увеличения повреждений в мембране.

При добавлении в суспензию эритроцитов DF-Na в концентрации  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л нами установлено:

1) выраженное снижение относительного количества сфероцитов, относительно контроля, при инкубации 0 мин. ( $\Delta G_{\text{сф}}^0=-4,008\%$ ), это объясняется большим повреждающим действием данного препарата на «старые» эритроциты;

2) вовлечение в процесс сферуляции субпопуляции среднестойких эритроцитов, но в большем количестве, чем при добавлении в рабочую взвесь эритроцитов DF-Na в разведении  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л при инкубировании в течение времени 15 – 60 мин. ( $G_{\text{сф}}^{15}=2,90\%$ ;  $G_{\text{сф}}^{30}=2,90\%$ ;  $G_{\text{сф}}^{60}=3,15\%$ ).

Снижение значения  $G_{\text{сф}}$  во время инкубации суспензии эритроцитов, модифицированных DF-Na, в течение 120 мин. ( $G_{\text{сф}}^{120}=1,73$ ), свидетельствует о более быстром переходе, от стадии сфероцитоза к собственно гемолизу эритроцитарных клеток, вследствие увеличения повреждений в мембране. В течение времени инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, 240 мин. регистрируется увеличение относительного количества сфероцитов ( $G_{\text{сф}}^{240}=2,55\%$ ), что говорит о вовлечении в процесс сферуляции субпопуляции высокостойких эритроцитов.

По результатам анализа максимальной скорости гипоосмотического гемолиза построен график зависимости  $K_{\text{max}}$  от времени инкубации – рис.3

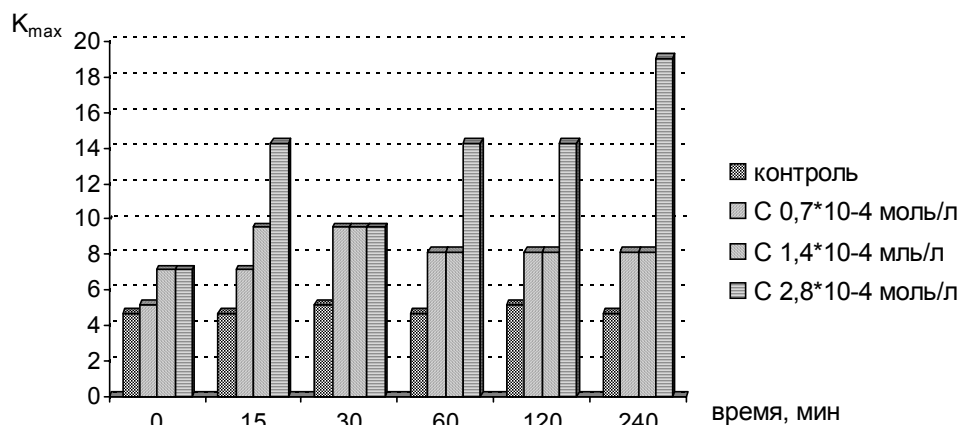


Рис. 3. Зависимость  $K_{\text{max}}$  гипоосмотического гемолиза эритроцитов от времени инкубации

При использовании DF-Na в концентрации  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л. регистрируется рост доли эритроцитов, вовлеченных в процесс гемолиза, относительно контроля при инкубации в течение времени от 0 до 30 мин. ( $\Delta K_{\text{max}}^0=0,44$ ;  $\Delta K_{\text{max}}^{15}=2,41$ ;  $\Delta K_{\text{max}}^{30}=4,37$ ), что объясняется увеличением числа эритроцитов со скрытыми дефектами в результате более длительного воздействия модификатора на эритроцитарные мембраны. Снижение данного показателя при инкубации в течение времени от 60 до 240 мин. ( $\Delta K_{\text{max}}^{60}=3,44$ ;  $\Delta K_{\text{max}}^{120}=2,99$ ;  $\Delta K_{\text{max}}^{240}=3,44$ ) свидетельствует о вовлечении в процесс гемолиза более устойчивой субпопуляции эритроцитов, то есть возникновение у них скрытых дефектов в мембране при взаимодействии с модификатором.

При добавлении в суспензию эритроцитов DF-Na в концентрации  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. в течение времени инкубации 0-15 мин. наблюдается сходная с предыдущей

картина, но количество эритроцитов, вовлеченных в процесс гемолиза, увеличивается и относительно контроля ( $\Delta K_{\max}^0=2,41$ ;  $\Delta K_{\max}^{15}=5,109$ ) и относительно концентрации  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $\Delta K_{\max}^0=1,97$ ;  $\Delta K_{\max}^{15}=2,699$ ). Это может говорить о более сильном повреждающем действии модификатора на мембраны эритроцитов. Исключение составляет время инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, 30 мин. где регистрируется одинаковое число эритроцитов, вовлеченных в процесс гемолиза, при добавлении в рабочую взвесь эритроцитов DF-Na в разведении  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $\Delta K_{\max}^{30}=0$ ). Что возможно объясняется эффектом насыщения связей с белковыми структурами мембраны. Снижение параметра  $K_{\max}$  при времени инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, 60-240 мин ( $K_{\max}^{60}=8,156$ ;  $K_{\max}^{120}=8,144$ ;  $K_{\max}^{240}=8,144$ ) объясняется вовлечением в процесс гемолиза более устойчивой субпопуляции эритроцитов, то есть возникновение у них скрытых дефектов в мембране под воздействием модификатора. Регистрация одинакового числа эритроцитов, вовлеченных в процесс гемолиза, при добавлении в рабочую взвесь эритроцитов DF-Na в концентрации  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л.,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. подтверждает эффект насыщения связей с белковыми структурами мембраны.

При добавлении в суспензию эритроцитов DF-Na в концентрации  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л так же наблюдается насыщение связей с белковыми структурами мембраны. При инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, в течении времени 15 мин. наблюдается увеличение показателя  $K_{\max}$  относительно контроля и концентраций  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $\Delta K_{\max}^{15} \text{ к.} = 9,6$ ;  $\Delta K_{\max}^{15} \text{ к1} = 7,185$ ;  $\Delta K_{\max}^{15} \text{ к2} = 4,486$ ), что объясняется увеличением числа эритроцитов со скрытыми дефектами в результате более длительного воздействия модификатора на эритроцитарные мембраны. Снижение показателя  $K_{\max}$  при инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, в течение времени 30 мин. ( $K_{\max}^{30}=9,814$ ) свидетельствует о вовлечении в процесс гемолиза более устойчивой субпопуляции эритроцитов, то есть возникновение у них скрытых дефектов в мембране под воздействием модификатора. Рост  $K_{\max}$  при инкубации эритроцитов, модифицированных DF-Na, в течение времени 60-240 мин ( $K_{\max}^{60-120}=14,3$ ;  $K_{\max}^{240}=19,08$ ) свидетельствует об увеличении числа эритроцитов более устойчивой субпопуляции в процесс гемолиза, это можно объяснить тем, что модификатор в данной концентрации вызывает наибольшее количество скрытых повреждений в мембране эритроцитов.

По результатам анализа относительного количества гемолизированных эритроцитов, модифицированных DF-Na, в осмотическом гемолизе построен график зависимости  $G_{\max}$  от времени инкубации - рис. 4.

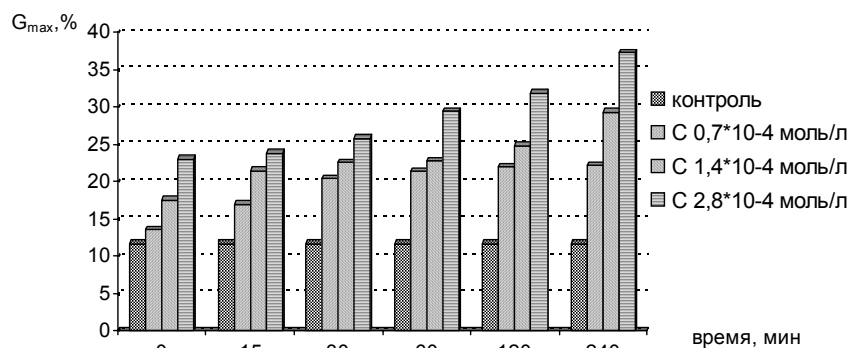


Рис. 4. Зависимость  $G_{\max}$  гипосмотического гемолиза эритроцитов от времени инкубации

Анализ данного параметра свидетельствует, что при увеличении концентрации DF-Na и времени инкубации количество гемолизированных эритроцитов возрастает пропорционально увеличению концентрации и времени инкубации. Что объясняется увеличением числа эритроцитов со скрытыми дефектами в мембране при их модификации DF-Na.

На следующем этапе исследования было изучено влияния температуры и DF-Na, в различных концентрациях на оптические свойства оксигемоглобина. Результаты приведены на графике – Рис.5.

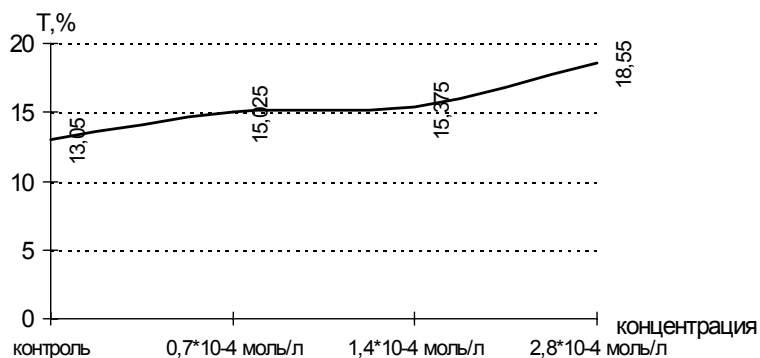


Рис. 5. Влияние диклофенака натрия на оптические свойства Hb

При действии DF-Na в концентрации  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л на белок разница между глубиной денатурации интактного и модифицированного Hb составила 15,13 %, 17,82 %, 42,15 % соответственно. Увеличение параметра светопропускания вызвано снижением числа внутримолекулярных связей (водородных), стабилизирующих пространственную структуру белка, то есть DF-Na химически активен.

Анализ буферной емкости оксигемоглобина, модифицированного DF-Na показал увеличение объема титранта (0,1M NaOH), пошедшего на титрование растворов оксигемоглобина, модифицированных DF-Na в концентрациях  $0,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, относительно контроля на 17,6%, 24,7%, 29,1% соответственно. – рис. 6

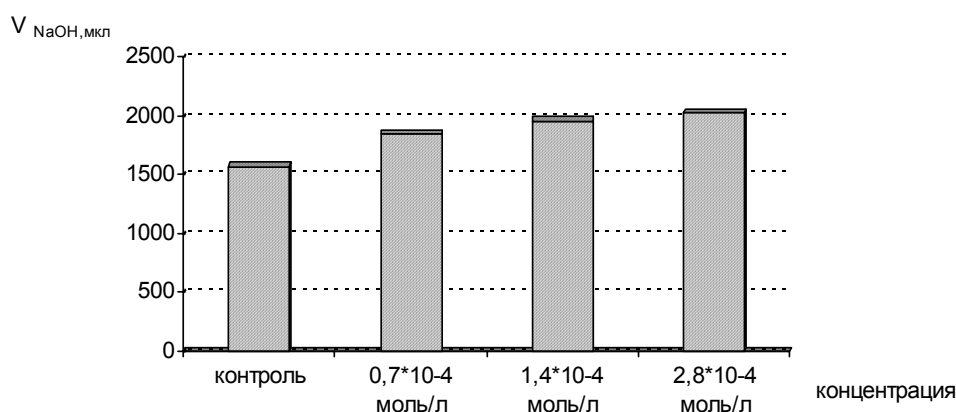


Рис. 6. Зависимость  $V_{NaOH}$ , пошедшего на титрование водного раствора Hb, от концентрации диклофенака натрия

Известно, что интервалы pH 3-5; 5-9; 9-11 отвечают за потенциометрическое титрование  $\text{COO}^-$ , гистамина, лизина и тирозина. Причем на диаграмме - Рис. 7 показано, что связь DF-Na с  $\text{COO}^-$  группами незначительна ( $\Delta V_{NaOH}$



4,6%.13,9%,14,1%). В основном DF-Na связывается с гистидином, лизином и тирозином ( $\Delta V$  NaOH 21,1-21,6%; 28,8-30,9%; 34,8-35,0%).

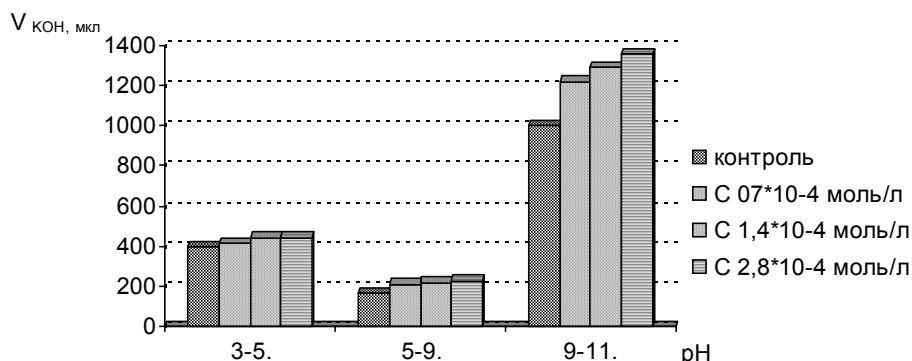


Рис. 7. Буферная емкость Hb, модифицированного диклофенаком натрия

Таким образом, при модификации водных растворов гемоглобина DF-Na буферная емкость белковых растворов увеличивается, что свидетельствует о конформационных изменениях, то есть разворачивание молекулы гемоглобина и следовательно увеличение числа ионогенных групп, способных к диссоциации. Следовательно – модификатор вызывает разворачивание молекул (денатурацию) гемоглобина вследствие разрушения или ослабления внутримолекулярных связей, стабилизирующих молекулу; кроме того возможна конформация модификатора с водородными связями внутри белковой глобулы, что также может приводить к денатурации белка, за счет ослабления или разрыва водородных связей. Причем данные изменения пропорциональны увеличению концентрации DF-Na.

## Заключение

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов нами установлено:

1) DF-Na обладает непосредственным повреждающим действием на биологические мембраны, не связанным с блокадой фермента циклооксигеназы. А также установлен дозозависимый эффект повреждающего действия на мембраны эритроцитов.

2) DF-Na вызывает еще и скрытые повреждения в клеточных мембранах, не обнаруживаемые другими методами;

3) DF-Na вызывает необратимую денатурация белка, обусловленную снижением числа внутримолекулярных (водородных) связей, стабилизирующих пространственную структуру белка, то есть, лекарственный препарат химически активен. Причем степень денатурации зависит от концентрации.

4) Химическое связывание DF-Na с белковыми глобулами обусловлено взаимодействием, в основном, с гистидином, лизином и тирозином.

## Список литературы

1. Артюхов В.Г., Резван С.Г., Гусинская В.В. и др. Структурные свойства эритроцитов и функциональная активность системы комплемента крови больных с различными формами нефропатии. // Вестник ВГУ. – 2000. – №1. – С. 130 – 133.

- 2.Блюменфельд Л.А. Биофизика. – М. Наука. 1972. – 954 с.
- 3.Гацура В.В. Методы первичного фармакологического исследования биологически активных веществ. – М. Медицина. 1974. – 143 с.
- 4.Гительзон И.И., Терсков И.А. Состав красной крови в норме и патологии. – Томск. Издательство Томского университета. 1960. – 200с.
- 5.Кудрин А.Н. Применение математики в экспериментальной клинической медицине. – М. Медицина. 1967. – 350 с.
- 6.Насонов Е.Л. Ревматология 2005: Клинические рекомендации. – М. Гэотар Медицина. 2005. – 288 с.
- 7.Резван С Г., Вашанов Г.А., Лавриненко И.А. и др. Молекулярные механизмы взаимодействия гемоглобина с серотонином.// Рос. физиол. журн. им. И.М.Сеченова. – 2004. – Т.90. №8. – С. 46 – 47.

---

**Николаевский Владимир Анатольевич** – д.м.н., профессор, заведующий кафедрой фармакологии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732)53-03-80

**Холодов Дмитрий Борисович** - аспирант кафедры фармакологии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732)53-03-80

**Шамарин Сергей Николаевич** – студент фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Nikolaevsky Vladimir.A.** - Doctor of medicine, professor, head of chair pharmacology, Pharmaceutical faculty, Voronezh state university, Voronezh

**Holodov Dmitriy B.** - postgraduate of chair pharmacology, Pharmaceutical faculty, Voronezh state university, Voronezh e-mail: [holodov@pharm.vsu.ru](mailto:holodov@pharm.vsu.ru)

**Shamarin Sergey N.** - student, Pharmaceutical faculty, Voronezh state university, Voronezh



УДК 541.6

## Сорбционные свойства силохрома, импрегнированного серебром, по данным газовой хроматографии

Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва*

Поступила 11.01.2009 г.

### Аннотация

Методом газовой хроматографии изучено влияние примеси металлического серебра на сорбцию кремнеземом *n*-алканов, алкенов, ароматических углеводородов, спиртов и воды. Показано, что с нанесением на поверхность силохрома небольшого количества серебра резко увеличивается неспецифическая сорбция, появляется способность кремнезема к слабой хемосорбции и каталитическая активность в реакции межмолекулярной дегидратации по отношению к спиртам.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, силохром, наночастицы серебра, сорбционные свойства, теплота сорбции.

The Method of a gas chromatography studies influence of an impurity of metal silver on sorption hydrocarbons and water on silochrom. It is shown, that with drawing on a surface silochrom a small amount of silver sharply increases nonspecific sorption, there is an ability silochrom to weak chemisorption and catalytic activity in reaction intermolecular dehydrotation in relation to spirits.

**Key words:** a gas chromatography, silochrom, nanoparticles of silver, sorption properties, heat of sorption.

### Введение

В связи с бурным развитием нанохимии и появлением большого количества новых композитных материалов возросла потребность в методах, позволяющих изучать природу и топографию активных центров неоднородной поверхности. Авторами предложена газохроматографическая методика [1] определения изостерических хроматографических характеристик сорбции низкомолекулярных сорбатов – молекулярных зондов, которые можно использовать для описания неоднородности поверхности сорбента, особенностей его структуры, механизма сорбции.

В работе с помощью такой методики изучали, как меняются сорбционные свойства кремнезема с нанесением на его поверхность незначительного количества примеси серебра и сделана попытка количественной оценки неоднородности материала такого рода.

## Эксперимент

Для приготовления импрегнированного серебром образца кремнезема С-120-Ag в качестве исходного использовали крупнопористый силохром С-120. Характеристики этого кремнезема: поверхность –  $120 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 20-30 нм, грануляция – 0,16-0,20 мм [2]. Образец силохрома помещали в круглодонную колбу и при непрерывном встряхивании прикапывали водно-спиртовой 10% раствор нитрата серебра до того момента, когда зерна силохрома начали прилипать к стенкам колбы. Этот момент означает достижение полного заполнения пор силохрома раствором. Далее образец высушивали на воздухе при  $120\text{-}140^\circ\text{C}$  и прокаливали при  $450^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов для разложения нитрата до металлического серебра. Массовое содержание серебра в силохроме - 8% мас. Силохром С-120 также был прокален при  $450^\circ\text{C}$  на воздухе.

Диаметр частиц металлического серебра по данным рентгенографии - 14 нм. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном Со-излучении, расчет размеров частиц основан на анализе формы дифракционных линий. При расчете использовали формулу Селякова-Шеррера:  $D = 0,94\lambda/\beta\cos\theta$ , где:  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  - интегральная ширина линии,  $\theta$  - угол Вульфа – Брегга.

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе ЛХМ—8МД, с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий, расход гелия 30 мл/мин, ток моста детектора – 100 Ма. Опыты проводили при 99, 120, 140 и  $164^\circ\text{C}$ . Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газа-носителя при температуре опыта в течение 2 час. Опыты на обоих образцах вели параллельно, размеры колонок и масса образцов в них приблизительно одинаковы.

При выборе сорбатов - молекулярных зондов учитывали, что при  $450^\circ\text{C}$  гидроксильный покров кремнезема частично удаляется, и поверхность такого образца состоит из гидрофобных участков и остаточных гидроксильных групп. Поверхность импрегнированного металлом кремнезема содержит помимо этого частицы металлического серебра.

В качестве молекулярных зондов использованы органические соединения различных классов, способных к разным типам межмолекулярных взаимодействий, а, следовательно, способных индцировать активные центры разной природы. Это - *n*-алканы (*n*-гексан - *n*-нонан), алкены (*n*-октен-1), ароматические углеводороды (бензол), нормальные предельные одноатомные спирты (метанол, этанол, бутанол-1) и вода.

Для каждого сорбата в соответствии с [1] записывали элюативные кривые во всем возможном интервале объема проб до проскока. Через максимумы размытых асимметричных пиков проводили плавную кривую  $l$ , которая является распределением: высота пика в максимуме,  $h$ , – время удерживания от момента выхода несорбирующегося газа,  $\tau$ , соответствующее этому максимуму. Для каждой точки на этой кривой рассчитывали концентрацию сорбата в полимере  $a$ , и соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе  $p$  и изостерическую величину удерживаемого объема  $V$  по формулам:  $a = b S_a / M g$ ,  $p = buhRT / Mw$ ,  $V = \tau w g$ , где  $S_a$  – площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой  $l$  до этой точки,  $b$  – отклик детектора для сорбата при скорости диаграммной ленты  $u$ ,  $M$  – молярная масса сорбата,  $g$  - масса полимера в колонке,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура опыта,  $w$  – расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта.

Для описания сорбционных свойств материалов рассчитывали и анализировали следующие зависимости:  $h-\tau$ ,  $V(a, \text{мкмоль/г})$ ,  $V(a, \text{мкг/г})$ ,  $\ln V(n)$ , где  $n$  – число атомов углерода в молекуле гомолога, для фиксированных значений  $a$ , наклон этой линейной зависимости  $\partial \ln V / \partial n$ .

## Результаты и обсуждение

Введение незначительного количества серебра в кремнезем резко меняет его сорбционные свойства. Для С-120-Ag элюативные кривые большинства сорбатов были размыты и асимметричны в значительно большей мере, чем для С-120, и нителовые, ни фронтальные ветви практически не совпадали.

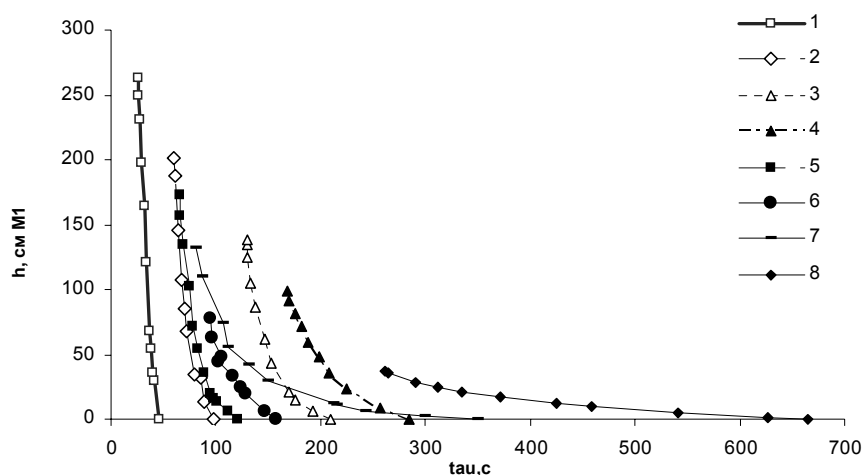


Рис. 1. Зависимость  $h-\tau$   $n$ -гексана (1),  $n$ -гептана (2),  $n$ -октана (3),  $n$ -октена (4), бензола (5), воды (6), метанола (7), этанола (8) для образца С-120-Ag при 99°C

Также изменилась последовательность выхода из колонки молекулярных зондов. Для силохрома С-120 порядок выхода сорбатов следующий:  $n$ -гексан –  $n$ -гептан – бензол –  $n$ -октан –  $n$ -нонан – метанол – этанол – вода. Для образца С-120-Ag (использованы  $\tau$ , соответствующие  $h \sim 50$  см) эти сорбаты выходили в следующей последовательности:  $n$ -гексан –  $n$ -гептан – бензол – вода – метанол –  $n$ -октан –  $n$ -октен-1 – этанол.

С нанесением серебра на кремнезем очень сильно увеличилась сорбционная активность по отношению к  $n$ -алканам. Так,  $\tau n$  – гексана на исходном кремнеземе при 120°C составило  $\sim 8$ с, а для С-120-Ag было уже около минуты.

$n$ -Алканы способны удерживаться только за счет неспецифических дисперсионных сил, и удаление гидроксильного покрова при прокаливании на сорбции этих углеводородов сказывается незначительно [напр.3].

Резкое увеличение удерживания  $n$ -алканов при импрегнировании кремнезема серебром может указывать как на увеличение неспецифической активности сорбционных центров, так и на увеличение их концентрации. Изостерические величины удерживаемого объема  $n$ -алканов  $V$  имеют наибольшие значения при  $a \rightarrow 0$  за счет сорбции на наиболее активных центрах. Далее с заполнением, в небольшом интервале они очень быстро начинают падать (рис.2) с включением в процесс сорбции менее активных центров. Наиболее сильное падение имеет место до концентрации сорбата в сорбенте  $\sim 1500-2000$  мкг/г. Затем падение кривой  $V(a)$

начинает замедляться, это может быть связано с усилением взаимодействия сорбат-сорбат в сорбционном слое.

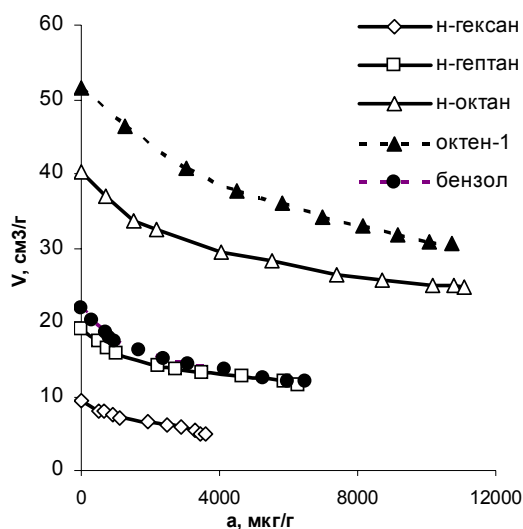


Рис..2 Зависимость  $V(a)$  углеводородов на кремнеземе С-120-Аg при 99°С

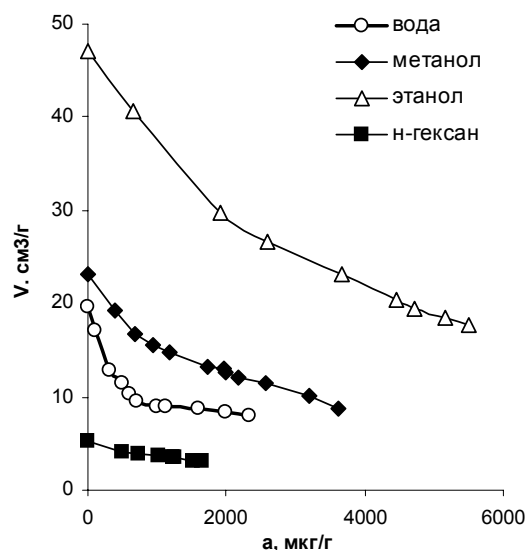


Рис..3. Зависимость  $V(a)$  воды, спиртов и н-гексана на кремнеземе С-120-Аg при 120°С

Зависимость  $\ln V(n)$  *n*-алканов (рис.4)  $C_6$ - $C_9$  линейна во всем интервале заполнений для всех температур опыта с коэффициентом корреляции  $R \rightarrow 1$ . Это означает, что гомологи этого ряда сорбируются по одному механизму. Величина  $\frac{\partial \ln V}{\partial n}$  (наклон прямых  $\ln V(n)$ ) соответствует вкладу теплоты сорбции на гомологическую разность. Как видно из рис.5 величина этого вклада с заполнением сорбента сорбатом растет очень быстро, следовательно, очень быстро начинает проявляться взаимодействие между молекулами сорбата в сорбционном слое. Это возможно, если молекулы *n*-алканов заполняют поверхность кремнезема с примесью серебра неравномерно, образуя в местах первичной сорбции на микрочастицах металла локально сосредоточенные многослойные кластеры. На образование полислоев указывает повторный резкий подъем кривой  $\frac{\partial \ln V}{\partial n}$ . Поэтому понятие "величина монослоя", которую часто отождествляют с величиной поверхности адсорбента, применительно к таким системам весьма условно.

Ароматические углеводороды помимо неспецифических дисперсионных взаимодействий с поверхностью сорбента, несущего гидроксильные группы, способны к специфическим, которыми являются взаимодействия  $\pi$ -электронов ароматического ядра с группами -ОН. Поэтому ароматические углеводороды, в частности бензол, сорбируются на гидрофильных кремнеземах значительно сильнее, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Удаление части гидроксильного покрова кремнезема прокаливанием при 450°С значительно снижает удерживание бензола, и на силохроме С-120 бензол сорбируется на уровне *n*-гексана. Однако образец С-120-Аg, несмотря на значительную степень дегидроксилирования поверхности, проявляет высокую специфичность, и  $V(a)$  бензола на этом силохроме лежит значительно выше  $V(a)$  *n*-гексана (рис.2). Это не может быть объяснено только сорбцией бензола на остаточных -ОН группах этого образца. Следует допустить, что ароматические углеводороды могут сорбироваться и на металлическом серебре.

Такая же закономерность имеет место и для *n*-октана-1 (рис.2). Специфическими взаимодействиями в данном случае могут быть кратковременные донорно-акцепторные связи, которые могут образовывать  $\pi$ -электроны этих сорбатов с атомами серебра, так называемая "слабая хемосорбция" [4].

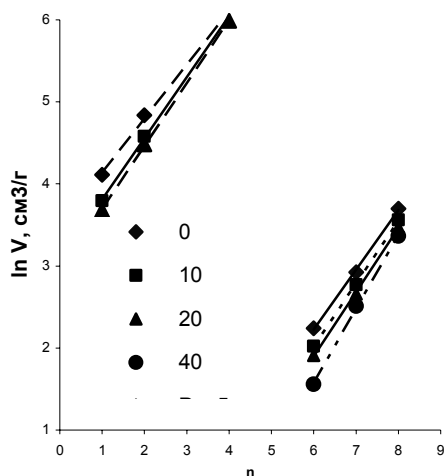


Рис.4. Зависимость  $\ln V(n)$  для нормальных одноатомных спиртов (а) и *n*-алканов (б) на кремнеземе С-120-Аg для концентраций сорбата  $a=0, 10, 20$  и  $40$  мкмоль/г при  $99^{\circ}\text{C}$ .

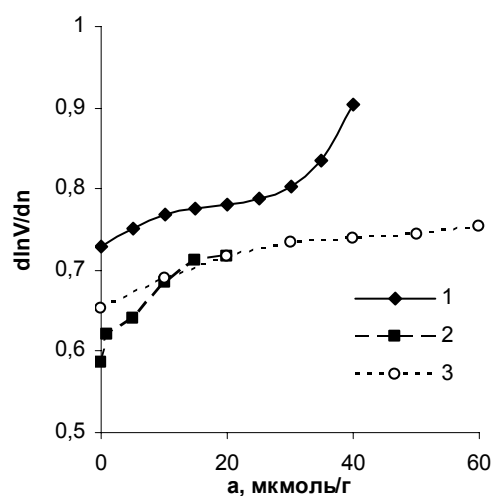


Рис.5. Зависимость  $\ln V(n)$  для *n*-алканов и спиртов при  $99^{\circ}\text{C}$  (1,3) и *n*-алканов при  $120^{\circ}\text{C}$  (2).

Необходимо отметить, что ход кривой  $V(a)$  бензола и *n*-октана-1 был аналогичен таковому для *n*-алканов.

Вода и спирты на гидрофильных кремнеземах, как известно, сорбируются особенно сильно за счет водородных связей с гидроксилами, причем даже на частично дегидроксилированной поверхности они могут хемосорбироваться, восстанавливая гидроксильный покров или модифицируя поверхность алкильными радикалами. На образце частично гидроксильного силохрома С-120 сорбция спиртов оставалась значительной и более сильной, чем сорбция *n*-алканов, а вода не выходила из колонки.

С нанесением серебра на кремнезем удерживание первичных одноатомных спиртов по сравнению с *n*-алканами, напротив, уменьшилось. Необходимо отметить, что элюативные кривые спиртов на серебряном образце были более асимметричны и размыты, чем элюативные кривые углеводородов. Значительное падение удерживания этих специфически сорбирующихся молекулярных зондов можно объяснить не только удалением при прокаливании при  $450^{\circ}\text{C}$  части гидроксильных групп, но и тем, что наночастицы серебра заместили часть гидрофильной поверхности.

Зависимость  $\ln V(n)$  гомологов метанол – бутанол-1 линейна во всем интервале заполнения для всех температур опыта с коэффициентом корреляции  $R$  очень близким к 1 (рис.4), что указывает на единый механизм сорбции спиртов на модифицированном образце. Также как и для *n*-алканов, величина  $\frac{d \ln V}{dn}$ , соответствующая вкладу теплоты сорбции на гомологическую разность, быстро увеличивается с заполнением, следовательно, спирты также заполняют поверхность сорбента участками, но сорбируются они на остаточных гидроксилах.

Наиболее важным следствием нанесения серебра на кремнезем явилось то, что модифицированные образцы проявили по отношению к спиртам каталитическую активность в реакции межмолекулярной дегидратации, поэтому следует допустить возможность сорбции спиртов и на металлическом серебре.

Особенно заметно нанесение на поверхность кремнезема микрочастиц серебра сказалось на сорбции воды. Молекулы воды, обладая малой поляризуемостью ( $\alpha = 1,60 \text{ \AA}^3$ ) и значительным дипольным моментом ( $\mu = 1,84 \text{ D}$ ), являются хорошим индикатором гидроксильных групп. Если на гидроксильном и частично дегидроксилированном кремнеземе вода сорбируется необратимо, или сорбируется сильнее спиртов, то на силихроме С-120-Аg вода удерживается слабее метанола, и элюативная кривая воды размыта мало и слабо асимметрична. Это указывает не только на значительное снижение концентрации – ОН групп при импрегнировании, но и на то, что остаточные гидрофильные участки энергетически более однородны. Очевидно, что микрочастицы металла при нанесении на сорбент располагаются в местах повышенного адсорбционного потенциала. Такими местами могут быть микропоры, места контакта глобул кремнезема, микродефекты структуры.

Излом в зависимости  $V(a)$  для воды (рис.3), соответствующий проявлению межмолекулярного притяжения между молекулами воды в сорбционном слое, также появляется уже при малых заполнениях поверхности сорбента.

Для количественной оценки неоднородности сорбента было целесообразно представить изостерические величины удерживаемого объема молекулярных зондов как функцию величины поверхности  $S$ , которую они занимают. При этом использовали следующие величины «посадочной площадки» молекулы на поверхности сорбента: воды –  $10,6$ , *n*-гексана –  $51$  и бензола –  $40 \text{ \AA}^2$  [5].

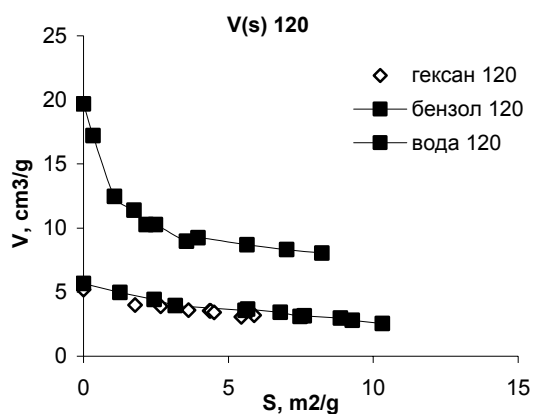


Рис.6. Зависимость  $V(a)$  *n*-гексана, бензола и воды для образца С-120-Аg при  $120^\circ\text{C}$

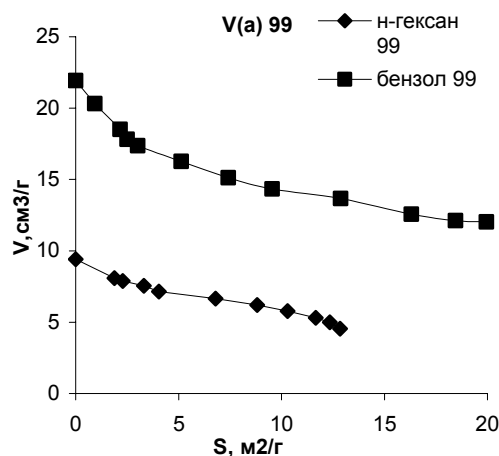


Рис.7. Зависимость  $V(a)$  *n*-гексана и бензола для образца С-120-Аg при  $99^\circ\text{C}$

Как видно из рис. 6 и 7, места первичной сорбции воды занимают незначительную часть поверхности,  $2-3 \text{ m}^2/\text{g}$ , то есть около одного процента от значения поверхности исходного образца, определенной по низкотемпературной адсорбции азота [2]. Часть поверхности, на которой преимущественно сорбируются углеводороды, значительно больше, и она по отношению к этим сорбатам более однородна.



## Заключение

Нанесение небольшого количества металлического серебра на поверхность кремнезема значительно увеличивает неспецифическую сорбцию, кремнезем слабее сорбирует воду и полярные вещества, при этом сильно увеличивается его сорбционная активность по отношению к предельным углеводородам.

Изменяется природа специфики сорбента: если специфичность силохромов состоит в способности образовывать водородные связи между гидроксилами поверхности и полярными спиртами и водой, то силохром, несущий на своей поверхности металлическое серебро, способен сорбировать вещества с  $\pi$ -связью за счет образования с серебром слабых ковалентных связей по донорно-акцепторному типу.

Заполнение неоднородной поверхности происходит неравномерно, на отдельных участках, с образованием изолированных многослойных кластеров в местах первичной сорбции на наиболее активных для данного молекулярного зонда центрах. Поэтому такие характеристики сорбента, как величина поверхности, степень ее заполнения сорбатом необходимо относить только к определенному молекулярному зонду.

## Список литературы

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Высокомолекулярные соединения. 2002. А. Т. 44. №8. С.1433-1443. "Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии".
2. А.А.Лурье. Хроматографические материалы. М. Химия. 1978. С.75.
3. А.В.Киселев. //Журн. Физ. Химии. 1961. Т.35. №2. С.233-257. "Энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат в монослоях на поверхностях твердых тел".
4. Межфазовая граница газ-твердое тело. "Мир". М. 1970. С.150.
5. И.Ю.Бабкин, А.В.Киселев. //Журн. физ. химии. 1962. Т.36. №12. С.2448-2456. "Адсорбция и теплота адсорбции на триметил-силированной поверхности аэросила".

**Котельникова Татьяна Александровна** - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, тел. (095) 529-51-29,

**Кузнецов Борис Васильевич** - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

**Муравьева Галина Петровна** - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

**Kotelnikova Tatyana A.** - the senior scientific employee, faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V. Lomonosov.

**Kuznezov Boris V.** - the senior scientific employee faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V. Lomonosov

**Muraveva Galina P.** - the senior scientific employee faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V. Lomonosov.



УДК 543.544.

## Изучение условий определения остаточных количеств неоникотиноидных инсектицидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Ведищева Д.В., Соболева И.Г.

*Липецкий государственный технический университет, Липецк*

Поступила 15.01.2009 г.

### **Аннотация**

Методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) установлены оптимальные параметры разделения смеси имидаклоприда, ацетамиприда и никотина. Рассчитаны физико-химические параметры компонентов смеси, изучено хроматографическое поведение разделяемых соединений. Методика апробирована на продуктах питания, приобретенных в торговой сети.

**Ключевые слова:** неоникотиноиды, имидаклоприд, ацетамиприд, никотин, высокоэффективная жидкостная хроматография

The optimal parameters of imidacloprid, acetamiprid and nicotine mixture division were determined by reversed phase high-performance liquid chromatography (RP HPLC) method. Physicochemical parameters of the components were calculated. Chromatographical behavior of the separating compounds were explored. The methodology was tested on food purchased in a food store.

**Key words:** Neonicotinoid, imidacloprid, acetamiprid, nicotine, HPLC.

### **Введение**

Неоникотиноидные инсектициды являются перспективной группой в интегрированной системе защиты растений и подавлении у вредителей резистентности к фосфоорганическим и другим инсектицидным препаратам. На культурах картофеля, огурцов, томатов получена 100%-ная биологическая эффективность при обработке препаратами “Моспиланом” (д.в. ацетамиприд) и “Конфидором” (д.в. имидаклоприд). Продолжительность защитного периода составляет 3-4 недели, что обуславливает повторное применение неоникотиноидов, в результате остаточные количества в реальных объектах представляют собой многокомпонентные смеси [1,2]. В России установлены следующие гигиенические нормы для имидаклоприда и ацетамиприда, соответственно: МДУ в картофеле – 0,05; 0,5 мг/кг, огурцах и томатах – 0,1; 0,3 мг/кг.

Для аналитического контроля остаточных количеств неоникотиноидных инсектицидов в пище, объектах сельского хозяйства и окружающей среды используют газовую хроматографию с масс-спектрометрией [3,4], электрохимические методы [5,6], иммуноферментный твердофазный анализ [7,8],

метод мицеллярной электрокинетической хроматографии [9]. Наибольшее применение в рутинных анализах получил метод высокоэффективной жидкостной хроматографии [10-14], но использование в качестве растворителей токсичных веществ и дорогостоящих реагентов обуславливает необходимость подбора соответствующих элюентов для хроматографического разделения и детектирования.

Литературный поиск показал, что в настоящее время не было попыток одновременного определения неоникотиноидов и сходных с ними по строению и типу действия никотиноидов. Целью данной работы является исследование условий разделения и анализа смеси неоникотиноидов и никотиноидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии для повышения эффективности и селективности детектирования многокомпонентных смесей соединений этих классов.

## Эксперимент

Модельные растворы готовили на основе препаративных форм «Конфидор», «Моспилан» и никотина (аналитический стандарт, PESTANAL, Германия).

Для приготовления элюентов и растворов анализируемых соединений использовали: ацетонитрил для жидкостной хроматографии (ос.ч., «Криохром», Санкт-Петербург); бидистиллированную воду (ГОСТ 7602-72); уксусную кислоту ледяную (ч.д.а., ГОСТ 19814-74, Реахим); хлороформ (ЗАО «Мосреактив», ч.д.а., ТУ 2631-008-00207787-02); пропанол-2 (ЗАО «Мосреактив», ч., ТУ 2632-015-112910); натрия сульфат безводный (х.ч., ГОСТ 4166-76, Реахим).

Исходный раствор имидаклоприда концентрацией 100 мкг/мл готовили растворением 10 мкл водорастворимого концентрата в мерной колбе в 20 мл ацетонитрила. Раствор ацетамиприда (100 мкг/мл): растворяли в 20 мл ацетонитрила 0,1 г порошка. Исходный раствор никотина (100 мкг/мл): 2 мкл никотина растворяли в 20 мл ацетонитрила. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных.

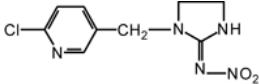
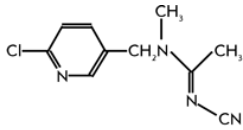
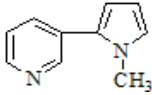
Анализ исследуемых соединений проводили на жидкостном хроматографе «Миллихром-5-3» с многоволновым фотометрическим детектированием в области длин волн 190–360 нм и программным обеспечением для обработки хроматографических данных ECHROM.

Применяли аналитическую колонку 6-80-4 мм, содержащую силикагель зернением 5 мкм с привитыми октадецильными группами. Объем вводимых проб составил 10 мкл при скорости расхода подвижной фазы 50 мкл/мин. В качестве несорбирующегося вещества использовали нитрат натрия.

## Обсуждение результатов

При выборе условий хроматографического разделения смеси веществ в первую очередь исходили из физико-химических свойств разделяемых соединений (табл.1). Общим в структуре неоникотиноидных компонентов является наличие ароматического кольца - малополярной ароматической углеродной и гетероуглеродной основы, несущей более полярные заместители. Такой тип структуры предопределяет использование обращено-фазового варианта ВЭЖХ.

Таблица 1. Свойства исследуемых соединений

Название действующего вещества	Молекулярная масса	Структурная формула	Критерий Шатца	Длина волны детектирования, нм
Имидаклоприд	255,7		1,1	270
Ацетамиприд	222,7		3,0	248
Никотин	162,2		4,3	254

Для общей упрощенной характеристики структурных параметров аналита и оценки баланса его гидрофильных и гидрофобных свойств использовали критерий гидрофобности Шатца:

$$H = n_h - 4\sqrt{n_f} \quad (1)$$

где  $n_h$  - число элементарных гидрофобных фрагментов в молекуле, т.е. сумма атомов углерода и галогенов,  $n_f$  - число полярных групп [15].

Согласно классификации органических соединений по этому критерию имидаклоприд и ацетамиприд относятся к группе с гидрофобностью порядка 0–4,0 (величины  $\log P$  и  $C\log P$  равны 0,5–2,0), которые обозначают как низкогидрофобные [16].

Критерий гидрофобности никотина близок к таковым имидаклоприда и ацетамиприда (табл. 1), исходя из этого, предположили, что определяемые вещества не слишком будут различаться между собой по удерживанию, но при правильном выборе подвижной фазы возможно разделение в изократическом режиме ОФ ВЭЖХ.

Спектры поглощения снимали в автоматическом режиме работы детектора в диапазоне длин волн от 190 нм до 360 нм (рис. 1). Установлены максимумы светопоглощения пестицидов, хорошо согласующиеся с литературными данными: для имидаклоприда – 270 нм, ацетамиприда – 248 нм, никотина – 254 нм.

В ОФ ВЭЖХ обычно применяют бинарные подвижные фазы (ПФ), состоящие из воды и органического растворителя. Требованиям, предъявляемым к подвижным фазам в ОФ ВЭЖХ, в различной степени удовлетворяют растворители – ацетонитрил, хлороформ, изопропанол, элюирующая сила которых в вышеприведенном ряду повышается (табл. 2).

Таблица 2. Свойства растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{вс}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{свп}},$ $^{\circ}\text{C}$	$d_{20},$ $\text{г/см}^3$	$\eta \cdot 10^3,$ $\text{Па}\cdot\text{с}$	$\lambda,$ нм	$R'$	Группа селективности
Ацетонитрил	82	6	450	0,78	0,34	195	5,8	VI
Вода	100	-	-	1,00	0,89	190	10,2	VIII
Изопропанол	82	11,7	400	0,79	1,9	205	3,9	II
Уксусная кислота	118	42	428	1,05	1,1	230	6,0	IV
Хлороформ	61	-	-	1,49	0,53	245	4,1	VIII

$T_{\text{кип}}$  - температура кипения;  $T_{\text{вс}}$  - значение температуры вспышки;  $T_{\text{свп}}$  - температура самовоспламенения;  $d_{20}$  - плотность;  $\eta$  - вязкость;  $\lambda$  - предел прозрачности;  $P'$  - полярность по Снайдеру.

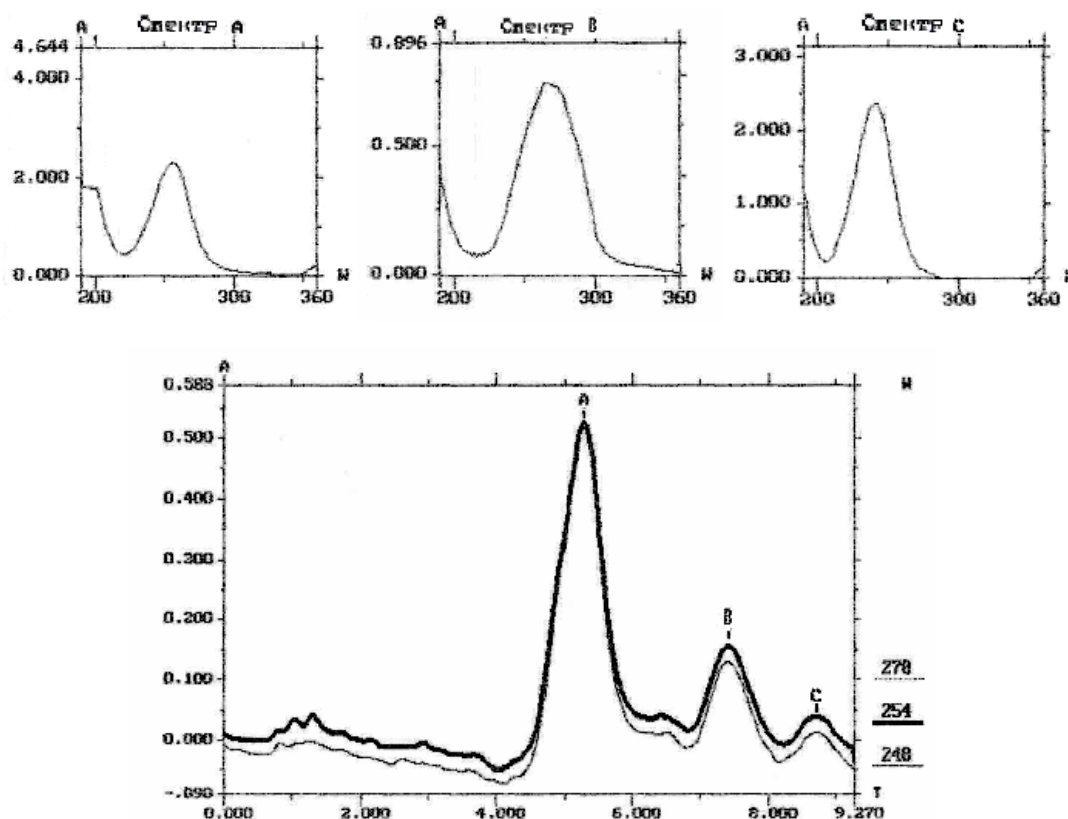


Рис. 1. Спектры поглощения: А – никотина, В – имидаклоприда, С – ацетамида

Регулировали элюирующую силу подвижной фазы путем добавления в базовый растворитель некоторого количества модификатора с большей или меньшей полярностью. Оценку полярности многокомпонентных растворителей проводили через аддитивную комбинацию индексов полярности индивидуальных растворителей:

$$P_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n f \cdot P_i' \quad (2)$$

где  $f$  – доля вещества по объему.

Правильный выбор элюирующей силы подвижной фазы является необходимым, но не всегда достаточным условием успешного разделения смеси. Для целенаправленного изменения состава подвижной фазы использовали рациональную классификацию растворителей по их селективности, согласно которой максимальных различий селективности можно ожидать от растворителей наиболее удаленных друг от друга на треугольнике Снайдера: ацетонитрил VI группа, хлороформ VIII группа, изопропанол II группа селективности.

С учетом вышеприведенных физико-химических, оптических свойств, технико-эксплуатационных характеристик и после проверки совместимости растворителей выбраны для хроматографирования следующие системы:

ацетонитрил; ацетонитрил / вода; ацетонитрил/изопропанол; ацетонитрил/хлороформ.

Для обращено-фазового варианта ВЭЖХ характерно уширение хроматографических пиков. Основной причиной уширения пиков является существование на поверхности адсорбента сложных равновесных систем типа молекулярный ион – молекула – молекулярный ассоциат – молекулярный полиассоциат. Каждая из этих форм ионогенного соединения имеет свое время удерживания – в результате хроматографический пик соединения уширяется и создается впечатление полной потери эффективности хроматографической колонки. Симметричная форма хроматографических пиков и высокая эффективность разделения достигается подкислением или подщелачиванием элюента [17].

Имидаклоприд в щелочной среде легко гидролизуеться, а при рН 3 остается стабильным в течение трех месяцев [11]. Смещения равновесия диссоциированная форма  $\leftrightarrow$  молекулярная форма можно достичь добавлением уксусной кислоты. Одновременно при этом адсорбционно модифицируются остаточные силанольные группы на поверхности адсорбента  $C_{18}$ .

Для подбора оптимальных условий разделения и идентификации соединений в смеси исследована зависимость между параметрами удерживания, природой и составом подвижной фазы.

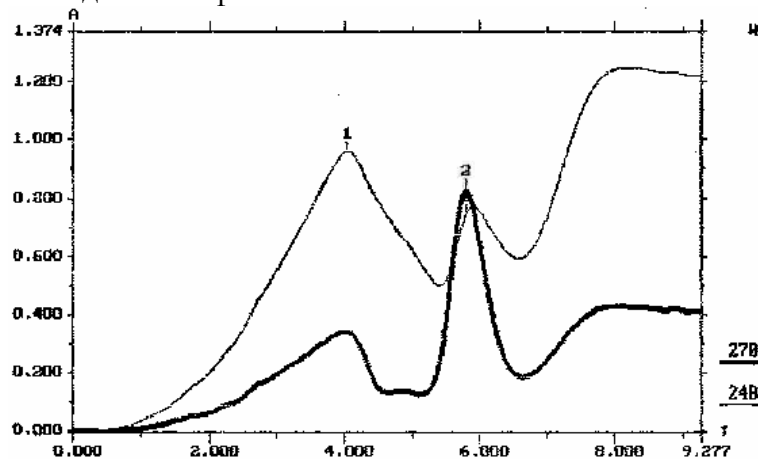


Рис. 2. Хроматограмма смеси в системе ацетонитрил/вода/уксусная кислота

Испытав систему ацетонитрил/вода/уксусная кислота (85:10:5) обнаружили элюирование ацетамиприда (пик 1) и имидаклоприда (пик 2), в то время как никотин сорбируется необратимо, т.е. система имеет явно недостаточную элюирующую силу по отношению к этому соединению (рис.2).

При использовании в качестве подвижной фазы ацетонитрила полученные на хроматограмме (рис. 3) пики имидаклоприда (пик 2,  $t_R=6,551$  мин.) и никотина (пик 3,  $t_R=7,533$  мин.) неполно разделены, что говорит о недостаточной селективности системы (табл. 3).

Лучшего разделения удалось добиться в ПФ ацетонитрил/вода (80:20) (рис. 4а). Однако коэффициенты емкости для ацетамиприда ( $t_R=3,690$  мин.) и имидаклоприда ( $t_R=5,247$  мин.) низки (табл. 3), наблюдается асимметрия пика ацетамиприда ( $A_S=0,706$ ).

Для оптимизации значения коэффициента емкости подбирали растворитель с подходящей силой. Для этого брали два индивидуальных растворителя (табл. 2), один из которых имеет заведомо недостаточную элюирующую силу (ацетонитрил), другой - заведомо избыточную (изопропанол, хлороформ).

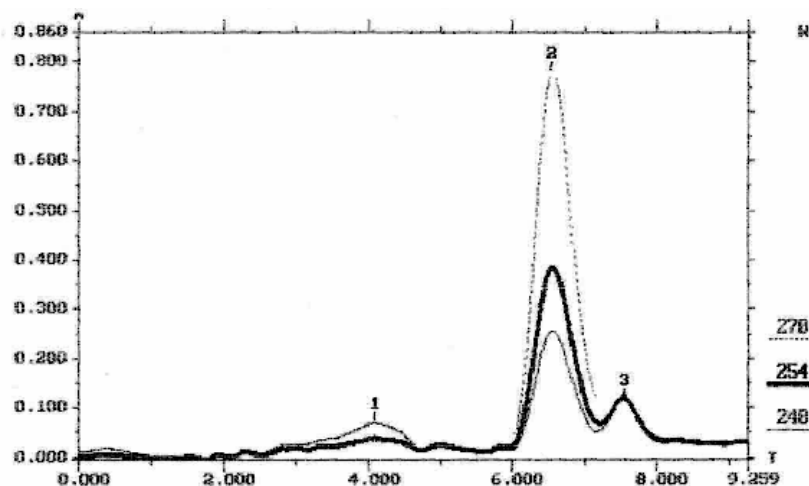


Рис. 3. Хроматограмма смеси в ацетонитриле

Таблица 3. Параметры хроматографического разделения никотина и неоникотиноидов в различных системах растворителей

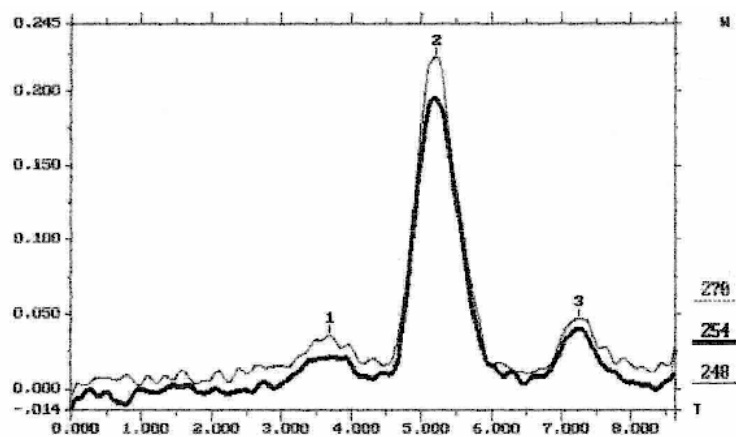
Состав ПФ	Компонент смеси	$N'$	$k'$	$\alpha$	$R_S$
Ацетонитрил/вода/уксусная кислота (85:10:5)	Ацетамиприд	138	0,529	2,343 1,656	0,600 1,257
	Имидаклоприд	4212	1,239		
	Никотин	-	-		
Ацетонитрил	Ацетамиприд	812	0,548	2,697 1,251	1,572 0,882
	Имидаклоприд	7138	1,479		
	Никотин	8900	1,850		
Ацетонитрил/вода (80:20)	Ацетамиприд	662	0,396	2,487 1,771	1,354 1,398
	Имидаклоприд	2738	0,985		
	Никотин	5000	1,745		

При использовании системы ацетонитрил/изопропанол (90:10) один из компонентов смеси никотин - сорбируется необратимо (рис. 4б).

При хроматографировании смесью ацетонитрил/хлороформ (90:10) все компоненты имеют хорошее время удерживания, но недостаточно разделены (рис. 4в).

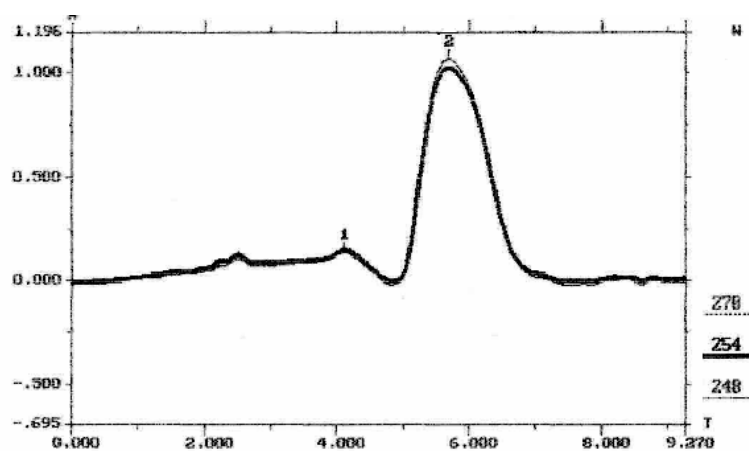
Для дальнейшего улучшения условий анализа подбирали оптимальный состав элюента. На параметры удерживания наиболее сильно влияет содержание ацетонитрила в подвижной фазе (рис. 5).

Уменьшение объемной доли ацетонитрила в ПФ (табл. 4) приводит к увеличению времени удерживания имидаклоприда и ацетамиприда, при этом улучшается разделение пиков никотина и имидаклоприда. Все три вещества с выбранной подвижной фазой хроматографируются в виде симметричных пиков:  $A_S=1,111$  для никотина и ацетамиприда,  $A_S=1,000$  для имидаклоприда.



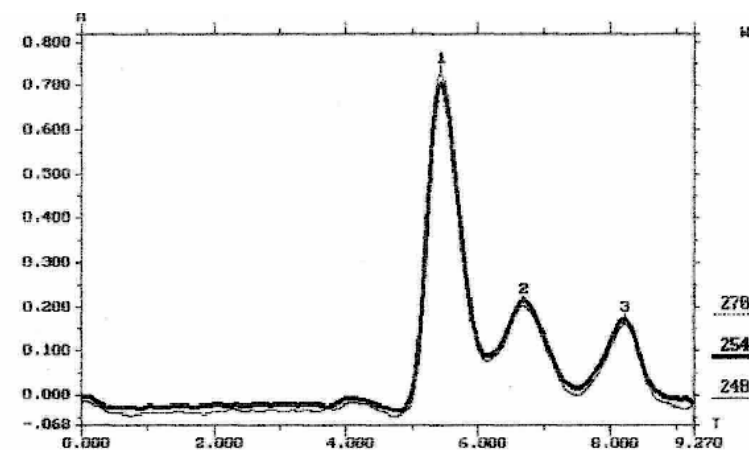
а

1-ацетамиприд, 2-имидаклоприд, 3-никотин



б

1-ацетамиприд, 2-имидаклоприд



в

1- никотин, 2-имидаклоприд, 3-ацетамиприд

Рис. 4. Хроматограммы смеси в системе: а). ацетонитрил/вода (80:20); б). ацетонитрил/изопропанол (90:10); в). Ацетонитрил/хлороформ (90:10)



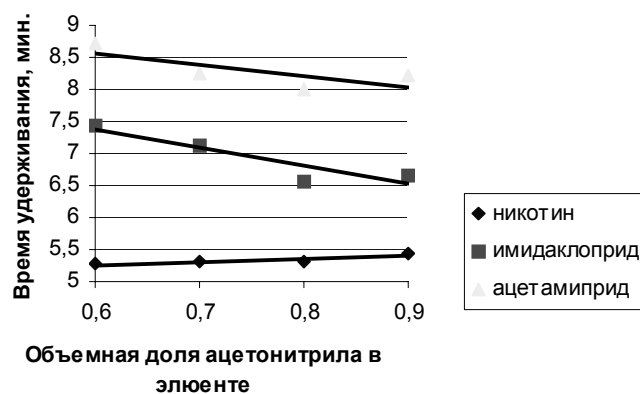


Рис. 5. Зависимость времени удерживания компонентов смеси от объемной доли ацетонитрила в ПФ

Таблица 4. Выбор оптимального состава системы в зависимости от полярности и селективности.

Объемный состав элюента ацетонитрил/хлороформ	P'	Никотин-имидаклоприд		Имидаклоприд-ацетамиприд	
		$\alpha$	$R_s$	$\alpha$	$R_s$
90:10	5,63	1,435	0,866	1,390	0,982
80:20	5,46	1,475	0,900	1,360	0,822
70:30	5,29	1,679	1,653	1,257	0,968
60:40	5,12	1,821	1,916	1,273	1,193

В результате выбраны оптимальные условия анализа и оптимальное соотношение компонентов подвижной фазы - ацетонитрил/хлороформ 60:40, при котором время удерживания для никотина составляет 5,268 мин., для имидаклоприда – 7,424 мин., для ацетамиприда – 8,729 мин., что обеспечивает селективность хроматографического анализа. Полученные в данных условиях хроматограммы характеризуются достаточно узкими пиками. Градуировочный график линейен в диапазоне концентраций 0,1-10,0 мкг/мл для каждого компонента смеси (рис.6). Предел обнаружения никотина в смеси составляет 0,026 мкг/мл, имидаклоприда – 0,055 мкг/мл, ацетамиприда – 0,073 мкг/мл.

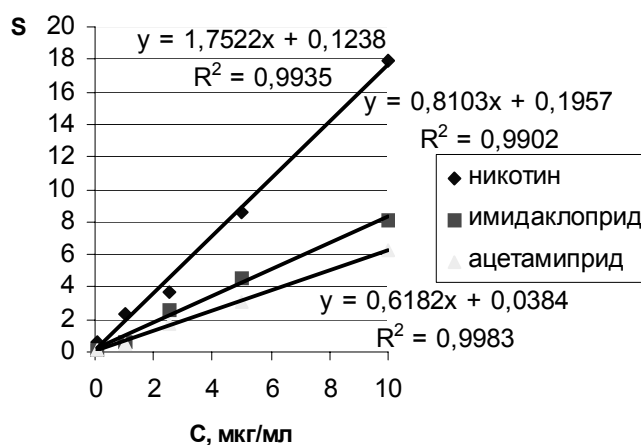


Рис. 6. Градуировочные зависимости для анализа смеси

Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено» при анализе смеси имидаклоприда, ацетамиприда и никотина в огурцах и картофеле.

Количественное определение в реальных образцах осуществляли методом внешнего стандарта. Методика апробирована на продуктах питания, приобретенных в торговой сети. Во всех анализируемых формах не зарегистрировано превышение гигиенических нормативов.

### **Заключение**

Таким образом, разработана методика селективного определения имидаклоприда, ацетамиприда и никотина, исследованы особенности зависимости удерживания соединений от природы и состава подвижной фазы.

Установлен предел обнаружения каждого компонента смеси, который указывает на возможность детекции анализируемых соединений на максимально допустимом уровне в растительных объектах.

Методика апробирована на растительных образцах и характеризуется хорошей воспроизводимостью ( $S_r=0,02\div 0,08$ ).

### **Список литературы**

1. Еремена О.Ю., Лопатина Ю.В. Перспективы применения неоникотиноидов в сельском хозяйстве России и сопредельных стран // *Агрохимия*. 2005. № 6. С. 87 - 93.
2. Рославцева С.А. Неоникотиноиды – новая перспективная группа инсектицидов // *Агрохимия*. 2000. № 1. С. 49 - 52.
3. Петрова Т.М., Смирнова И.М., Волгарев С.А. Определение инсектицида тиаметоксама в растительном материале и почве // *Агрохимия*. 2006. № 4. с. 84-89.
4. Navalon A., Gonzalez-Casado A., El-Khattabi R., Vilchez J.L. Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography–mass spectrometry // *Analyst*. 1997. V. 122. P. 579 - 581.
5. Huang Z., Zheng X., Zhao Y., Yang M. Определение имидаклоприда на стеклоуглеродном электроде вольтамперометрическим методом // *J. Nanjing Agr. Univ.* 2002. V. 25. P. 110 - 112.
6. Navalon A., El-Khattabi R., Gonzalez-Casado A. Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations // *Microchimica acta*. 1999. V. 130. P. 261 - 265.
7. Wanatabe S., Ito S., Kamata Y., Omoda N., Yamazaki T., Munakata H., Kaneko T., Yuasa Y. Development of competitive enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) based on monoclonal antibodies for chloronicotinoid insecticides imidacloprid and acetamiprid // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 427. P. 211 - 219.
8. Eiki W., Heesoo E., Koji B., Tomohito A., Yasuo I., Shozo E., Masako U. Rapid and simple screening analysis for residual imidacloprid in agricultural products with commercially available ELISA // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 521. P. 45 - 51.
9. Carretero S.A., Cruces-Blanco C., Gutierrez F.A. Determination of imidacloprid and its metabolite 6-chloronicotinic acid in greenhouse air by application of micellar electrokinetic capillary chromatography with solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1003. P. 189 - 195.

10. Guand-Guo Y., Rai S. K. Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection // J. Environ-Sci. and Health. B. 2004. V. 39. P. 737 -7 46.
11. Мандич А.И., Лазич С.Д., Окреш Ш.Н., Гаал Ф.Ф. Определение инсектицида имидаклоприда в картофеле и луке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. хим. 2005. № 12 (60). с. 1273-1278.
12. Wang A., Penf F., Deng Y. Непрерывное определение имидаклоприда и паклобутразола методом ВЭЖХ // Fine Chem. Intermediates. 2004. V. 34. P. 72 - 73.
13. Bao X. Определение имидаклоприда и триазофоса в смеси ВЭЖХ // Hebei J. Ind. Sci. And Techn. 2005. V.22. P. 297 - 304.
14. Rancan M., Sabatini A.G, Achilli G., Galletti G.C. Determination of imidacloprid and metabolites by liquid chromatography with an electrochemical detector and post column photochemical reactor // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 555. P. 20 - 24.
15. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филипов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии // Воронеж: Водолей. 2004. 528 с.
16. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическая хроматография // М.: Химия. 1993. 464 с.
17. Сычев, С.Н. Универсальные элюенты в нормальной и обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Электрон, дан. Режим доступа: <http://www.ostu.ru/departm/chemistry/stat/sts22>, свободный. Загл. с экрана.

---

**Ведищева Дарья Вячеславовна** - студент  
Липецкого государственного технического  
университета, Липецк, тел. 74-48-42

**Vedishcheva Darya V.** - student Lipetsk State  
Technical University

**Соболева Ирина Георгиевна** - к.х.н. доцент  
Липецкого государственного технического  
университета, Липецк, тел. 32-81-31

**Soboleva Irina G.** - Candidate, Associate  
professor of Chemistry Lipetsk State Technical  
University, Lipetsk, e-mail: sobolevaig@mail.ru