

ISSN 1680-0613

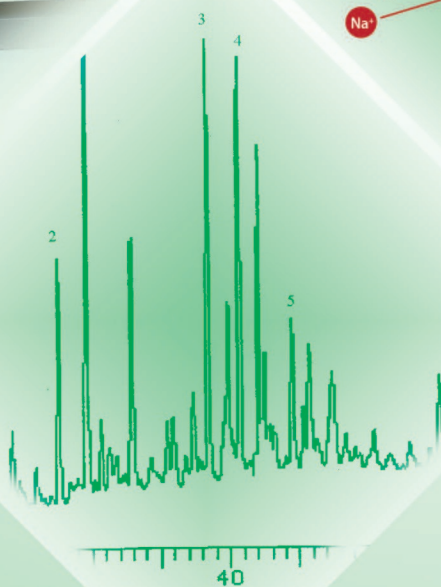
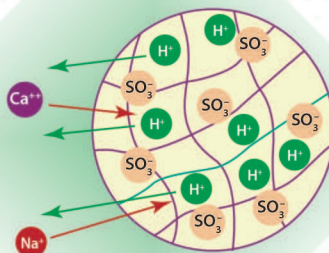


# СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Том 22, № 1, 2022

## SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES

Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy



<https://journals.vsu.ru/sorpchrom>

# СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал  
Выходит 6 раз в год

Том 22, № 1, 2022

ISSN 1680-0613

## УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»

Журнал основан в декабре 2000 г.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство ПИ № ФС77-28319 от 15 июня 2007 года

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Журнал принимает публикации и статьи по специальностям: 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки), 02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки), 02.00.04 – Физическая химия (химические науки), 02.00.05 – Электрохимия (химические науки), 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения (химические науки), 02.00.10 – Биоорганическая химия (химические науки), 02.00.11 – Коллоидная химия (химические науки), 03.01.04 – Биохимия (биологические науки), 03.01.06 – Биотехнология (в том числе бионанотехнологии) (биологические науки), 03.01.06 – Биотехнология (в том числе бионанотехнологии) (химические науки)

Индексируется:

Scopus, РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract

Адрес редакции, издателя:  
394018, Воронеж, Университетская пл., 1,  
Воронежский государственный  
университет  
Тел. (473) 220-89-32.  
E-mail: journal@chem.vsu.ru  
http://www.sorpchrom.vsu.ru

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

В.Ф. Селеменев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

А.К. Буряк, д-р хим.наук, проф. (ИФХЭ РАН, Москва)

О.Б. Рудаков, д-р хим.наук, проф. (ВГТУ, Воронеж)

## РЕДКОЛЛЕГИЯ:

О.В. Бобрешова, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

Е.В. Бутырская, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

В.А. Даванков, д-р хим.наук, проф. (ИНЭОС РАН, Москва)

В.И. Васильева, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

А.М. Долгоносков, д-р хим. наук, вед. науч. сотр.

(ГЕОХИ РАН, Москва)

А.Н. Зяблов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

А.Т. Епринцев, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)

В.А. Иванов, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)

А.И. Калинин, д-р хим.наук, проф. (ИФХЭ РАН, Москва)

Т.А. Кравченко, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

С.Н. Ланин, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)

Ю.А. Лейкин, д-р хим.наук, проф. (РХТУ, Москва)

В.М. Мухин, д-р техн.наук, проф. (НПО «Неорганика»,  
Электросталь)

Б.Ф. Мясоедов академик РАН, д-р хим.наук, проф.

(ИФЭХ РАН, Москва)

П.Н. Нестеренко д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)

И.А. Платонов, д-р техн.наук, проф. (СГАУ, Самара)

В.Н. Попов, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)

Т.Н. Попова, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)

SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University,  
Bethlehem, U.S.A)

Р.Х. Хамизов, д-р хим.наук (ГЕОХИ РАН, Москва)

В.Ю. Хохлов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

В.А. Шапошник, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

О.А. Шпигун, член-корреспондент РАН (МГУ, Москва)

Я.И. Яшин, д-р хим.наук, проф. (НТЦ «Хроматография»,  
Москва)

## Ответственные секретари:

Л.Н. Коломнец, канд. хим.наук (ИФЭХ РАН, Москва),

И.В. Воронюк, канд. хим.наук (Воронеж)

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons  
"Attribution" («Атрибуция») 4.0



©Воронежский государственный университет, 2022

# SORBTSIONNYE I KHROMATOGRAFICHESKIE PROTSESSY (SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES)

Scientific journal  
Published 6 times per year

**Volume 22, No 1, 2022**

ISSN 1680-0613

**FOUNDER:**

Voronezh State University

Journal was founded in December 2000

Journal has been registered by Federal Service for Supervision for Compliance with the Law in the Sphere of Mass Communications and Cultural Heritage Protection. Certificate PI № FS 77-28319 from 15 June 2007.

The journal is included in the List of Russian Peer-Reviewed Scientific Journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Russian Ministry of Education and Science that publishes dissertation abstracts submitted as partial fulfillment of the requirements for the degrees of Candidate and Doctor Sciences.

Journal is indexed:  
Scopus, RSCI, Chemical Abstract

Editorial Board Office, Publisher:  
1, Universitetskaya pl., 394018,  
Voronezh, Russian Federation  
Phone number +7 (473) 220-89-32.  
E-mail: [journal@chem.vsu.ru](mailto:journal@chem.vsu.ru)  
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

**EDITOR-IN-CHIEF:**

V.F. Selemenev, Prof., Dr.Sc. (Voronezh)

**DEPURY-EDITORS-IN-CHIEF:**

A.K. Buryak, Dr.Sc., Prof. (IPCE RAS, Moscow)

O.B. Rudakov, Dr.Sc., Prof. (VSTU, Voronezh)

**EDITORIAL BOARD:**

O.V. Bobreshova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

E.V. Butyrskaya, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

V.I. Vasil'eva, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

V.A. Davankov, Dr.Sc., Prof. (INEOS RAS, Moscow)

A.M. Dolgonosov, Leading scientific researcher  
(GEOKHI RAS, Moscow)

A.N. Zyablov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

A.T. Eprintcev, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

V.A. Ivanov, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

A.I. Kalinichev, Dr.Sc., Prof. (IPCE RAS, Moscow)

T.A. Kravchenko, Dr. Sc., Prof. (Voronezh)

S.N. Lanin, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

Yu.A. Leykin, Dr.Sc., Prof. (MUCTR, Moscow)

V.M. Mukhin, Dr.Sc., Prof. (SPA «Neorganika», Electoslal')

B.F. Myasoedov, Academician of the RAS, Dr.Sc., Prof.  
(IPEC RAS, Moscow)

P.N. Nesterenko, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

I.A. Platonov, Dr.Sc., Prof. (SSAU, Samara)

V.N. Popov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

T.N. Popova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University,  
Bethlehem, U.S.A)

R.Kh. Khamizov, Dr.Sc., Prof. (GEOKHI RAS, Moscow)

V.Yu. Khokhlov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

V.A. Shaposhnik, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

O.A. Shpigun, corresponding member of the RAS  
(MSU, Moscow)

Ya.I. Yashin, Dr.Sc., Prof. (STC «Chromatographiya», Moscow)

**Responsible secretaries:**

L.N. Kolomietz, Ph.D. (IPCE RAS, Moscow)

I.V. Voronyuk, Ph.D. (Voronezh)

All the material of the journal are available under Creative Commons Attribution' 4.0 license



© Voronezh State University, 2022

# СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2022, Том 22, № 1



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<b>Яшин А.Я., Яшин Я.И.</b> Высокоскоростная ВЭЖХ (краткий обзор)	6-11	<b>Yashin A.Ya., Yashin Ya.I.</b> High-speed HPLC (Brief review)
<b>Буржинская Т.Г., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Селеменов В.Ф.</b> Хроматографическое определение зеаксантина в некоторых сортах <i>Capsicum annuum</i>	12-20	<b>Burzhinskaya T.G., Deineka V.I., Deineka L.A., Selemenev V.F.</b> Chromatographic determination of zeaxanthin in some varieties of <i>Capsicum annuum</i>
<b>Кучменко Т.А., Доровская Е.С., Менжулина Д.А., Корнехо Туэрос Х.В., Санабрия Перез Э.А., Гевара Янки П.В., Уанка Вийянес Ядэль П.</b> Изучение сорбции и возможности идентификации легколетучих биомолекул в смеси по сигналам пьезосенсоров «электронного носа» на микросорбентах	21-33	<b>Kuchmenko T.A., Dorovskaya E.S., Menzhulina D.A., Cornejo Tueros J.V., Sanabria Perez E.A., Guevara Yanqui P.V., Huanca Villanes Y. del P.</b> Study of sorption and the possibility of identifying highly volatile biomolecules in a mixture by e-nose piezo-sensor signals on microsorbents
<b>Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Лисицына С.А.</b> Сорбция ароматических аминокислот на низкоосновных анионообменниках в непротонированной форме	34-40	<b>Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., Lisitsyna S.A.</b> Sorption of aromatic amino acids on weak base anion exchangers in unprotonated form
<b>Меметова А.Е., Нескоромная Е.А., Зеленин А.Д., Бабкин А.В., Меметов Н.Р., Герасимова А.В.</b> Адсорбция метана на графеновом аэрогеле	41-49	<b>Memetova A.E., Neskromnaya E.A., Zelenin A.D., Babkin A.V., Memetov N.R., Gerasimova A.V.</b> Methane adsorption on graphene aerogel
<b>Свиридова Е.С., Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф., Мухин В.М.</b> Сравнение сорбции 4-гидроксибензальдегида активированными углями различных марок в статических условиях	50-57	<b>Sviridova E.S., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., Mukhin V.M.</b> Comparison of the sorption of 4-hydroxybenzaldehyde by activated carbon of different grades under static conditions
<b>Шелехова Н.В.</b> Экспресс-метод определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках на основе сочетания ГХ/ПИД и ГХ/МСД	58-68	<b>Shelekhova N.V.</b> Express method to determine volatile organic impurities in alcoholic distilled beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD
<b>Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В.</b> Селективность и задерживающая способность композиционных мембран при наночистоте сильно загрязненных сточных вод	69-78	<b>Fazullin D.D., Mavrin G.V.</b> Selectivity and retention capacity of composite mem-branes for nanofiltration of heavily polluted wastewater



**Цыгулёва Э.И.,  
Доронин С.Ю., Рудаков О.Б.**  
Определение  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов в их смесях  
с предварительным мицеллярно-  
экстракционным концентрированием

79-88

**Tsyguleva E.I.,  
Doronin S.Yu., Rudakov O.B.**  
Determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols  
in their mixtures with micellar extraction  
preconcentration

## ХРОНИКИ

**Рыбакова Е.В., Коломиец Л.Н.**  
Итоги I Всероссийского симпозиума  
и школы-конференции молодых ученых  
«Физико-химические методы  
в междисциплинарных экологических  
исследованиях»

89-98

**Rybakova E.V., Kolomiets L.N.**  
Results of the first All-Russian Symposi-  
um and Workshop for Young Scientists  
“Physical and Chemical Methods  
in Interdisciplinary Environmental  
Research”



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Обзорная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9015

### Высокоскоростная ВЭЖХ (краткий обзор)

**Александр Яковлевич Яшин, Яков Иванович Яшин**

Группа компаний «Сайтегра», Москва, Россия, yashin@scietegra.com

**Аннотация.** В кратком обзоре обобщены и обсуждены основные вопросы высокоскоростной жидкостной хроматографии, в частности, основные способы сокращения времени разделения: ультра-ВЭЖХ, хроматография на поверхностно-пористых сорбентах, высокотемпературная хроматография, хроматография на монолитных колонках. Во всех этих способах пути внешней и внутренней диффузии сокращаются различными способами, что ускоряет массообмен и позволяет использовать высокие скорости элюирования. Экспресс-методы используются в различных методах ВЭЖХ: обращенно-фазовый, капиллярный, поликапиллярный, гидрофильный, хиральный, противоточный, аффинный. Высокоскоростная жидкостная хроматография широко используется в фармакокинетике, для анализа лекарственных средств в фармацевтике, при промышленном анализе быстрых процессов, для анализа качества и безопасности пищевых продуктов и напитков, для контроля загрязняющих веществ в окружающей среде. Данный вид хроматографии используется для разделения сложных многокомпонентных смесей: катехинов, теафлавинов в чае, хлорогеновых кислот в кофе, полифенолов и флавоноидов в овощах, фруктах и ягодах, стероидов, белков и жирных кислот в биологических жидкостях. Для детектирования в высокоскоростной жидкостной хроматографии используются наиболее распространенные системы детектирования: масс-спектрометрическая, диодно-матричная, ультрафиолетовая, светорассеивающая, флуоресцентная и другие. Экстракцию исследуемых соединений проводили как традиционными методами (твердофазный и жидкостно-жидкостный), так и микроволновой и жидкостной экстракцией при высоких давлениях. Высокоскоростная жидкостная хроматография используется для исследования взаимодействия лекарственного средства с белком, определения активных соединений в таблетках и определения компонентов запаха. Высокоскоростная жидкостная хроматография, несомненно, расширяет аналитические возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии в различных жизненно важных областях, способствуя прогрессу высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для сверхбыстрой высокоэффективной жидкостной хроматографии необходима быстрая электроника в жидкостных хроматографах, некоторые компании начали разрабатывать такую электронику.

**Ключевые слова:** скорость анализа, ультра ВЭЖХ, поверхностно-пористые сорбенты, монолитные колонки, высокотемпературная хроматография, детектор, элюент

**Для цитирования:** Яшин А.Я., Яшин Я.И. Высокоскоростная ВЭЖХ (краткий обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 1. С. 6-11. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9015>

Review

### High-speed HPLC (Brief review)

**Alexander Ya. Yashin, Yakov I. Yashin**

Scietegra group, Moscow, Russia, yashin@scietegra.com

**Abstract.** This brief review summarises and discusses the main issues of high-speed liquid chromatography, in particular, the main methods of reducing separation time: UHPLC, surface-porous sorbent chromatography, high-temperature chromatography, and monolithic column chromatography. In all of these methods, the external and internal diffusion paths are shortened in different ways, which speeds up the mass transfer and allows the use of high elution rates. Express methods are used in different HPLC methods: reversed-phase, capillary, polycapillary, hydrophilic, chiral, countercurrent, and affinity. High-speed liquid chromatography is widely used in pharmacokinetics, for drug analysis in pharmaceuticals, for industrial analysis of rapid processes, for



quality and safety analysis of food and beverages, and to control environmental contaminants. This type of chromatography is used to separate complex multi-component mixtures: catechins, theaflavins in tea, chlorogenic acids in coffee, polyphenols and flavonoids in vegetables, fruits, and berries, as well as steroids, proteins, and fatty acids in biological fluids. For their detection in high-speed liquid chromatography, the most common detection systems are used: mass spectrometric, diode array, UV, light scattering, fluorescent detectors, and others. The studied compounds were extracted using both conventional methods (solid-phase and liquid-liquid extraction) and microwave and liquid-liquid extraction at high pressure. High-speed HPLC is used to study drug-protein interactions, determine active compounds in tablets, and identify odour components. There is no doubt that high-speed liquid chromatography extends the analytical potential of HPLC in various vital areas, contributing to the advancement of this technique. Ultrafast HPLC requires liquid chromatographs with fast electronics, and some companies have begun to develop such electronics.

**Keywords:** speed of analysis, UHPLC, surface-porous sorbents, monolithic columns, high-temperature chromatography, detector, eluent

**For citation:** Yashin A.Ya., Yashin YA.I. High-speed HPLC (Brief review). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 6-11. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9015>

## Введение

В хроматографии, как в спорте, постоянное стремление быстрее, эффективнее, селективнее и чувствительнее. На начальном этапе развития жидкостной хроматографии (до 1970 г.) разделение длилось часами, пики были сильно размытыми. После появления высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) все указанные процессы стали стремительно совершенствоваться. С переходом на использование зерен сорбента размером с 100 мкм до 2-5 мкм скорость разделения сократилась в сотни раз, эффективность колонок возросла в сотни раз, чувствительность детектирующих систем возросла на несколько порядков.

Снижение времени разделения позволяет выполнять большее число анализов даже сложных смесей, сделать процесс анализа более производительным, уменьшить стоимость анализа. Основные области применения ВЭЖХ: фармакокинетика, метаболомика, протеомика, допинг-контроль, фармацевтика, клинические анализы, контроль загрязнений пищевых продуктов и окружающей среды, промышленный контроль быстрых и непрерывных процессов и др.

## Основные направления снижения времени анализа в ВЭЖХ

Основные пути повышения скорости

разделения в ВЭЖХ это уменьшение диаметра зерен сорбентов в колонке (менее 2 мкм), т.е. применение ультра ВЭЖХ (УВЭЖХ), сокращение путей внутренней диффузии за счет применения пористо-пористых сорбентов, применение современных монолитных колонок с малым сопротивлением потоку и высокотемпературная хроматография. В табл. 1 приведены эти направления развития высокоскоростной ВЭЖХ, их преимущества и недостатки.

УВЭЖХ широко применяется в настоящее время, кроме сокращения времени разделения в несколько раз и повышения эффективности в 2-3 раза, уменьшается размывание пиков и увеличивается их высота, что приводит к повышению чувствительности анализа. Колонки с пористо-пористыми сорбентами с размером частиц 3 мкм по техническим характеристикам не уступают колонкам с частицами 2 мкм в УВЭЖХ. Монолитные колонки на основе силикагелей впервые разработаны фирмой Merk еще в 2000 году под названием Chromolith. Эти колонки имеют биомодальную структуру: транспортные поры размером 2 мкм и мезопоры размером 13 нм, за счет малого сопротивления потоку скорость элюента можно увеличить в 3-10 раз. Таким методом можно получить ультрабыстрое разделение компонентов за несколько секунд [1-6], можно состыковать до десяти колонок в ряд и получить общую эффек-

Таблица 1. Основные пути снижения времени разделения в ВЭЖХ

Table 1. Main methods of reducing separation time during HPLC

Основные пути	Преимущества	Недостатки	Ссылки
УльтраВЭЖХ	Применение колонок с размером зерен менее 2мкм, сокращение времени разделения, повышение эффективности колонок	Высокое входное давление, дорогое оборудование	14, 32, 36
Применение ППК	Ускоряется массообмен	Мал выбор ППК	8-11, 16, 17
Монолитные колонки	Малое входное давление, можно создавать длинные колонки	Мал выбор	12-14, 17, 20
Высокотемпературная хроматография	Уменьшаются удерживания и вязкость элюента, можно использовать воду как элюент, ДИП как детектор	Уменьшается стабильность сорбента и анализа	2

тивность более 100000 теоретических тарелок [4]. На обычных колонках длиной 15, 25 см такой эффективности достичь нельзя. На капиллярных монолитных колонках длиной более 10 м достигнута эффективность около миллиона теоретических тарелок [4]. В последние годы разработаны полимерные монолитные колонки на основе полиметакрилата, полистирола, полиакриламида и др. В высокотемпературной хроматографии скорость разделения увеличивается в 3-5 раз при 90°C и в 20 раз при 200°C.

Сорбенты, стабильно работающие до 200°C, на основе оксидов титана, циркония [2], а также углеродные адсорбенты [2]. Вязкость элюента с повышением температуры уменьшается, что позволяет использовать чистую воду в качестве подвижной фазы и пламенно-ионизационный детектор, который имеет высокую чувствительность ко всем органическим соединениям. Кроме того, вода при температуре выше 100°C становится универсальным растворителем, лучше растворяет неполярные и слабополярные соединения.

В последние годы интерес к ВСЖХ растет, вышли обзоры [1-8], расширились области применения в разных методах [9-17]. Режимы высокоскоростной хромато-

графии используются в обращенно-фазовой ВЭЖХ [13], капиллярной [18] и поликапиллярной [22, 23], противоточной [27], хиральной [16, 47-49] и аффинной хроматографии [19].

Диапазон применений ВСЖХ очень широк. В таблице 2 приведен список областей и объектов исследования методом ВСЖХ. Кроме того, высокоскоростная жидкостная хроматография применяется для исследования разных процессов, в частности, взаимодействия лекарств-белок [19], определение лекарств и маркеров в биологических жидкостях [36,39], лекарств в таблетках [15], контроль качества стандартных продуктов [46]. Основные объекты анализа: чай, кофе, какао, вино, пищевые продукты, лекарственные травы. Основные детекторы, используемые в ВСЖХ: масс-спектрометрический [14, 36, 38, 39], диодно-матричный [29], УФ-детектор [30], по светорассеиванию [41]. Для экстракции анализируемых соединений используют, кроме традиционных, твердофазную и жидкостно-жидкостную [7], микроволновую [28] и жидкостную экстракцию при высоких давлениях [42].

### Заключение

ВСЖХ становится широко применяе-





Таблица 2. Применение ВСЖХ в некоторых областях и для разделения сложных смесей  
Table 2. Application of high-speed HPLC in certain areas and for the separation of complex mixtures

Области и смеси соединений	Ссылки
1. Области применения	
Фармацевтика	19, 21
Фармакокинетика	24,25
Промышленный анализ	26
Анализ пищевых продуктов	7
Анализ загрязнителей окружающей среды	7,18
2. Перечень смесей	
Катехины	28
Теафлавины	28,29
Хлорогеновые кислоты	30
Полифенолы	32,33,36
Флавоноиды	42
Белки	37
Фосфолипиды	51
Стероиды	35
Пестициды	38
Полиароматические углеводороды (ПАУ)	34
Капсациноиды	48
Жирные кислоты	41,45
Анионы	20

мым методом в важных областях: фармацевтике, анализе пищевых продуктов, анализе загрязнителей окружающей среды, промышленном контроле, для анализа биологических жидкостей, анализ важных сложных смесей биологически активных соединений (катехинов, теафлавинов, хлорогеновых кислот, полифенолов, флавоноидов, стероидов, белков, жирных кислот и др.). Этот метод расширяет аналитические возможности ВЭЖХ в указанных областях. Процесс совершенствования продолжается, в частности, в создании высокоскоростной электроники, что позволяет разделять и регистрировать в течение 1 сек 6 компонентов: гистидин, глицин, аланин, аргинин, триптофан и фенилаланин [5,18].

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список источников/References

1. Gidding J.C., *Anal. Chem.*, 1965, Vol. 37, pp. 60-63.
2. Yan B., Zhao J., Brown J.S., Blackwell J. et al., *Anal. Chem.*, 2000, Vol. 72, pp. 1253-1262.
3. Carr P.W., Stoll D.R., Wang X., *Anal. Chem.*, 2011, Vol. 83, pp. 1890-1900.
4. Guillarme D., Ruta J., Rudaz S., Veuthy J.L., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, Vol. 397, pp. 1069-1082.
5. Kaplitz A.S., Kresge G.A., Selover B. et al., *Anal. Chem.*, 2020, Vol. 92, pp. 67-84.
6. Wahab M.F., Roy D., Armstrong D.W., *Anal. Chim. Acta*, 2021, Vol. 1151, pp. 288170.
7. Fast liquid chromatography-mass-spectrometry methods in food and environmental analysis. Eds. Nunez O., Gallart-Ayala H., Martins C.P.B., Lucci P., 2015, 624 p.
8. Kirkland J.J., *Anal. Chem.*, 1969, Vol. 39, pp. 1422-1428.
9. DeStefano J.J., Langlois T.J., Kirkland J.J., *J. Chrom. Sci.*, 2008, Vol. 46, pp. 254-260.



10. Hayes R., Ahmed A., Edge T., Zhang H., *J. Chrom. A*, 2014, Vol. 1357, pp. 36-52.
11. Luo C., DeStefano J.J., Langlois T.J. et al., *Biomedical Chromatography*, 2021, Vol. 35, pp. 1-28.
12. Guiochon G., *J. Chrom. A.*, 2007, Vol. 1168, pp. 101-168.
13. Gerber F., Krummen M., Polgetter H. et al., *J. Chrom. A.*, 2004, Vol. 1036, pp. 127-133.
14. Sharma U., Sharma N., Gupta A., *J. Sep. Sci.*, 2009, Vol. 32, pp. 3425-3481.
15. Alhazmi H.A., Moraya D.A., Alahdal E. et al., *Tropical J. Pharm. Res.*, 2018, Vol. 17, pp. 1127-1134.
16. Catani M., Ismail O.H., Gasparrini F. et al., *The analyst*, 2017, Vol. 142, pp. 555-566.
17. Tanaka N., Mc Calley D.V., *Anal. Chem*, 2016, Vol. 88, pp. 279-298.
18. Xiang P., Yang Y., Zhao Z., Chen M. et al., *Anal. Chem.*, 2019, Vol. 91, pp. 10738-10743.
19. Mallik R., Yoo M.J., Briscole C.J., Hage D.S., *J. Chrom. A.*, 2010, Vol. 1217, pp. 2796-2803.
20. Hatsis P., Lucy C.A., *Analyst*, 2002, Vol. 124, pp. 451-454.
21. Memon N., Qureshi T., Bhangar M.I., Imran M., *Current Analytical Chemistry*, 2019, Vol. 15, pp. 349-372.
22. Sidel'nikov V., *Analitika*, 2014, Vol. 6, pp. 40-55.
23. ZHDanov A.A., *Diplomnaya rabota. Kafedra analiticheskoy himii. Fakul'tet estestvennyh nauk. Novosibirskij gosudarstvennyj universitet*, 2011.
24. Spadaro A., Lorenti M., Zasa G., Rao M., *Pharmactutica Analytica Acta*, 2018, Vol. 9, pp. 12-21.
25. Palem C.R., Goda S., Dudhipala N.R. et al., *Amer. J. Anal. Chem.*, 2016, Vol. 7, pp. 12-21
26. Gomis D.B., Nunez N.S., Alvarez M.D.G., *J. Liq. Chrom.*, 2006, Vol. 29, pp. 931-948.
27. Wang K.B., Liu Z.H., Huang J.A. et al., *J. Chrom. B*, 2008, Vol. 867, pp. 282-286.
28. Rahim A.A., Nafrizal S., Soad B., *Food. Chem.*, 2014, Vol. 147, pp. 262-268.
29. Rana A., Singh H.P., *J. Liq. Chrom. Rel. Techn.*, 2012, Vol. 35, pp. 2272-2279.
30. Craig A.P., Fields C., Liang N. et al., *Talanta*, 2016, Vol. 154, pp. 481-485.
31. Navakova L., Spacil Z., Seifrtova H. et al., *Talanta*, 2020, Vol. 80, pp. 1970-1979.
32. Pan H.B., Zhang D., Li B. et al., *J. Chrom. Sci.*, 2017, Vol. 55, pp. 491-496.
33. Ranusova P., Matusikova I., Nemecek P., *Separations*, 2021, Vol. 8, pp. 13-19.
34. Godinho J.M. Lawhorn J., Bayes B.E., *J. Chrom. A.*, 2020, Vol. 1628, pp. 461432.
35. Karger B.L., Berry L.V., *Clin. Chem.*, 1971, Vol. 17, pp. 757-764.
36. Martinez-Huelamo M., Tulipani S., Jauregui O. et al., *Molecules*, 2015, Vol. 20, pp. 20409-20425.
37. Nugent K.D., Chapter in book «HPLC of peptides and proteins-separation, analysis and conformation» CRC Press 1991.
38. Ahumada D.A., Arias L.A., *J. Braz. Chem Soc.*, 2013, Vol. 24, pp. 1188-1197.
39. Oxelbark J., Lovenhamn A., *Scandinavian J. Clinic Lab.*, 2021, Vol. 81, pp. 401-405.
40. Barbero G.F. Liazid A., Ferreira-Gonzalez M. et al., *Inter. J. Food Prop.*, 2016, Vol. 19, pp. 984-992.
41. Hubert F., Loiseau C., Ergon F. et al., *Food Nutr. Sci.*, 2017, Vol. 8, pp. 1051-1062.
42. Chen X.J., Ji H., Zhang Q.W. et al., *J. Pharm. Biomed Anal.*, 2008, Vol. 46, pp. 226-235.
43. Greco G., Letzel T., *J. Chrom. Sci.*, 2013, Vol. 51, pp. 684-693.
44. Della Corte A., Chitarrini G., Di Gangi L.M. et al., *Talanta*, 2015, Vol. 140, pp. 52-61.
45. Ma Y.C., Wenga X.Q., Houa F.F. et al., *Nat. Prod. Commun.*, 2011, Vol. 6, pp. 645-650.
46. Barhate C.L., Joyce L.A., Makarov A.A. et al., *Chem. Commun. (Comb)*, 2017, Vol. 53, pp. 509-512.
47. Patel D.C., Breibach Z.S., Wahab M.F. et al., *Anal. Chem.*, 2015, Vol. 87, pp. 9137-9148.



48. Catoni M., Ismail O.H., Felliatti S. et al., *Anal. Chem.*, 2015, Vol. 87, pp. 5568-5576.  
49. Poppe H., *J.Chrom.*, 1997, Vol. 778, pp. 3-21.  
50. Letter W., *J. Liq. Chrom.*, 1992, Vol. 15, pp. 253-266.

#### **Информации об авторах / Information about the authors**

**Я.И. Яшин** – д.х.н., профессор, научный консультант компании «Интерлаб», Москва

**А.Я. Яшин** – к.х.н., старший научный сотрудник, Институт аналитической токсикологии, Москва

**Ya.I. Yashin** – Dr.Sci. (chemistry) professor, Scientific Consultant of Interlab, Moscow

**A.Ya. Yashin** – Dr.Sci. (chemistry), Senior Researcher, Institute of Analytical Toxicology LLC, Moscow

*Статья поступила в редакцию 20.09.2021; одобрена после рецензирования 14.11.2021; принята к публикации 24.11.2021.*

*The article was submitted 20.09.2021; approved after reviewing 14.11.2021; accepted for publication 24.11.2021.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:543.421;422:615.322

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9016

### Хроматографическое определение зеаксантина в некоторых сортах *Capsicum annuum*

Таисия Григорьевна Буржинская<sup>1</sup>, Виктор Иванович Дейнека<sup>1</sup>✉,  
Людмила Александровна Дейнека<sup>1</sup>, Владимир Федорович Селеменев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, [deineka@bsu.edu.ru](mailto:deineka@bsu.edu.ru)✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Аннотация.** Исследован каротиноидный состав девяти сортов плодов болгарского перца (*Capsicum annuum*) с оранжевой окраской. Установлено, что оранжевая окраска может быть обусловлена как накоплением зеаксантина (неэтерифицированного, моноэфиров и диэфиров), так и смесью желтых (при продолжении цепи биосинтеза до продуктов эпоксилирования) и красных (при неполном превращении последних в производные капсантина и капсорубина) ксантофиллов. Показано, что дифференциация в этом случае возможна по анализу электронных спектров поглощения ацетоновых экстрактов плодов. Однако спектрофотометрический метод не позволяет различать β-каротин, β-криптоксантин и его эфиры и зеаксантин и его эфиры.

Для профилактики и лечения возрастной макулярной дистрофии (ВМД) нужен только зеаксантин (и его эфиры). Поэтому поиск довольно редко встречающихся в российской флоре источников зеаксантина представляет особый интерес. В этом отношении на следующей стадии контроля конечной стадии биосинтеза возможно использование тонкослойной хроматографии на силикагеле или еще более информативного метода – обращенно-фазовой ВЭЖХ. В тонкослойной хроматографии (ТСХ) разделение на силикагелевых пластинах основано на различии в количестве и качестве полярных групп и практически не зависит от липофильности, связанной с радикалами высших жирных кислот, образовавших соответствующие эфиры. Отмечено, легко добиться условий, при которых β-каротин, как компонент, не имеющий полярных групп, имеет наиболее высокую хроматографическую подвижность, эфиры β-криптоксантина (имеется только одна полярная сложноэфирная группа) имеют заметно меньшую подвижность, и еще сильнее удерживаются диэфиры зеаксантина (имеют две полярные сложноэфирные группы). Неэтерифицированный β-криптоксантин (имеет одну ОН-группу), моноэфиры зеаксантина (имеют одну ОН- и одну сложноэфирную группы) и, наконец, неэтерифицированный зеаксантин имеют низкую подвижность, оставаясь на линии старта или недалеко от нее (подвижная фаза н-гексан – ацетон 20 : 0.3). В обращенно-фазовой ВЭЖХ удастся также разделить все указанные компоненты, при этом они легко отделяются от продуктов эпоксилирования зеаксантина, и возможно определение распределения радикалов лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот по моно- и диэфирам. Найдено, что среди четырех сортов перца, содержащих производные зеаксантина уровень их накопления, находится в пределах 15-25 мг на 100 г свежих плодов, что при правильной подготовке пищи может обеспечить суточную потребность в зеаксантине (2 мг).

**Ключевые слова:** *Capsicum annuum*, дифференциация плодов с оранжевой окраской, зеаксантин и его эфиры, спектро-фотометрия, ТСХ, обращенно-фазовая ВЭЖХ

**Для цитирования:** Буржинская Т.Г., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Селеменев В.Ф. Хроматографическое определение зеаксантина в некоторых сортах *Capsicum annuum* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 1. С. 12-20. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9016>



Original article

## Chromatographic determination of zeaxanthin in some varieties of *Capsicum annum*

Taisia G. Burzhinskaya<sup>1</sup>, Viktor I. Deineka<sup>1✉</sup>,  
Lyudmila A. Deineka<sup>1</sup>, Vladimir F. Selemenov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belgorod State University, Belgorod, Russia, [deineka@bsu.edu.ru](mailto:deineka@bsu.edu.ru)✉

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russia

**Abstract.** We studied the carotenoid composition of nine varieties of orange bell pepper (*Capsicum annum*). It was found that the orange colouring could be caused both by an accumulation of zeaxanthin (unesterified, monoesters, and diesters) and by a mixture of yellow (when biosynthesis continues to epoxidation products) and red (when the latter are not fully transformed into capsanthin and capsorubin derivatives) xanthophylls. It was shown that it was possible to differentiate substances in this case by the analysis of electronic absorption spectra of acetone extracts of the fruit. However, the spectrophotometric method does not allow the differentiation between  $\beta$ -carotene,  $\beta$ -cryptoxanthin, and its esters, as well as between zeaxanthin and its esters. Only zeaxanthin (and its esters) is effective in the prevention and treatment of age-related macular degeneration (AMD). Therefore, it is particularly important to find sources of zeaxanthin, which are quite rare in the Russian flora. In this regard, it is possible to use thin layer chromatography on silica gel or an even more informative method, reversed-phase HPLC, in the next step of biosynthesis end-stage control. In thin layer chromatography (TLC), the separation on silica gel plates is based on the difference in quantity and quality of the polar groups. It is almost independent of the lipophilicity associated with the higher fatty acid radicals forming the corresponding esters. It was noted that it is easy to achieve the conditions when  $\beta$ -carotene, as a component with no polar groups, has the highest chromatographic mobility,  $\beta$ -cryptoxanthin esters (with only one polar ester group) have a considerably lower mobility, and zeaxanthin diesters (with two polar ester groups) have an even longer retention time. Unesterified  $\beta$ -cryptoxanthin (has one OH-group), zeaxanthin monoesters (with one OH- and one ester group), and also unesterified zeaxanthin have low mobility, remaining at the start line or close to it (n-hexane-acetone mobile phase 20:0.3). Reversed phase HPLC also allows separation of all the above components, and they are easily separated from the epoxidation products of zeaxanthin. It is possible to determine the radical distribution of lauric, myristic, and palmitic acids over the mono- and diesters. It was found that among the four varieties of pepper containing zeaxanthin derivatives the level of their accumulation is in the range of 15-25 mg per 100 g of fresh fruit. This amount can provide the daily requirement for zeaxanthin (2 mg) if the food is prepared properly.

**Keywords:** *Capsicum annum*, differentiation of fruits with orange colouring, zeaxanthin and its esters, spectrophotometry, TLC, reversed-phase HPLC

**For citation:** Burzhinskaya T.G., Deineka V.I., Deineka L.A., Selemenov V.F. Chromatographic determination of zeaxanthin in some varieties of *Capsicum annum*. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 12-20. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9016>

### Введение

Плоды болгарского перца *Capsicum annum* L. относятся к числу наиболее важных и популярных овощей в кулинарии РФ и всего мира благодаря накоплению важнейших питательных веществ, витаминов и других биологически активных соединений [1]. Разнообразие окраски плодов обусловлено различием в биосинтезе хлорофиллов, каротиноидов и антоцианов в конкретных сортах расте-

ния. И если фиолетовая окраска определяется биосинтезом антоцианов [2], то привычные окраски в тона от желтых до красных – биосинтезом каротиноидов [3]. Красную окраску обеспечивает биосинтез главным образом капсантина и, в некоторой степени, капсорубина. Оба ксантофилла интересны как пищевые красители [4] и как жирорастворимые антиоксиданты [5]. Но в цепи биосинтеза этих ксантофиллов присутствует зеаксантин, и по нашим данным существуют сорта сладких перцев, основным ксантофиллом

в которых оказывается именно зеаксантин (в виде неэтерифицированного ксантофилла, моноэфиров и диэфиров). Зеаксантин особенно полезен для человека, поскольку вместе с лютеином предупреждают возрастную макулярную дистрофию [6]. В настоящее время в мировой практике основным растительным источниками для получения лютеина являются оранжевые цветки бархатцев африканских (*Tagetes erecta*) [7], которые могут быть выращены в условиях РФ. А вот источники зеаксантина в РФ весьма немногочисленны – к ним в нашем регионе относится декоративный физалис (*Physalis alkekengi*) [8]. Поэтому перцы с предпочтительным биосинтезом зеаксантина можно отнести к важнейшим функциональным продуктам питания. Визуальный признак таких перцев – оранжевый цвет кожуры. Однако оранжевый цвет может быть суперпозицией желтого (обеспечиваемого каротинами и окисленными ксантофиллами) и красного (обеспечиваемого капсантином) цветов [9], поэтому необходимы надежные методы дифференциации сортов с оранжевой окраской плодов по каротиноидному составу.

Цель настоящей работы – разработка хроматографических методов дифференциации плодов *Capsicum annuum* оранжевой окраски для определения сортов – источников зеаксантина.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования для выращивания выбраны девять сортов перцев с оранжевой (в соответствии с описанием и цветом плодов на упаковке) окраской: Фон барон оранжевый (Гавриш), Оранжевое чудо F1 (Уральский дачник), Оранжевый букет (Поиск), Афродита (Золотая сотка Алтай), Диво дивное (Уральский дачник), Апельсиновый сок (Сибирский сад), Оранжевый красавец (Сибирский сад), Кубок янтарный (Гавриш), Золотой фонарик (Евро-се-

мена. Королевский урожай). Перцы выращивали в теплице рассадным способом в сезоне 2021 года в Белгороде.

Для определения содержания и вида каротиноидов мякоть плодов измельчали и гомогенизировали блендером, замораживали в морозильной камере ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), затем удаляли влагу на лиофильной сушилке Labconco FreeZone 2.5.

Каротиноиды экстрагировали из полученного материала или из свежих плодов ацетоном (для записи электронных спектров поглощения и для ВЭЖХ анализа), или *n*-гексаном из сухих плодов для разделения методом ТСХ.

Для разделения каротиноидов методом ТСХ использовали силикагелевые пластины Сорбфил ( $10 \times 10$  см). В качестве подвижной фазы использовали *n*-гексан с добавкой ацетона ( $0.3 \text{ см}^3$  на  $20 \text{ см}^3$  *n*-гексана).

Разделение каротиноидов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором на колонке  $250 \times 4.6$  мм Kromasil 100-5-C18 при температуре  $30^{\circ}\text{C}$ . Хроматограммы регистрировали при длине волны детектора 450 нм, хранили и обрабатывали в программе Agilent ChemStation.

Идентификацию каротиноидов в экстракте «фонариков» физалиса декоративного проводили по спектрам, записанным в кювете диодно-матричного детектора (определение типа хромофора) и по временам удерживания [7, 8]. Мертвое время хроматографической системы определяли по удерживанию хлорогеновой кислоты.

Подвижные фазы готовили смешиванием ацетона для УФ-ИК-ВЭЖХ-ГПХ, ацетонитрила для УФ-ИК-ВЭЖХ-ГПХ (Panreac) в соотношении 70 : 30 по объему.

### Обсуждение результатов

Спектрофотометрия. Отметим, что окраска плодов перцев не всех, выбранных для исследования сортов, соответствовала описанию на пакете семян. При



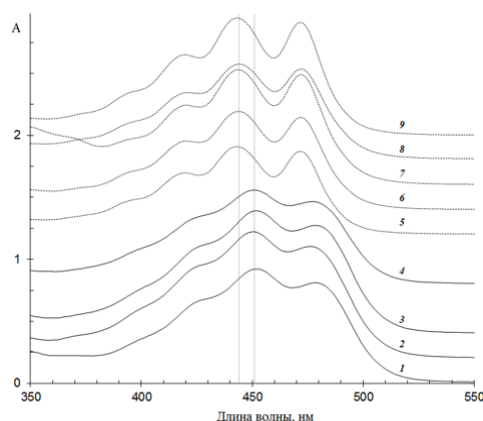


Рис. 1. Электронные спектры поглощения экстрактов плодов *Capsicum annuum* девяти сортов оранжевой окраски, обусловленной накоплением эфиров зеаксантина (1-4) и эпокси-соединений (5-9). Растворитель – ацетон.

Fig. 1. Electronic absorption spectra of extracts from nine varieties of the fruit of *Capsicum annuum* with orange colouring due to accumulation of zeaxanthin esters (1-4) and epoxy compounds (5-9). The solvent used was acetone.

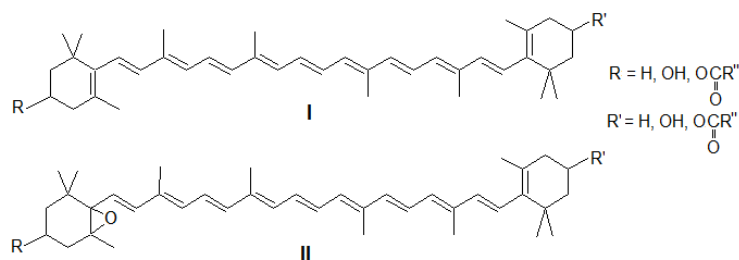


Рис. 2. Хромофорные группы каротиноидов двух типов структур

Fig. 2. Chromophore groups of carotenoids with two types of structures.

этом и электронные спектры поглощения экстрактов оказались не одинаковыми, рис. 1.

Только для четырех сортов максимум поглощения наиболее интенсивной полосы (второй справа) электронно-колебательных спектров находился около 452 нм. Указанная длина волны соответствует спектру веществ с хромофором, имеющимся в  $\beta$ -каротине, в  $\beta$ -криптоксантине (и его эфирах) и в зеаксантине (и его моно- и диэфирах), рис. 2, структура I. При пересчете на зеаксантин содержание каротиноидов в плодах четырех сортов *Capsicum* оранжевой окраски составило от 15 до 25 мг на 100 свежего продукта, табл. 1, что согласуется с верхним пределом содержания каротиноидов, найденным в работе [10].

В пяти спектрах на рис. 1 такая полоса гипсохромно сместилась примерно на 5 нм, что соответствует, например, эпоксидированию (и выведению из частичного сопряжения) двойной связи одного из циклогексановых фрагментов структуры – переход I→II на рис. 2. И хотя процесс эпоксидирования-деэпоксидирования принципиально обратим в хлоропластах [11], производные антераксатина (5,6-эпоксизеаксантина) для человека представляют интерес только как жирорастворимые антиоксиданты и природный краситель, поэтому экстракты соответствующих сортов в дальнейшем не исследовались.

Следовательно, для поиска сортов, обогащенных зеаксантином (а не  $\beta$ -каротином или  $\beta$ -криптоксантином)

Таблица 1. Накопление и формы полностью *транс*-зеаксантина в плодах четырех сортов перца болгарского оранжевой окраски

Table 1. Accumulation and forms of all-*trans*-zeaxanthin in the fruit of four varieties of orange bell pepper

№	Сорт (производитель семян)	Сумма каротиноидов <sup>1</sup>	доля формы all-E зеаксантина		
			н/э <sup>2</sup>	моно-эфиры	ди-эфиры
1	Фон барон оранжевый (Гавриш)	0.0187	16.3	27.7	20.4
2	Оранжевый букет (Поиск)	0.0238	12.6	27.7	28
3	Диво дивное (Уральский дачник)	0.0217	7.86	32.2	25.5
4	Кубок янтарный (Гавриш)	0.0142	6.74	30.1	28.4

<sup>1</sup> – пересчет на зеаксантин, г/100 г свежего материала; <sup>2</sup> – неэтерифицированный.

<sup>1</sup> – in terms of zeaxanthin, g/100 g of fresh fruit; <sup>2</sup> – unesterified.

необходимо использование хроматографических методов. Из этих методов наиболее доступным является тонкослойная хроматография.

**Тонкослойная хроматография.** При ТСХ-определении каротиноидов рекомендуется для упрощения анализа (для уменьшения числа разделяемых компонентов) проводить предварительное омыление эфиров ксантофиллов [12]. Однако от такого подхода мы отказались, поскольку необходима лишняя стадия и еще дополнительный контроль полноты гидролиза. В цитируемой работе представлены различные типы стационарных фаз для разделения каротиноидов, включая не только силикагель, но и целлюлозу, оксид магния и их смеси [12].

При разделении в условиях нормально-фазовой хроматографии подвижность зон каротиноидов определяется типом и числом полярных функциональных групп и практически не зависит от длины углеводородной части ацильного радикала – эфиры ксантофиллов часто представлены производными высших насыщенных (реже – ненасыщенных) жирных кислот от лауриновой до стеариновой [13]. Но, строго говоря, для оценки ценности перцев как источников зеаксантина определение типа ацилирования не имеет значения, поскольку ацилирование ксантофиллов никак не влияет на их биодо-

ступность [14]. Важно, хроматографическая подвижность каротиноидов в нормально-фазовой хроматографии более чувствительна к изомерному строению по сравнению с обращенно-фазовой хроматографией, поэтому метод ТСХ позволяет разделять производные зеаксантина от производных лютеина, которые также могут быть синтезированы в плодах сладкого перца [9].

На рис. 3 представлено разделение зон каротиноидов на пластинах «Сорбфил» в подвижной фазе, составленной из 20 см<sup>3</sup> *n*-гексана и 0.3 см<sup>3</sup> ацетона.

Из этих данных следует, что наивысшей подвижностью обладают не имеющие полярных функциональных групп β- и α-каротины (основные компоненты экстракта оранжевой моркови, R<sub>f</sub>=1). При этом небольшое количество (судя по относительной интенсивности пятен образца № 6) именно β-каротина присутствует в экстракте перца оранжевого цвета, т.е. на остальные каротиноиды с аналогичным хромофором приходится большая часть каротиноидного комплекса.

Одним из источников эфиров β-криптоксантина (по нашим данным) являются экстракты кожуры момордики и физалиса. Как вещества, содержащие одну полярную (сложноэфирную) группу, имеют вторую по величине подвижность –



$R_f=0.73$ . Эти вещества также не представляют интереса для профилактики ВМД (возрастной макулярной дистрофии), но их содержание в экстракте оранжевого перца еще меньше, чем  $\beta$ -каротина.

В качестве метчиков удерживания эфиров зеаксантина использовали экстракт (плодов или чашечек) физалиса декоративного (рис. 3). Как вещества, содержащие две сложноэфирные полярные группы, они имеют меньшую подвижность по сравнению с эфирами  $\beta$ -криптоксантина ( $R_f=0.38$ ). Судя по интенсивности окраски соответствующего пятна, диэфиры зеаксантина относятся к основным компонентам использованного в работе образца перца оранжевой окраски. Пятно невысокой интенсивности окраски с  $R_f=0.32$  соответствует диэфирам лютеина, также необходимым для профилактики ВМД.

По анализу электронных спектров поглощения (записанных для препаративно выделенных веществ) остальные компоненты экстракта – моноэфиры зеаксантина (содержат одну сложноэфирную и одна гидроксильную группы) и неэтерифицированный зеаксантин (две гидроксильные группы), которые остались в виде интенсивно окрашенного пятна остались на линии старта.

Таким образом, использование рассматриваемых в работе методов – спектрофотометрии и ТСХ может помочь селекционерам выводить оранжевые перцы, наиболее богатые производными зеаксантина.

Высокоэффективная обращенно-фазовая хроматография является наиболее удобным методом для разделения каротинов и ксантофиллов, а также и эфиров ксантофиллов. Но метод чаще всего используют для разделения продуктов омыления [4], что сокращает число пиков и упрощает их идентификацию. Однако, учитывая, что биодоступность ксантофиллов и их эфиров одинаковы [12], пробоподготовку образцов можно упростить, удалив стадию омыления. При

этом диэфиры зеаксантина (или капсантина) появляются на хроматограмме в виде последовательной группы пиков с одинаковыми электронными спектрами поглощения. Если (как по литературным данным [12]) диэфиры образованы высшими жирными кислотами – лауриновой, миристиновой и пальмитиновой, то число таких пиков равно 5 (дилаурат, лаурат-мирилат, димирилат, мирилат-пальмитат и дипальмитат). При этом существует и еще одно вещество – лаурат-пальмитат, не отделимое от димирилата, т.к. сумма числа атомов углерода в обоих соединениях – равная:  $12 + 16 = 14 + 14 = 28$ .

Элюирование пяти диэфиров удобно для расчета мертвого времени колонки с использованием уравнения Зенкевича [15] для удерживания последовательных членов гомологического ряда, хотя в случае перечисленных выше диэфиров гомологическая разность составит не одну, а две метиленовые группы:

$$t_R(N+1) = a \cdot t_R(N) + b, \quad (1)$$

где  $t_R(N+1)$  и  $t_R(N)$  – времена удерживания последовательных членов гомологического ряда, которые подчиняются рекуррентному соотношению (1) с коэффициентами  $a$  и  $b$ . Рекуррентное соотношение выполняется благодаря постоянству вкладов метиленовых групп в удерживание членов гомологического ряда:

$$\lg k(N+1) - \lg k(N) = \Delta(\text{CH}_2\text{CH}_2) \quad (2)$$

Комбинируя уравнения (1) и (2) получаем:

$$t_R(N+1) = 10^{\Delta} \cdot t_R(N) - (10^{\Delta} - 1) t_0, \quad (3)$$

или

$$t_0 = (-b)/(a-1). \quad (4)$$

Из группы диэфиров зеаксантина дипальмитат может быть легко определен без масс-спектрометрического детектора по совпадению времени удерживания одного из пиков с основным пиком физалиса декоративного [8], и это позволяет определить удерживание остальных членов гомологического ряда, рис. 3.

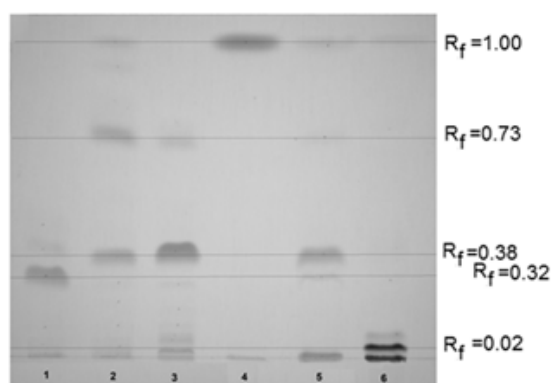


Рис. 3. Разделение некоторых каротиноидов методом ТСХ на силикагеле (пластины «Сорбфил»). Подвижная фаза: 20 мл *n*-гексана и 0.3 мл ацетона.

Экстракты: 1 – лепестков цветков бархатцев; 2 – экстракт кожуры момордики харантия; 3 – экстракта физалиса декоративного; 4 – экстракт моркови оранжевой; 5 – экстракт перца оранжевой окраски; 6 – экстракт перца красной окраски.

Fig. 3. Separation of some carotenoids by TLC on silica gel (Sorbfil plates).

Mobile phase: 20 ml of *n*-hexane and 0.3 ml of acetone.

Extracts: 1 – extract of marigold flower petals; 2 – extract of momordica charantia peel; 3 – extract of ornamental physalis; 4 – extract of orange carrot; 5 – extract of orange pepper; 6 – extract of red pepper.

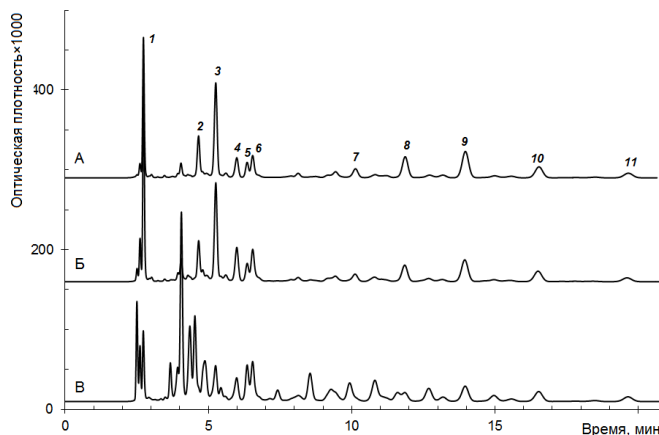


Рис. 4. Разделение некоторых каротиноидов плодов трех сортов *Capsicum annuum* оранжевого цвета методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Колонка 250×4.6 мм Kromasil 100-5C18; подвижная фаза: 20 об. % ацетонитрила в ацетоне, детектор 450 нм. Экстракты плодов зеаксантинового (А и Б), и виолаксантинового (В) типов. Вещества: 1 – зеаксантин, 2–4 – моноэфиры зеаксантина; 5 –  $\alpha$ -каротин; 6 –  $\beta$ -каротин; 7–11 – диэфиры зеаксантина.

Fig. 4. Separation of some carotenoids from the fruit of three varieties of orange-coloured *Capsicum annuum* by reversed-phase HPLC.

20 vol.% acetonitrile in acetone, 450 nm detector. Kromasil 100-5C18 250×4.6 mm column; mobile phase: 20 vol.% of acetonitrile in acetone, 450 nm detector. Fruit extracts of the zeaxanthin (A and B), and violaxanthin (C) types. Substances: 1 – zeaxanthin, 2–4 – zeaxanthin monoesters; 5 –  $\alpha$ -carotene; 6 –  $\beta$ -carotene; 7–11 – zeaxanthin diesters.

На рис. 4 две верхние хроматограммы соответствуют экстрактам перцев оранжевой окраски, обусловленной биосинтезом производных зеаксантина. Кроме диэфиров зеаксантина (пики 7-11) обнаруживаются три моноэфира зеаксантина,

удерживание которых меньше удерживания  $\alpha$ - и  $\beta$ -каротинов (пики 5 и 6): лаурата, миристата и пальмитата (пики 2-4), а также к числу основных можно отнести и пик неэтерифицированного зеаксантина.



тина (пик 1). Все производные зеаксантина имеют неразличимые электронные спектры поглощения.

В табл. 1 приведены уровни накопления зеаксантина в виде неэтерифицированного, моноэфира и диэфира в экстракте плодов перцев оранжевой окраски. Третья хроматограмма на рис. 3 представляет образец, в котором биосинтез продвинулся дальше, но еще не достиг высокого уровня биосинтеза капсантина – появляются группы гомологов с меньшим по сравнению с зеаксантином удерживанием вследствие появления полярных эпокси-групп – одной в антраксантине и двух – в виолаксантине [3]. При этом пики с характерными для эпокси-соединений электронными спектрами поглощения доминируют и в области удерживания моноэфиров.

Результаты определения доли форм полностью-*транс* зеаксантина вместе с результатами спектрофотометрического определения суммы каротиноидов указывают на достаточно высокий уровень накопления производных зеаксантина. При суточной норме около 2 мг зеаксантина 100-150 г плодов оранжевого перца могут полностью удовлетворить потребность организма в этом ксантофилле, правда при этом следует учесть низкую биодоступность каротиноидов из свежих плодов без добавок растительного масла.

### Заключение

Таким образом, из 9 выращенных сортов перцев с оранжевой окраской обогащенными зеаксантином и полезными для профилактики возрастной макулярной дистрофии оказались только 4 сорта: Фон барон оранжевый (Гавриш), Оранжевый букет (Поиск), Диво дивное (Уральский дачник) и Кубок янтарный (Гавриш). Для контроля каротиноидного состава плодов перцев можно использовать предварительный контроль электронных спектров поглощения экстрактов и уточнение состава с использованием ТСХ; для оценки распределения зеаксантина по формам и

для определения жирнокислотного состава эфиров зеаксантина предложена обращенно-фазовая ВЭЖХ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников

1. Anaya-Esparza L.M., de la Mora Z.V., Vázquez-Paulino O. et al. // *Molecules*. 2021. Vol. 26. pp. 5341.
2. Lemos V.C., Reimer J.J., Wormit A. // *Agriculture*. 2019. Vol. 9. pp. 81.
3. Lang Y.-Q., Yanagawa S., Sasanuma T. et al. // *Breeding Sci.* 2004. Vol. 54. pp. 33-39.
4. Arimboor R., Natarajan R.B., Menon K.R. et al. // *J. Food Sci. Technol.* 2015. Vol. 52. pp. 1258-1271.
5. Hassan N.V., Yusof N.A., Yahaya A.E. et al. // *Antioxidants*. 2019. Vol. 8. pp. 469.
6. Carpentier S., Knaus M., Suh M. // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2009. Vol. 49. pp. 313-326.
7. Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Дейнека Л.А. и др. // *Хим.-фарм. ж.* 2007. Т. 41. № 10. С. 30-32
8. Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Дейнека Л.А. и др. // *Хим.-фарм. ж.* 2008. Т. 42. № 2. С. 36-37.
9. Guzman I., Hamby S., Romero J. et al. // *Plant Sci.* 2010. Vol. 179. pp. 49-59.
10. Wall M.M., Waddell C.A., Bosland P.W. // *Hort. Sci.* 2001. Vol. 36. pp. 746-749.
11. Sajilata M.G., Singhal R.S., Kama M.Y. // *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*. 2008. Vol. 7. pp. 29-49.
12. Zeb A., Murkovic M. // *J. Planar Chromat.* 2000. Vol. 2. pp. 94-103.
13. Bunea A., Socaciu C., Pintea A. // *Not. Bot. Horti. Agrobi.* 2014. Vol. 42. pp. 310-324.
14. Wu L., Huang X., Shi K., et al. // *Braz. J. Poultry Sci.* 2009. Vol. 11, P. 95-98.
15. Zenkevich I.G. // *J. Chemometrics*. 2009. Vol. 23. pp. 179-187.



## References

1. Anaya-Esparza L.M., de la Mora Z.V., Vázquez-Paulino O. et al., *Molecules*, 2021, Vol. 26, pp. 5341. <https://doi.org/10.3390/molecules26175341>.
2. Lemos V.C., Reimer J.J., Wormit A., *Agriculture*, 2019, Vol. 9, pp. 81; <https://doi.org/10.3390/agriculture9040081>.
3. Lang Y.-Q., Yanagawa S., Sasanuma T. et al., *Breeding Sci.*, 2004, Vol. 54, pp. 33-39. <https://doi.org/10.1270/jsbbs.54.33>.
4. Arimboor R., Natarajan R.B., Menon K.R. et al., *J. Food Sci. Technol.*, 2015, Vol. 52, pp. 1258-1271. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1260-7>.
5. Hassan N.V., Yusof N.A., Yahaya A.E. et al., *Antioxidants*, 2019, Vol. 8, pp. 469. <https://doi.org/10.3390/antiox8100469>
6. Carpentier S., Knaus M., Suh M., *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2009, Vol. 49, pp. 313-326. <https://doi.org/10.1080/10408390802066979>.
7. Deineka V.I., Sorokopudov V.N., Deineka L.A. et al., *Pharm. Chem. J.*, 2007, Vol. 41, pp. 540-542. <https://doi.org/10.1007/s11094-008-0007-z>.
8. Deineka V.I., Sorokopudov V.N., Deineka L.A. et al., *Pharm. Chem. J.*, 2008, Vol. 42, pp. 87-88. <https://doi.org/10.1007/s11094-008-0065-2>.
9. Guzman I., Hamby S., Romero J. et al., *Plant Sci.*, 2010, Vol. 179, pp. 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.04.014>.
10. Wall M.M., Waddell C.A., Bosland P.W., *Hort. Sci.*, 2001, Vol. 36, pp. 746-749. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.36.4.746>.
11. Sajilata M.G., Singhal R.S., Kama M.Y., *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, 2008, Vol. 7, pp. 29-49. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2007.00028.x>
12. Zeb A., Murkovic M., *J. Planar Chromat.*, 2000, Vol. 2, pp. 94-103. <https://doi.org/10.1556/JPC.23.2010.2.1>.
13. Bunea A., Socaciu C., Pintea A., *Not. Bot. Horti. Agrobi.*, 2014, Vol. 42, pp. 310-324. <https://doi.org/10.15835/nbha4229700>.
14. Wu L., Huang X., Shi K., Tan R., *Braz. J. Poultry Sci.*, 2009, Vol. 11, pp. 95-98. <https://doi.org/10.1590/S1516-635X2009000200004>
15. Zenkevich I.G., *J. Chemometrics*, 2009, Vol. 23, pp. 179-187. <https://doi.org/10.1002/cem.1214>

## Информации об авторах / Information about the authors

**Т.Г. Буржинская** – старший преподаватель кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

**В.И. Дейнека** – профессор кафедры общей химии, д.х.н., Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

**Л.А. Дейнека** – доцент кафедры общей химии, к.х.н., Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

**В.Ф. Селеменев** – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**T.G. Burzhinskaya** – Senior Lecturer of the Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Belgorod

**V.I. Deineka** – Professor of the Department of General Chemistry Belgorod state national research University, Belgorod, e-mail [deineka@bsu.edu.ru](mailto:deineka@bsu.edu.ru)

**L.A. Deineka** – Associate Professor of the Department of General Chemistry Belgorod state national research University, Belgorod, e-mail [deyneka@bsu.edu.ru](mailto:deyneka@bsu.edu.ru)

**V.F. Selemenev** – DSci in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

Статья поступила в редакцию 11.12.2021; одобрена после рецензирования 11.01.2022; принята к публикации 12.01.2022.

The article was submitted 11.12.2021; approved after reviewing 11.01.2022; accepted for publication 12.01.2022.





ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.08

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9017

## Изучение сорбции и возможности идентификации легколетучих биомолекул в смеси по сигналам пьезосенсоров «электронного носа» на микросорбентах

Татьяна Анатольевна Кучменко<sup>1✉</sup>, Евгения Сергеевна Доровская<sup>1</sup>,  
Дарья Александровна Менжулина<sup>2</sup>, Хосе Владимир Корнехо Туэрос<sup>3</sup>,  
Элиас Адриан Санабриа Перез<sup>3</sup>, Паскуаль Виктор Гевара Янки<sup>3</sup>,  
Янэтт дэль Пилар Уанка Вийянес<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, tak1907@mail.ru✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Центральный Национальный Университет Перу, Уанкайо, Перу

**Аннотация.** Быстрая диагностика имеет решающее значение для эффективного лечения любого заболевания. Биологические маркеры широко используются для диагностики различных инфекционных и неинфекционных заболеваний. Для обнаружения многих биомаркеров в последнее время стали часто использоваться сенсорные системы типа «электронный нос», принцип работы которых основан на измерении аналитического сигнала одновременно нескольких химических сенсоров при их взаимодействии с парами легколетучих веществ. Цель работы – оценка возможности идентификации некоторых летучих биомолекул – маркеров заболеваний в смеси без предварительного разделения при помощи массива 8-ми пьезосенсоров по результатам сорбции их на микросорбентах.

Основной метод исследования процессов адсорбции органических веществ и воды в газовой фазе на поверхности микрофаз наноматериалов различной природы – пьезокварцевое микровзвешивание. В качестве чувствительных слоев применяли нанесенные из суспензий в разных растворителях твердые и полимерные сорбенты разной массы (2-6 мкг): наноструктурированный биогидроксиапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (ГА), карбоксилированные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ<sub>COOH</sub>), нитрат оксида циркония  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЦР). Изучение адсорбции паров легколетучих органических соединений проводили в условиях фронтального поступления паров в открытую ячейку детектирования прибора. Объекты исследования – некоторые важные биомолекулы – маркеры состояния, выделяемые кожей: масляная кислота, вода, бензальдегид и их смеси двух видов с разной объемной долей компонентов.

Установлено, что чем меньше масса фазы ГА на сенсоре, тем больше чувствительность к парам воды. Поэтому, для нивелирования влияния естественной для человека биомолекулы рекомендуется применять сенсоры с большей массой ГА (больше 2-3 мкг). Изменение массы не влияет на чувствительность микровзвешивания органических негативных биомолекул.

По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между качественными точечными параметрами сорбции ( $A_{ij}$ ) и отношениями термодинамических коэффициентов Генри ( $G_{ij}$ ) для исследуемых веществ прямая, очень надежная и практически для всех параметров количественная. Это подтверждает правильность ранее предложенных параметров для идентификации веществ по единичным откликам сенсоров в массиве ( $\Delta F_{\max}$ ).

Установлена возможность проведения качественного анализа смеси газов без предварительного их разделения по сигналам массива 8-ми пьезосенсоров с различными модификаторами по параметрам  $A_{ij}$ , которые прямо пропорционально связаны с термодинамическими отношениями коэффициентов Генри ( $G_{ij}$ ), полученных в стационарных условиях.

Это значительно упрощает процедуру обучения «электронного носа», нанесения сорбентов и обоснования чувствительности и селективности при анализе смесей биомолекул. Оценена чувствительность микровзвешивания паров масляной кислоты и бензальдегида предложенным массивом, которая составляет не менее 0.2371 и 0.03010 Гц·с·дм<sup>3</sup>/г при этом допускается 5-10-кратный избыток паров воды. Это



обосновывает решение некоторых диагностических задач по результатам сканирования смеси газов, выделяемых кожей человека/животных за 60-80 с.

**Ключевые слова:** сенсоры, электронный нос, наноматериалы, биомолекулы, идентификация без разделения, диагностика

**Благодарности:** работа выполнена в рамках гранта «УМНИК-2019» г/к №15477ГУ/2020 от 04.07.2020 г.

**Для цитирования:** Кучменко Т.А., Доровская Е.С., Менжулина Д.А., Корнехо Туэрос Х.В., Санабрия Перез Э.А., Гевара Янки П.В., Уанка Вийянес Я. дэль П. Изучение сорбции и возможности идентификации легколетучих биомолекул в смеси по сигналам пьезосенсоров «электронного носа» на микросорбентах // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 1. С. 21-33.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9017>

Original article

## Study of sorption and the possibility of identifying highly volatile biomolecules in a mixture by e-nose piezo-sensor signals on microsorbents

Tatiana A. Kuchmenko<sup>1✉</sup>, Evgeniya S. Dorovskaya<sup>1</sup>, Darya A. Menzhulina<sup>2</sup>,  
Jose Vladimir Cornejo Tueros<sup>3</sup>, Elias Adrian Sanabria Perez<sup>3</sup>,  
Pascual Victor Guevara Yanqui<sup>3</sup>, Yanett del Pilar Huanca Villanes<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, [tak1907@mail.ru](mailto:tak1907@mail.ru)<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, Voronezh, Russia

<sup>3</sup>National University of Central Peru, Huancayo, Peru

**Abstract.** Prompt diagnosis is crucial for the effective treatment of any disease. Biological markers are widely used to diagnose various infectious and non-infectious diseases. Electronic nose sensor systems have recently become common for the detection of many biomarkers. Such systems are based on simultaneously measuring the analytical signal of several chemical sensors when they interact with the vapours of highly volatile substances. The aim of the study was to evaluate the possibility of identifying some volatile biomolecules, disease markers, in a mixture without prior separation using an array of 8 piezo-sensors, after sorption of the molecules on microsorbents.

The main technique for studying the adsorption of organic substances and water in the gas phase on the surface of microphases of nanomaterials of different nature is piezoquartz microweighing. Solid and polymeric sorbents of different weight (2-6 µg) deposited from suspensions in different solvents were used as sensitive layers: nanostructured biohydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (HA), carboxylated multi-wall carbon nanotubes ( $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ ), zirconium oxynitrate  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ZR), AR grade. The adsorption of highly volatile organic compound vapours was studied under conditions of frontal inlet of the vapours into the open detection cell of the device. The objects of the study were some important biomolecules, condition markers emitted by the skin: butyric acid, water, benzaldehyde, and their mixtures of two types with different volume fractions of components.

It was determined that the lower the mass of the HA phase on the sensor, the greater its sensitivity to water vapour. Therefore, it is recommended to use sensors with a higher HA mass (greater than 2-3 µg) in order to compensate for the influence of the natural human biomolecule. The change in mass has no effect on the sensitivity of the microweighing of organic negative biomolecules. According to the results of correlation analysis, there is a direct and very reliable relationship between the qualitative identification parameters ( $A_{ij}$ ) and Henry's thermodynamic coefficient ratios ( $G_{ij}$ ) for the studied substances. The relationship is quantitative for almost all the parameters. This confirms the validity of the previously proposed parameters for identifying substances by single sensor responses in an array ( $\Delta F_{\text{max}}$ ).

We confirmed that it was possible to carry out a qualitative analysis of a gas mixture without prior separation using signals from an array of 8 piezo-sensors with different modifiers based on the parameters  $A_{ij}$ . The parameters are directly proportional to the thermodynamic ratios of Henry's coefficients ( $G_{ij}$ ) obtained under steady-state conditions.

This greatly simplifies electronic nose learning, sorbent deposition, and justification of sensitivity and selectivity in the analysis of mixtures of biomolecules. The sensitivity of butyric acid and benzaldehyde vapour microweighing with the proposed array was estimated to be at least 0.2371 Hz·s·dm<sup>3</sup>/g and



0.03010 Hz·s·dm<sup>3</sup>/g, with 5-10 times the excess of water vapour permitted. This supports the solution of some diagnostic issues by scanning the mixture of gases emitted by human/animal skin in 60-80s.

**Keywords:** sensors, electronic nose, nanomaterials, biomolecules, identification without separation, diagnostics

**For citation:** Kuchmenko T.A., Dorovskaya E.S., Menzhulina D.A., Cornejo Tueros J.V., Sanabria Perez E.A., Guevara Yanqui P.V., Huanca Villanes Y. del P. Study of sorption and the possibility of identifying highly volatile biomolecules in a mixture by e-nose piezo-sensor signals on microsorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 21-33. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9017>

## Введение

Быстрая диагностика имеет решающее значение для эффективного лечения любого заболевания. Биологические маркеры или биомаркеры, широко используются для диагностики различных инфекционных и неинфекционных заболеваний. Обнаружение биомаркеров в образцах биопроб от пациентов также может предоставить ценную информацию о прогрессировании и прогнозе течения заболевания, позволяет оценить эффективность терапевтических мероприятий. Для обнаружения многих биомаркеров в последнее время стали часто использоваться сенсорные системы. Растет число работ, указывающих на возможность применения следующих сенсоров в диагностических целях: потенциометрических [1], амперометрических [2], оптических [4], биосенсоров на основе поверхностного плазменного резонанса [3], иммуноферментных тест-систем [2], пьезоэлектрических [5, 6]. На сегодняшний день активно разрабатываются сенсорные системы типа «электронный нос», принцип работы которых основывается на измерении аналитического сигнала одновременно нескольких химических сенсоров при их взаимодействии с парами легколетучих веществ. Каждый сенсор не является строго селективным по отношению к какому-либо газу. Однако величина отклика каждого сенсора из набора на разные газы индивидуальна. Математическая обработка данных массива сенсоров позволяет сформировать уникальный графический образ анализируемого вещества. В качестве чувствительных слоев пьезосенсоров в таких системах

применяют биопокрытия на основе молекулярных отпечатков ДНК, полимеров, искусственных рецепторов, различных нанотрубок и наностержней, модифицированных органическими молекулами – полиэтиленгликолем, циклодекстрином, ионных жидкостей, тканевых препаратов ферментов, полупроводниковых оксидов, антител, антигенов [7-11]. Наиболее перспективно при создании подобных сенсорных систем для диагностических целей применение наноматериалов [12, 20-22].

С помощью «электронного носа» на сегодняшний день уже анализируют такие биопробы, как выдыхаемый воздух, урину, кровь, слюну, цервикальную слизь [13-19]. Новым направлением в диагностике является изучение газов, выделяемых кожей, самым большим органом в выделительной системе человека [35]. Это делает способ диагностики полностью неинвазивным.

В связи с этим актуальна разработка газовых сенсоров для идентификации маркеров заболеваний в смеси газов, выделяемых кожей, без предварительного разделения. В качестве доступных и высокочувствительных сенсоров перспективны пьезосенсоры на основе твердых сорбентов. Ранее показано [20-22], что с помощью наноматериалов и неорганических солей возможно существенно увеличить время надежной эксплуатации пьезосенсоров, снизить шум и повысить селективность раздельного детектирования отдельных газов в смеси.

Цель работы: оценка возможности идентификации некоторых летучих биомолекул – маркеров заболеваний в смеси

без предварительного разделения при помощи массива 8-ми пьезосенсоров по результатам сорбции их на микросорбентах.

### Экспериментальная часть

В качестве основного метода исследования процессов адсорбции органических веществ и воды в газовой фазе на поверхности микрофаз наноматериалов различной природы был выбран прямой метод – пьезокварцевое микровзвешивание. Пьезокварцевые микровесы являются в настоящее время одним из совершенных инструментов для изучения сорбции газов.

В качестве чувствительных слоев применяли нанесенные из суспензий в разных растворителях твердотельные и полимерные сорбенты разной массы (2-6 мкг): синтезированный по известной методике [23] наноструктурированный био-гидроксипатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (ГА), карбоксилированные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ<sub>COOH</sub>) (Черноголовка, Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН), нитрат оксида циркония  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЦР), чда, (Россия, Лен-Реактив). Массив формировали из 8-ми сенсоров: сенсор № 1 – МУНТ<sub>COOH</sub> ( $m_1$ ), сенсор № 2 – ЦР( $m_1$ ), сенсор № 3 – ГА ( $m_1$ ), сенсор № 4 – ГА ( $m_2$ ), сенсор № 5 – ГА ( $m_3$ ), сенсор № 6 – ЦР ( $m_2$ ), сенсор № 7 – полиакриламид (ПАА), сенсор № 8 – МУНТ<sub>COOH</sub> ( $m_2$ ).

Пьезокварцевое микровзвешивание осуществляли на «электронном носе-диагносте» (ООО «СЕНСИНО», Россия) с открытой капролоновой ячейкой детектирования объемом 110-135 см<sup>3</sup>.

Изучение адсорбции паров легколетучих органических соединений проводили в условиях фронтального поступления паров в открытую ячейку детектирования прибора. Для этого фиксированный объем индивидуального летучего органического вещества или дистиллированной воды (1, 3, 5, 7, 10 мкл), помещали на

предметное стекло микрошприцем и быстро накрывали ячейкой детектирования. Пары самопроизвольно диффундировали в околосенсорное пространство внутри ячейки. Общее время измерения – 200 с, при этом время нагрузки парами сенсоров составляет 80 с и далее 120 с происходит десорбция с поверхности сорбента паров при удалении источника паров из зоны ячейки (рис. 1а).

Непрерывная регистрация откликов сенсоров осуществляется в ПО прибора с шагом в 1 с в виде хроночастотограмм (рис. 1 (б)) - зависимость частоты колебаний сенсора ( $\Delta F_i$ , Гц) от времени измерения ( $\Delta F_i = f(\tau, c)$ ). Хроночастотограммы являются двумерными выходными сигналами сенсоров и отражают сорбционно-десорбционные процессы, которые протекают в системе. Аналитическими сигналами сенсоров являются максимальные отклики за время нагрузки ( $\Delta F_{i\max}$ , Гц) и площади интегрального сигнала массива – «визуального отпечатка» сигналов всех сенсоров  $S_{v.o.}$ , Гц·с [24].

Площадь «визуального отпечатка» представляет собой сумму площадей под хроночастотограммами для каждого сенсора и вычисляется по формуле

$S_{v.o.} = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 + S_7 + S_8$ ,  
где  $S_{v.o.}$  – площадь «визуального отпечатка», Гц·с;  $S_1 - S_8$  – площадь под хроночастотограммой для сенсоров с номерами 1-8 соответственно, Гц·с.

При пьезокварцевом микровзвешивании масса сорбатов может быть рассчитана в каждый момент времени по уравнению Зауэрбрея, отсюда возможно также рассчитать удельное количество по формуле ( $n$ , мкмоль):

$$n_{уд} = \frac{\Delta F_{max} \cdot 0,2}{2,26 \cdot F_0^2 \cdot M \cdot m_{пл}}$$

где  $F_0$  – базовая частота колебаний пьезорезонатора, МГц;  $m$  – максимальная масса сорбата на сенсоре, мкг;  $M$  – молярная масса молекул сорбтива, мкг/мкмоль,

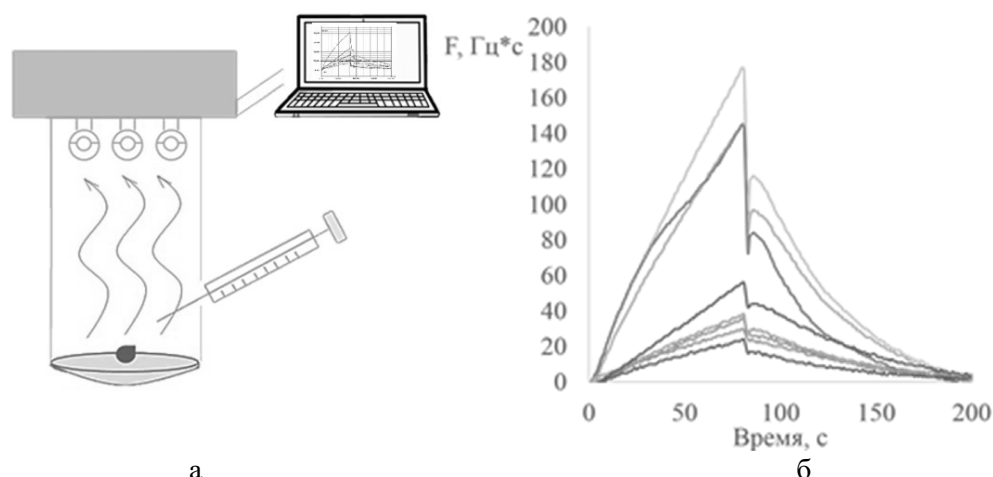


Рис. 1. а – схема фронтального ввода паров сорбтива; б – хроночастотограммы массива сенсоров. Каждая линия отображает изменение частоты колебания определенного сенсора в процессе измерения.

Fig. 1. a – Scheme of the frontal injection of solute vapour; b – chrono-frequency-grams of the sensor array. Each line represents the change in the oscillation frequency of a particular sensor during the measurement process.

в идеальном приближении равная молярной массе вещества.

По удельному количеству адсорбируемых молекул на сорбентах строили изотермы сорбции паров на каждом модификаторе – сорбенте.

В качестве объектов исследования выбрали некоторые важные биомолекулы – маркеры состояния, которые могут быть определены в газовом профиле человека, выделяемого кожей: масляная кислота, вода и бензальдегид.

Для оценки возможности покомпонентного детектирования биомолекул изучали сорбцию по описанной выше методике двух видов 3-хкомпонентных смесей (масляная кислота, вода, бензальдегид) с разной объемной долей компонентов. Концентрацию компонентов смеси в ячейке детектирования варьировали путем внесения в нее разного объема смесей. При этом предполагалось, что ком

Таблица 1. Концентрации веществ смеси, вносимые в ячейку детектирования  
 Table 1. Concentrations of substances of the mixture introduced into the detection cell

№ смеси	Концентрации компонентов смесей	Компоненты смеси		
		Масляная кислота	Бензальдегид	Вода
1	V, мкл	1	1	1
	$C_i \cdot 10^4$ моль/дм <sup>3</sup>	0.804	0.727	4.112
	W	0.14	0.13	0.73
2	V, мкл	2	2	2
	$C_i \cdot 10^4$ моль/дм <sup>3</sup>	1.608	1.454	8.224
	W	0.14	0.13	0.73
3	V, мкл	3	3	3
	$C_i \cdot 10^4$ моль/дм <sup>3</sup>	2.412	2.181	12.335
	W	0.14	0.13	0.73
4	V, мкл	0.5	0.5	2
	$C_i \cdot 10^4$ моль/дм <sup>3</sup>	0.402	0.364	8.224
	W	0.04	0.04	0.91

Таблица 2. Диагностическая значимость исследуемых биомолекул  
 Table 2. Diagnostic significance of the studied biomolecules

Биомаркер	Вызываемые нарушения в работе организма	Анализируемая биопроба	Концентрация	Ссылка
Масляная кислота	Гипогликемия Болезнь Крона Язвенный колит Кишечные инфекции Неалкогольная жировая болезнь печени (НАЖБП) Ожирение	Моча Слюна Экскременты Кровь Грудное молоко Спинально-мозговая жидкость	$(20.5 \pm 16.5) \cdot 10^{-5}$ моль	[25-30]
Бензальдегид	Инфекция <i>Clostridium difficile</i> Язвенный колит Болезнь Крона	Экскременты Слюна Кровь	Обнаружено, но не определено количественно	[31, 32, 28]
Вода	Маркер нормального метаболизма	Поверхность кожи	$0.96 \cdot 10^{-6}$ - $1.28 \cdot 10^{-6}$ моль с $1 \text{ см}^2$ поверхности кожи за 1 мин	[33-34]

поненты не взаимодействуют между собой. Расчетный состав паров в ячейке детектирования представлен в таблице 1.

### Обсуждение результатов

Масляная кислота и бензальдегид выбраны в качестве примера биомолекул, появление которых в выделении кожи связано с нарушением метаболизма (табл. 2) [25-34]. Вода выбрана в качестве

основного и мешающего компонента, содержащегося в смеси газов кожи.

В ходе изучения сорбции паров разной концентрации в ячейке детектирования получены хроночастотограммы, по которым построены изотермы сорбции каждого из анализируемых веществ на выбранных модификаторах пьезосенсоров под номерами 1-8 (рис. 2).

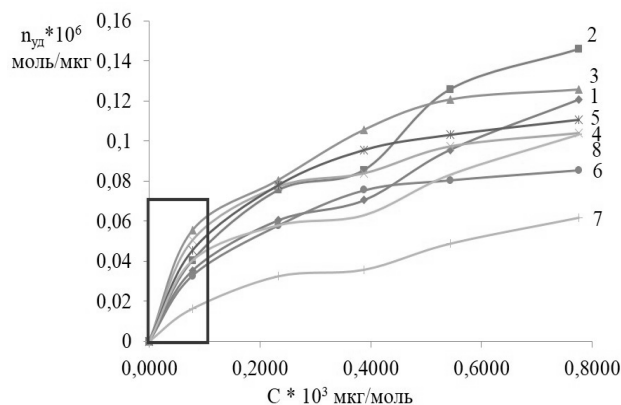


Рис. 2. Изотермы сорбции масляной кислоты на фазах различных модификаторов сенсоров. (1 – сенсор №1, 2 – сенсор №2, 3 – сенсор №3, 4 – сенсор №4, 5 – сенсор №5, 6 – сенсор №6, 7 – сенсор №7, 8 – сенсор №8)

Fig. 2. Sorption isotherms of butyric acid on the phases of various sensor modifiers (1 – sensor No.1, 2 – sensor No.2, 3 – sensor No.3, 4 – sensor No.4, 5 – sensor No.5, 6 – sensor No.6, 7 – sensor No.7, 8 – sensor No.8)





Таблица 3. Коэффициент Генри ( $K_H$ ,  $\text{dm}^3/\text{г}$ ) для изотерм сорбции молекул на модификаторах сенсоров различной природы

Table 3. Henry's coefficient ( $K_H$ ,  $\text{dm}^3/\text{g}$ ) for isotherms of molecule sorption on various sensor modifiers

Сорбат	Сорбент	Коэффициент Генри ( $K_H$ ), $\text{dm}^3/\text{г}$			
		МУНТ <sub>COOH</sub>	ГА	ZrO	ППА
Масляная кислота		0.2371	0.3149	0.2730	0.1343
Вода		0.1884	0.6540	0.1508	0.01240
Бензальдегид		0.03795	0.03097	0.03010	0.01540

Установлено, что с увеличением концентрации паров изотерма сорбции масляной кислоты в широком диапазоне концентраций описывается S-образной кривой. В диапазоне концентраций 0.3-0.6  $\text{мкмоль}/\text{см}^3$  наблюдается полиадсорбция. Поскольку из организма человека выделяются очень низкие концентрации легколетучих соединений (значительно меньше 2  $\text{мкл}$  на 1  $\text{см}^3$  поверхности за время измерения), то для их определения в смеси необходима область изотермы с концентрациями до 0.15  $\text{мкмоль}/\text{см}^3$ , где она линейная и может быть описана функцией Генри. Линейные изотермы являются участком изотерм Ленгмюра в пределах низкой концентрации сорбата и описываются уравнением Генри (табл. 3).

Установлено, что сродство выбранных модификаторов к приоритетному нативному компоненту – воде – существенно различается. Из этого следует, что при небольшом изменении содержания воды в пробах массив сенсоров это зафиксирует высоко избирательно. Естественное терморегулирование организма при повышении температуры воздуха и влажности кожи значимо не будет влиять на детектирование других соединений. Наибольшим сродством к парам воды характеризуется фаза ГА и по сигналам сенсоров с этой фазой надежно будут фиксироваться вариации влаги выделяемых кожей, в том числе испарину при боли, повышение температуры тела выше физиологической нормы и др. Наибольшее сродство к масляной кислоте проявляет фаза карбоксилированных МУНТ, при этом вода и бензальдегид не мешают де-

тектированию масляной кислоты. Меньшее сродство к выбранным биомолекулам проявляют фазы нитрата оксида циркония и полиакриламида. При этом сохраняется различное сродство фаз к веществам. Это значит, что данные биомолекулы будут надежно детектироваться отдельно в присутствие воды, либо вода в присутствие этих соединений.

Для идентификации соединений в биопробах при анализе их методом пьезокварцевого микровзвешивания используют качественные параметры сорбции  $A_{i/j}$ , которые представляют собой отношения максимальных сигналов отдельных пьезосенсоров  $\Delta F_i/\Delta F_j$  (где  $i, j$  – различные покрытия электродов) [36]. Ранее предполагалось, что  $A_{i/j}$  тождественно кратному от чувствительности двух модификаторов к парам вещества. Рассмотрим корректность этого предположения и изучим как такие параметры связаны с отношением коэффициентов Генри (чувствительность микровзвешивания) для разных сенсоров ( $G_{i/j}$ ).

Для каждого из исследуемых веществ рассчитаны по 28 возможных параметров  $A_{i/j}$  и по аналогии им параметры  $G_{i/j} = K_{Gi}/K_{Gj}$ , показывающие во сколько раз чувствительность микровзвешивания на одном микросорбенте больше/меньше, чем на другом. Провели корреляционный анализ между наборами этих параметров, выбрали 8 высоконадежных и наиболее информативных параметров (табл. 4).

По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между качественными точечными параметрами

Таблица 4. Корреляционный анализ параметров  $A_{i/j}$  и  $G_{i/j}$  исследуемых веществ  
 Table 4. Correlation analysis of the parameters  $A_{i/j}$  and  $G_{i/j}$  of the studied substances

$i/j$	Масляная кислота		Вода		Бензальдегид	
	$A_{i/j}$	$G_{i/j}$	$A_{i/j}$	$G_{i/j}$	$A_{i/j}$	$G_{i/j}$
1/2	0.82±0.02	0.79±0.02	0.82±0.02	0.80±0.02	0.83±0.02	0.94±0.02
1/3	0.76±0.02	0.77±0.02	0.24±0.02	0.21±0.02	0.90±0.02	1.14±0.10
1/4	0.60±0.02	0.79±0.02	0.19±0.02	0.29±0.02	0.79±0.02	1.29±0.10
2/3	0.94±0.03	0.97±0.03	0.29±0.02	0.26±0.02	1.09±0.10	1.21±0.10
2/8	0.94±0.03	0.97±0.03	0.29±0.02	0.26±0.02	1.09±0.10	1.21±0.10
5/6	1.31±0.10	1.34±0.10	5.37±0.50	6.36±0.60	1.61±0.10	1.52±0.10
5/8	1.26±0.10	1.38±0.10	2.16±0.20	2.54±0.25	0.88±0.02	0.82±0.02
6/8	0.96±0.03	1.03±0.10	0.40±0.02	0.40±0.02	0.55±0.02	0.54±0.02
Коэффициент корреляции Пирсона	0.9580		0.9995		0.9333	
Уровень связи	Высокий		Высокий		Высокий	

сорбции ( $A_{i/j}$ ) и отношениями термодинамических коэффициентов Генри ( $G_{i/j}$ ) для исследуемых веществ прямая, очень надежная и практически для всех параметров количественная. Коэффициент Генри отображает энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент, т.е. очень зависит от природы адсорбента и адсорбата и имеет тесную связь с параметром  $A_{i/j}$ . Поэтому можно сделать вывод о том, что действительно эти параметры отражают природу протекающих сорбционных процессов на поверхности пьезосенсоров в стационарных условиях. Это подтверждает правильность ранее предложенных параметров для идентификации веществ по единичным откликам сенсоров в массиве ( $\Delta F_{\max}$ ). Это позволит значительно упростить процедуру обучения массива сенсоров по индивидуальным веществам, исключив трудоемкий эксперимент построения и расчета изотерм сорбции.

Установлено, что параметры  $A_{1/2}$ ,  $A_{1/3}$ ,  $A_{1/4}$ ,  $A_{2/3}$ ,  $A_{2/8}$ ,  $A_{5/6}$ ,  $A_{5/8}$ ,  $G_{6/8}$  численно совпадают с соответствующими отношениями коэффициентов Генри ( $G_{1/2}$ ,  $G_{1/3}$ ,  $G_{1/4}$ ,  $G_{2/3}$ ,  $G_{2/8}$ ,  $G_{5/6}$ ,  $G_{5/8}$ ,  $G_{6/8}$ ) (табл. 4). Это означает, что фазы ЦР, МУНТСООН и ГА больших масс, с большой сорбционной

емкостью, обеспечивают одинаковую сорбцию паров в широком диапазоне концентраций, поэтому параметры  $A_{i/j}$  совпадают с термодинамическими параметрами  $G_{i/j}$ . Аналогично равновелико сорбируют пары с разной концентрацией фазы ЦР и ГА малой массы. Это позволяет упростить стадию модификации пьезоэлектродов при изготовлении сенсоров.

Проверим возможность осуществления идентификации по полученным параметрам  $A_{i/j}$  и  $G_{i/j}$  при изучении сорбции выбранных биомолекул и их смесей без предварительного разделения.

По выбранному набору высоконадежных параметров построили спектр и круговую диаграмму нормированных показателей  $A_{i/j}$ . Полученные фигуры – «индивидуальный след» паров биомолекул, который максимально определяется их природой при детектировании выбранным набором сенсоров (рис. 3).

Далее в идентичных условиях изучили сорбцию массивом 8 пьезосенсоров 4-х газовых смесей: 1-3 смеси с равным количеством сорбируемых аналитов, но при внесении в ячейку детектирования разного объема анализируемой смеси (9, 6, 3

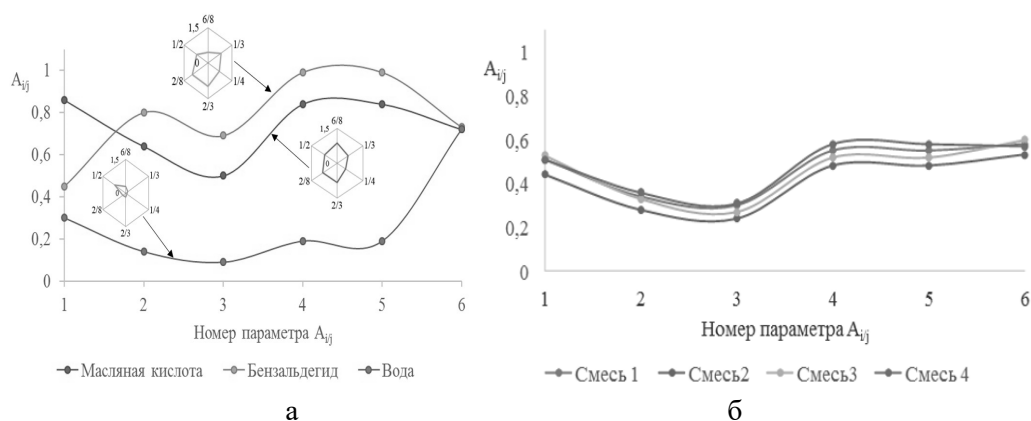


Рис. 3. Качественные спектры индивидуальных тест-веществ (а) и их смесей (б), построенные по высоконадежным нормированным параметрам  $A_{ij}$ . По оси абсцисс указаны номера параметров: 1 –  $A_{6/8}$ , 2 –  $A_{1/3}$ , 3 –  $A_{1/4}$ , 4 –  $A_{2/3}$ , 5 –  $A_{2/8}$ , 6 –  $A_{1/2}$ .

Figure 3 – of single test substances (a) and their mixtures (b) plotted based on highly reliable normalised parameters  $A_{ij}$ . The abscissa shows the parameter numbers: 1 –  $A_{6/8}$ , 2 –  $A_{1/3}$ , 3 –  $A_{1/4}$ , 4 –  $A_{2/3}$ , 5 –  $A_{2/8}$ , 6 –  $A_{1/2}$ .

мкл), 4 смесь – с значительным избытком воды по отношению к органическим соединениям (вода : масляная кислота : бензальдегид - 4:1:1), при этом общий объем смеси в ячейке детектирования составил 3 мкл (табл. 1).

По полученным сигналам сенсоров рассчитали качественные параметры сорбции газовых смесей ( $A'_{ij}$ ) и сопоставили их с параметрами, полученными для сорбции индивидуальных веществ. Установлено 8 высоконадежных параметров ( $A'_{1/2}$ ,  $A'_{1/3}$ ,  $A'_{1/4}$ ,  $A'_{2/3}$ ,  $A'_{2/8}$ ,  $A'_{5/6}$ ,  $A'_{5/8}$ ,  $A'_{6/8}$ ), которые позволяют идентифицировать органическое вещество при его совместной сорбции с водой без предварительного разделения. Для наглядности по 6-ти из 8-ми высоконадежных качественных параметров построили качественные спектры для индивидуальных

веществ и их смесей (рис. 3 а, б). Установлено, что индивидуальные спектры существенно отличаются для выбранных молекул. В тоже время спектры для смесей близкие. Для установления доминирующего влияния компонентов смеси рассчитаны коэффициенты корреляции наборов параметров  $A'_{ij}$  для смесей и индивидуальных веществ  $A_{ij}$  (табл. 5). Установлено, что наибольшие коэффициенты корреляции для смесей соответствуют масляной кислоте. Значит на фоне большой концентрации воды можно обнаружить эту важнейшую биомолекулу в малых концентрациях, что очень важно для диагностики важнейших распространенных заболеваний (табл. 2).

При этом выделенные параметры характеризуются различной селективностью. Так  $A'_{2/3}$ ,  $A'_{2/8}$ ,  $A'_{5/6}$  (сенсоры с ЦР и

Таблица 5. Коэффициенты корреляции Пирсона набора шести высоконадежных нормированных параметров  $A_{ij}$  индивидуальных веществ и их смесей

Table 5. Pearson correlation coefficients for a set of six highly reliable normalised parameters  $A_{ij}$  of individual substances and their mixtures

Индивидуальное вещество Номер смеси веществ	Масляная кислота	Бензальдегид	Вода
Смесь 1	0.8434	0.2255	0.6164
Смесь 2	0.8102	0.1865	0.7400
Смесь 3	0.8201	0.0727	0.7108
Смесь 4	0.8714	0.3319	0.5170

Таблица 6. Теоретически рассчитанные и практически полученные параметры  $A_{i/j}$  для смесей.

Table 6. Theoretically calculated and practically obtained parameters  $A_{i/j}$  for mixtures.

№ смеси	$A_{1/3}$			$A_{1/4}$			$A_{5/8}$			$A_{6/8}$		
	теор	практ	$\Delta, \%$	теор	практ	$\Delta, \%$	теор	практ	$\Delta, \%$	теор	практ	$\Delta, \%$
1	0.40	0.43	7.9	0.33	0.37	13.7	1.90	1.65	13.3	0.50	0.59	18.5
2	0.40	0.38	4.7	0.33	0.34	4.5	1.90	1.75	8.0	0.50	0.54	8.5
3	0.40	0.44	10.4	0.33	0.38	16.8	1.90	1.62	14.8	0.50	0.58	16.5
4	0.28	0.46	61.5	0.23	0.41	79.4	2.09	1.63	22.0	0.42	0.61	43.7

ГА разных масс) являются информативными для определения смеси органических соединений на фоне большого содержания воды. Показатель  $A'_{1/2}$  (сенсоры с МУНТ и ЦР) является высокондежным, но не селективным к выбранным веществам. Четыре показателя ( $A'_{1/3}$ ,  $A'_{1/4}$ ,  $A'_{5/8}$ ,  $A'_{6/8}$ ) с учетом интервала варьирования надежно отличают все три вещества.

Для доказательства аддитивности сорбции паров на твердотельных микро сорбентах сопоставим теоретически рассчитанные ожидаемые и практически полученные параметры сорбции смесей (табл. 6). При этом не учитываем параметры, зависящие от концентрации сорбатов в ячейке детектирования. Теоретически ожидаемые параметры сорбции рассчитывали по уравнению:

$$A_{\text{теор}}^{\Sigma}(i/j) = A_{i/j}(1) \cdot C_1 + A_{i/j}(2) \cdot C_2 + A_{i/j}(3) \cdot C_3,$$

где  $A_{i/j}$  – надежные параметры сорбции для индивидуальных веществ,  $C_1$ – $C_3$  – массовые концентрации их в ячейке детектирования.

Установлено, что в смесях 1-3 погрешность параметров  $A_{i/j}$  относительно теоретически рассчитанных не превышает 20% (на фоне воды в пятикратном избытке). В смеси 4, где молекул воды в 22 раза больше, чем органических соединений, теоретически рассчитанные параметры не совпадают с практическими на уровне погрешности выше 22%.

Однако такой уровень содержания воды соответствует аномальным состояниям человека при нормальных условиях

окружающей среды (испарина, избыточная потливость) и вызывает высокие (в 6-10 раз больше нормы) отклики сенсоров, что уже относится к состояниям «не нормы».

### Заключение

Установлена возможность проведения качественного анализа смеси газов без предварительного их разделения по сигналам массива 8-ми пьезосенсоров с различными модификаторами по параметрам  $A_{i/j}$ , которые прямо пропорционально связаны с термодинамическими отношениями коэффициентов Генри ( $G_{i/j}$ ), полученных в стационарных условиях.

Это значительно упрощает процедуру обучения электронного носа, нанесения сорбентов и обоснования чувствительности и селективности при анализе смесей биомолекул. Оценена чувствительность микровзвешивания паров масляной кислоты и бензальдегида предложенным массивом, которая составляет не менее 0.2371 Гц·с·дм<sup>3</sup>/г и 0.03010 Гц·с·дм<sup>3</sup>/г при этом допускается 5-10-кратный избыток паров воды. Это обосновывает решение некоторых диагностических задач по результатам сканирования смеси газов, выделяемых кожей человека/животных за 60-80 с.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ/References

1. Deisingh A., *Micro biologist.*, 2003, Vol. 2, pp. 30-33.
2. Rao V.K., Sharma M.K., Goel A.K., Singh L. et al., *Anal. Sci.*, 2016, Vol. 22, pp. 1207-1211.
3. Wang D.B., Bi L.J., Zhang Z.P., Chen Y.Y. et al., *Analyst*, 2009; Vol. 134, pp.738-742.
4. Jin C.E., Lee T.Y., Koo B., *Sensors and actuators b-chemical*, 2018, Vol. 255, pp. 2399-2406.
5. Pohanka M., Pavlis O., Skládal P., *Talanta*, 2007, Vol. 71, pp. 981-985.
6. Pohanka M., Skládal P., *Folia Microbiol (Praha)*, 2007, Vol. 52, pp. 325-330.
7. Rezaei B., Boroujeni M.K., Ensafi A.A., *Biosens. Bioelectron*, 2015, Vol. 66, pp. 490-496.
8. Thayyath S.A., Sheeba A., Aswathy L., *Polymer*, 2014, Vol. 55, pp. 4820-4831.
9. Elhag S., Ibupoto Z.H., Nur O., Willander M., *Sensors*, 2014, Vol. 14, pp. 1654-1664.
10. Mazloum-Ardakani M., Khoshroo A., *Electrochem. Comm.*, 2014, Vol. 42, pp. 9-12.
11. Zhebentyaev A.I., Aktual'nye voprosy farmatsii Respubliki Belarus' : sb. tr. 9-go s"ezda farmats. rabotnikov Resp. Belarus' : v 2 ch., Minsk, 22 apr. 2016 g. / Belarus. gos. med. un-t; pod red. L. A. Reutskoi, Minsk, BGMU, 2016, Ch. 1, pp. 103-106
12. Manoharan K., Saha A., Bhattacharya S. *Nanoparticles-Based Diagnostics Environmental, chemical and medical sensors*, 2018, pp. 253-269.
13. Maksimova E.N., Markov V.F., Bezdetnova A.E., Shashmurin Yu.G. et al., *Butlerovskie soobshcheniya*, 2019, Vol. 60, No 12, pp. 25-36.
14. Protoshchak V.V., Andreev E.A., Karpushchenko E.G., Sleptsov A.V. et al., *Urologiya*, 2019, No 5, pp. 22-26.
15. Balashova L.M., Kolesnichenko I.I., Kantarzhii E.P., Korobkova N.O., Cherkashina E.L. Ekspress-skrining syvorotki krovi, slezy i zhidkosti perednei kamery glaza metodom mul'tisensornoj inversionnoy vol'tamperometrii v oftal'mologii, Proliferativnyi sindrom v biologii i meditsine. materialy II Rossiiskogo kongressa s mezhdunarodnym uchastiem, 2016, pp. 95-97.
16. Karpishchenko S.A., Dzhagatspanyan I.E., Lavrenova G.V., Malai O.P. et al., *Folia Otorhinolaryngologiae et Pathologiae Respiratoriae*, 2020, Vol. 26, No 4, pp. 74-83.
17. Kuchmenko T.A., Mishina A.A., Tyurkin I.A., Bityukova V.V., Patent na izobretenie RU 2458139 C1, 10.08.2012. Zayavka No 2010154802/10 ot 30.12.2010.
18. Kuchmenko T.A., Dorovskaya E.S., Bosikova Yu.N., Smetankina A.V. et al., *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2021, Vol. 76, No 7, pp. 634-647.
19. Arsen'ev A.V., Nefedov A.O., Ganeev A.A., Novikov S.N. et al., *Issledovaniya i praktika v meditsine*, 2019, Vol. 6, No 8, pp. 50.
20. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U., Menzhulina D.A., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2021, Vol. 21, No 2, pp. 142-152. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3348>
21. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U., Kornekho T.Kh.V., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2021, Vol. 21, No 3, pp. 336-346. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3467>
22. Dorovskaya E.S., Bosikova Yu.N., Kuchmenko D.A., Kuchmenko T.A., «VIII Mezhdunarodnaya molodezhnaya nauchnaya konferentsiya. Nanomaterialy i nanotekhnologii: problemy i perspektivy», sbornik materialov, 2018, pp. 112-116.
23. Bulanov E.N. Poluchenie i issledovanie nanostrukturirovannykh biosovmestimykh materialov na osnove gidroksiapatita: Elektronnoe uchebno-metodicheskoe posobie, Nizhnii Novgorod: Nizhegorodskii gosuniversitet, 2012, 103 p.
24. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., *Analitika i kontrol'*, 2017, Vol. 21, No 2, pp. 72-84.
25. Marchesi J.R., Holmes E., Khan F., Kochhar S., *J. Proteome Res.*, 2007, Vol. 6, pp. 546-551.



26. Walton C., Fowler D.P., Turner C., Jia W. et al., *Inflamm Bowel Dis.*, 2013, Vol. 19, pp. 2069-2078. doi: 10.1097/MIB.0b013e31829a91f6.
27. Bjerrum J.T., Wang Y., Hao F., Coskun M. et al., *Metabolomics*, 2015, Vol. 11, pp. 122-133.
28. Ahmed I., Greenwood R., Costello B., Ratcliffe N. et al., *Aliment Pharmacol Ther.*, 2016, Vol. 43, pp. 596-611. doi: 10.1111/apt.13522. Epub 2016 Jan 25.
29. Raman M., Ahmed I., Gillevet P.M., Probert C.S. et al., *Clin Gastroenterol Hepatol.*, 2013, Vol. 11, pp. 868-875.
30. Rahman M.N, Diantini A.A., *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2021, Vol. 413, pp. 6837-6844.
31. Garner C.E., Smith S., de Lacy Costello B., White P. et al., *FASEB J.*, 2007, Vol. 21, No 8, pp. 1675-1688.
32. De Preter V., Machiels K., Joossens M., Arijs I. et al., *Gut.*, 2015, Vol. 64, No 3, pp. 447-458. doi: 10.1136/gutjnl-2013-306423.
33. Wishart D.S., Tzur D., Knox C. et al., *Nucl. Acids Res.*, 2007, Vol. 35, pp. 521-526.
34. Ermolaeva E.L., Gribina G.A., *Mezhdunarodnyi studencheskii nauchnyi vestnik*, 2018, No 6, URL: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=19387> (date of the application: 08.03.2022).
35. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U., Shuba A.A., Dorovskaya E.S. et al., IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ser. "International Conference on Production and Processing of Agricultural Raw Materials - Equipment and Facilities of Agricultural Processing", 2021, pp. 072028.
36. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Umarchanov R.U., Chernitskii A.E., *Analitika i kontrol'*, 2019, Vol. 23, No 4, pp. 557-562.
37. Shabunin S.V., Kuchmenko T.A., Skorikov V.N., Nezhdanov A.G. et al., *Vestnik rossiiskoi sel'skokhozyaistvennoi nauki*, 2020, No 2, pp. 48-54.
38. Shuba A.A., Kuchmenko T.A., Chernitskii A.E., Umarchanov R.U., *Materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii, posvyashchennoi 90-letiyu akademika L.K. Ernsta*, 2019, pp. 252-257.
39. Chernitskii A.E., Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Umarchanov R.U., II Ob"edinennyi nauchnyi forum. Nauchnye Trudy, 2019, pp. 188.
40. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Kuchmenko D.A., Umarchanov R.U., *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, Vol. 75, No 4, pp. 553-562.

### Информации об авторах / Information about the authors

**Т.А. Кучменко** – зав. кафедрой физической и аналитической химии, д.х.н., профессор, профессор РАН, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Е.С. Доровская** – студентка 5 курса факультета экологии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Д.А. Менжулина** – ассистент кафедры пропедевтики детских болезней и поликлинической педиатрии, Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж

**Х.В. Корнехо Туэрос** – д.экол.н., профессор кафедры химической технологии, Национальный Университет Перу, Уанкайо

**T.A. Kuchmenko** – Head of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Russian Academy of Sciences, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, e-mail: [tak1907@mail.ru](mailto:tak1907@mail.ru)

**E.S. Dorovskaya** – 5th year student of the Faculty of Ecology and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh

**D.A. Menzhulina** – Assistant of the Department of Propedeutics of Childhood Diseases and Polyclinic Pediatrics, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, Voronezh

**J.V. Cornejo Tueros** – Ph.D. of Environmental Sciences, Professor of the Department of Chemical Engineering, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo



**Э.А. Санабриа Перез** – д.х.н., профессор кафедры химической технологии, Центральный Национальный Университет Перу, Уанкайо

**П.В. Гевара Янки** – д.х.н., профессор кафедры химической технологии, Центральный Национальный Университет Перу, Уанкайо

**Я. дэль П. Уанка Вийянес** – Научный сотрудник кафедры химической технологии, Центральный Национальный Университет Перу, Уанкайо

**E.A. Sanabria Perez** – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemical Engineering, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo

**P.V. Guevara Yanqui** – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemical Engineering, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo

**Ya. del P. Huanca Villanes** – Scientific collaborator in the area of the chemical engineering department, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo

*Статья поступила в редакцию 02.07.2021; одобрена после рецензирования 14.10.2021; принята к публикации 15.10.2021.*  
*The article was submitted 02.07.2021; approved after reviewing 14.10.2021; accepted for publication 15.10.2021.*



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.726

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9018

## **Сорбция ароматических аминокислот на низкоосновных анионообменниках в непротонированной форме**

**Оксана Николаевна Хохлова**<sup>✉</sup>,

**Владимир Юрьевич Хохлов, Светлана Александровна Лисицына**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, okxox@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Известно, что низкоосновные ионообменники, содержащие в составе функциональных групп азот различной степени основности, обладают способностью к ионообменной сорбции только в кислой среде. Использование таких сред существенно сужает круг растворов, деминерализация которых возможна с помощью таких анионообменников. Рассматриваемые сорбенты обладают высокими емкостями, а функциональные группы могут служить сорбционными центрами при поглощении веществ по механизмам, исключая ионный обмен. Однако сорбции аминокислот низкоосновными анионообменниками в непротонированных формах уделялось неоправданно мало внимания. Поэтому цель работы – исследование сорбции ароматических аминокислот и механизма их закрепления в фазе сорбента при использовании анионообменников в непротонированной форме, и сравнение результатов с данными, полученными при использовании сорбентов в солевой форме. Сорбция ароматических аминокислот фенилаланина, тирозина, гистидина из водных растворов изучалась в статических условиях методом переменных концентраций на анионообменниках АН-221, АН-251, АН-31. Определение аминокислот в равновесных растворах проводили спектрофотометрически. Показано, что вид изотерм, а, следовательно, механизм закрепления определяется природой аминокислоты, а количество поглощенного вещества – типом ионообменника.

Установлено принципиальное отличие механизма закрепления аминокислот при сорбции на непротонированной форме по сравнению с Cl-формой анионообменников. Необменное закрепление аминокислот в фазе анионообменников в протонированной форме протекает за счет ион-дипольных взаимодействий между противоположно заряженными функциональными группами (ионами) сорбата и сорбента и водородных связей, формирующихся между их гидратными оболочками, а на непротонированной форме закрепление протекает преимущественно за счет переноса протона от аминогруппы аминокислоты к непротонированному азоту функциональной группы анионообменника. Для непротонированной формы поглощение аминокислот увеличивается с ростом основности функциональных групп сорбента, что обусловлено их способностью протонироваться. В целом, для сорбентов в непротонированной форме, как и для солевой формы механизм поглощения одинаков для каждой аминокислоты, а количество поглощенного вещества определяется типом ионообменника.

**Ключевые слова:** ароматическая аминокислота, низкоосновный анионообменник, ионная форма, механизм закрепления

**Для цитирования:** Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Лисицына С.А. Сорбция ароматических аминокислот на низкоосновных анионообменниках в непротонированной форме // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 1. С. 34-40. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9018>

Original article

## **Sorption of aromatic amino acids on weak base anion exchangers in unprotonated form**

**Oksana N. Khokhlova**<sup>✉</sup>, **Vladimir Yu. Khokhlov, Svetlana A. Lisitsyna S.A.**

Voronezh State University, Voronezh, Russia, okxox@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** It is known that weak base ion exchangers which contain nitrogen of different basicity in their functional groups are capable of ion-exchange sorption only in an acidic medium. The use of such media significantly narrows the range of solutions that can be demineralised by such anion exchangers. The sorbents un-





consideration have high capacity, and the functional groups can serve as sorption centres for the absorption of substances through mechanisms that do not involve ion exchange. However, the sorption of amino acids by unprotonated weak base anion exchangers has been unreasonably poorly studied. Therefore, the aim of this work was to study the sorption of aromatic amino acids and the mechanism of their attachment in the sorbent phase when using unprotonated anion exchangers. We also sought to compare the results with those obtained when using sorbents in salt form. The sorption of aromatic amino acids of phenylalanine, tyrosine, and histidine from aqueous solutions was studied under static conditions using the method of variable concentrations on anion exchangers AN-221, AN-251, and AN-31. The amino acids in the equilibrium solutions were determined spectrophotometrically. It was shown that the type of isotherms, and hence the attachment mechanism, was determined by the nature of the amino acid, and the amount of absorbed substance was determined by the type of ion exchanger. We found a fundamental difference in the mechanism of amino acid attachment during sorption on the anion-exchangers in unprotonated form as compared to the Cl<sup>-</sup> form. The non-exchange attachment of amino acids in the phase of protonated anion exchangers occurs due to ion-dipole interactions between oppositely charged functional groups (ions) of the sorbate and sorbent and hydrogen bonds formed between their hydrate shells. If we consider the unprotonated form, the attachment occurs mainly due to the proton transfer from the amino group of the amino acid to the unprotonated nitrogen from the functional group of the anion exchanger. In the case of the unprotonated form, the absorption of amino acids increases with an increase in the basicity of the functional groups of the sorbent, which is due to their ability to be protonated. Overall, for sorbents in unprotonated form, like the salt form, the absorption mechanism is the same for each amino acid, and the amount of absorbed substance is determined by the type of ion-exchanger.

**Keywords:** aromatic amino acid, weak base anion exchanger, ionic form, attachment mechanism

**For citation:** Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., Lisitsyna S.A. Sorption of aromatic amino acids on weak base anion exchangers in unprotonated form. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2022. 22(1): 34-40.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9018>

## Введение

Широкий класс низкоосновных ионообменников, содержащих в качестве функциональных групп азот различной степени замещенности, обладает ионообменной способностью только в кислой среде [1, 2]. Это существенно сужает круг растворов, деминерализация которых возможна с помощью этих анионообменников. Однако рассматриваемые сорбенты обладают высоким содержанием функциональных групп, которые могут служить сорбционными центрами при поглощении веществ по механизмам, исключая ионный обмен. Ранее [3, 4] исследована сорбция аминокислот на Cl<sup>-</sup> форме этих сорбентов, однако, при организации безреагентного разделения веществ на этих анионообменниках [5, 6] солевая форма гидролизует на стадии десорбции поглощенного вещества водой, что требует в дальнейшем обработки сорбентов кислотами для восстановления исходного состояния. Поэтому представляет интерес исследование сорбции ароматических аминокислот и механизма их

закрепления в фазе сорбента при использовании анионообменников в непротонированной форме, и сравнение результатов с данными, полученными при использовании сорбентов в солевой форме, что и являлось целью данной работы.

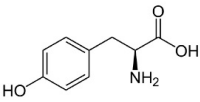
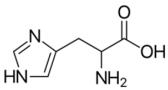
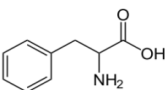
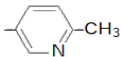
## Экспериментальная часть

Исследована сорбция ароматических аминокислот фенилаланина, тирозина, гистидина из водных растворов в статических условиях методом переменных концентраций на анионообменниках AN-221, AN-251, AN-31 в непротонированной форме, которую получали обработкой сорбентов избытком щелочи с последующим отмыванием избытка щелочи водой. Строение и некоторые характеристики используемых сорбатов и сорбентов представлены в таблице 1. В водных растворах фенилаланин и тирозин присутствуют в виде биполярных ионов, а гистидин в виде однозарядного катиона.

Определение аминокислот в равновесных растворах проводили спектрофотометрически, содержание вещества в сорбенте находили по разнице концентраций

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики используемых сорбатов и сорбентов

Table 1. Some physical and chemical characteristics of the sorbates and sorbents used

Название	Структура при pH 5.5-6.7	pI	pK протолиза		
			pK <sub>1</sub> α-COOH	pK <sub>2</sub> α-NH <sub>2</sub>	pK <sub>R</sub> R-групп
Tyr		5.63	2.20	10.07	9.40
His		7.64	1.77	9.18	5.92 10.90
Phe		5.91	2.58	9.24	-
Название	Строение функциональных групп	Обменная емкость, ммоль-экв/г	pK <sub>осн</sub>		
АН-221	=NH -NH <sub>2</sub>	6.08	8.40 6.30		
АН-251		5.23	4.77		
АН-31	=NH ≡N	7.33	6.52 2.61		

в растворе до и после сорбции с учетом массы и объема контактирующих фаз.

### Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции аминокислот на трех исследуемых сорбентах в непротонированной форме. Как видно из рисунка, аналогично данным, полученным на Cl-форме анионообменников [3, 4], вид изотерм, а, следовательно, поглощение определяется природой аминокислоты, а количество поглощенного вещества - типом ионообменника.

Сравнивая сорбцию аминокислот на непротонированной и Cl-форме сорбентов можно отметить, что в идентичных системах различается как вид изотерм, так и количество поглощенного вещества. На рисунке 2 для примера приве-

дено сравнение сорбции трех аминокислот анионообменником АН-221 в исследуемых формах. Необходимо отметить значительно большее поглощение тирозина при использовании непротонированной формы сорбента по сравнению с солевой - сорбция этой аминокислоты сопоставима с сорбцией других цвиттерлитов, но протекает в узком концентрационном интервале в силу малой растворимости аминокислоты. Для Cl-формы сорбента, при поглощении фенилаланина и гистидина, характерно насыщение сорбента, с выходом изотерм на плато, что вероятно, связано с противодействием сорбции веществ фиксированного электролита в фазе анионообменников. В случае использования сорбентов в непротонированной форме, напротив, насыщение отсутствует, что обусловлено отсутствием фиксированного электролита в

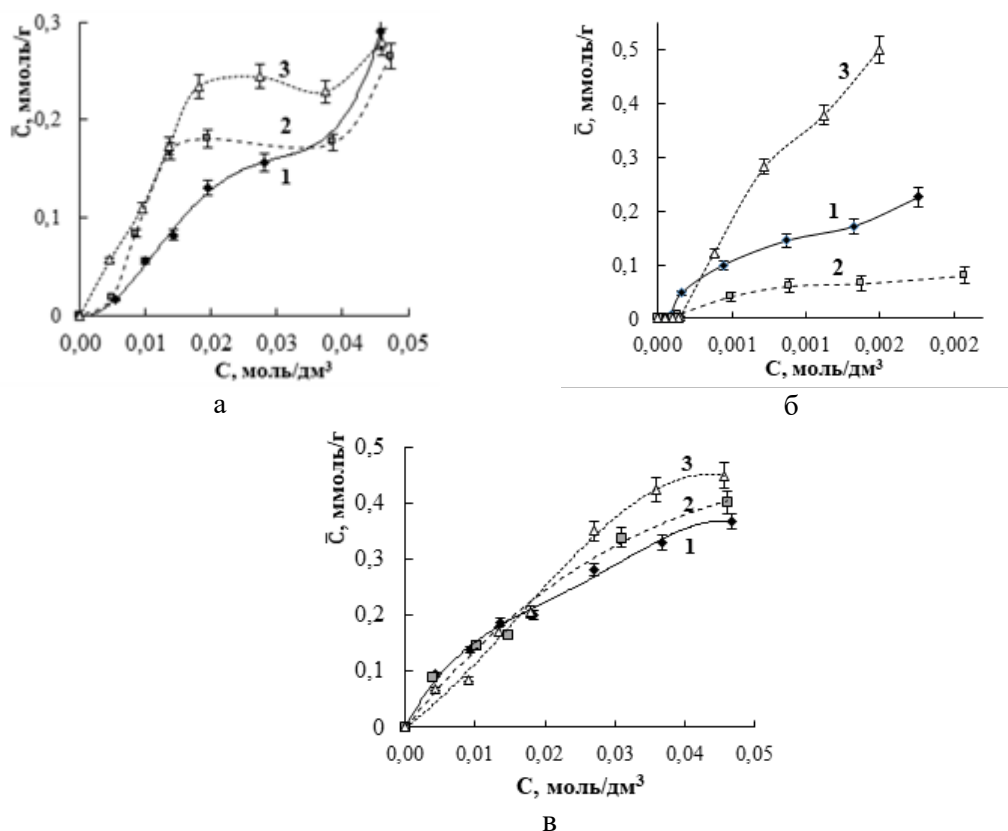


Рис. 1. Изотермы сорбции фенилаланина(а), тирозина(б), гистидина (в) на анионообменниках в непротонированной форме. 1 – АН-221, 2 – АН-251, 3 – АН-31

Fig. 1. Sorption isotherms of (a) phenylalanine, (b) tyrosine, and (c) histidine on unprotonated anion exchangers. 1 – AN-221, 2 – AN-251, and 3 – AN-31

фазе сорбента. Это характерно для фенилаланина и после критической концентрации в растворе, когда он находится в виде мицелл [7, 8], формирование которых конкурирует с процессом поглощения этой аминокислоты. Необходимо отметить, что величина сорбции гистидина на всех исследуемых сорбентах сопоставима при использовании как солевой, так и непротонированной формы.

Полученный набор данных свидетельствует о принципиальном отличии механизма закрепления аминокислот при сорбции на непротонированной форме по сравнению с С1-формой анионообменников. Ранее [9] показано, что необменное закрепление аминокислот в фазе анионообменников С1-формы протекает за счет ион-дипольных взаимодействий между противоположно заряженными функциональными группами (ионами) сорбата и

сорбента и водородных связей, формирующихся между их гидратными оболочками (рис. 3а). Однако на непротонированной форме сорбентов закрепление протекает преимущественно за счет переноса протона от аминогруппы аминокислоты к непротонированному азоту функциональной группы анионообменника, в результате чего последний приобретает положительный заряд, аминокислота при этом заряжается отрицательно и взаимодействует с функциональной группой ионообменника. (рис. 3б). На рисунке 3а, для примера, представлена схема возможного взаимодействия фенилаланина со вторичным атомом азота, выступающим в роли функциональных групп; для тирозина и атома азота иной степени замещенности рассматриваемые взаимодействия аналогичны (рис.3б).

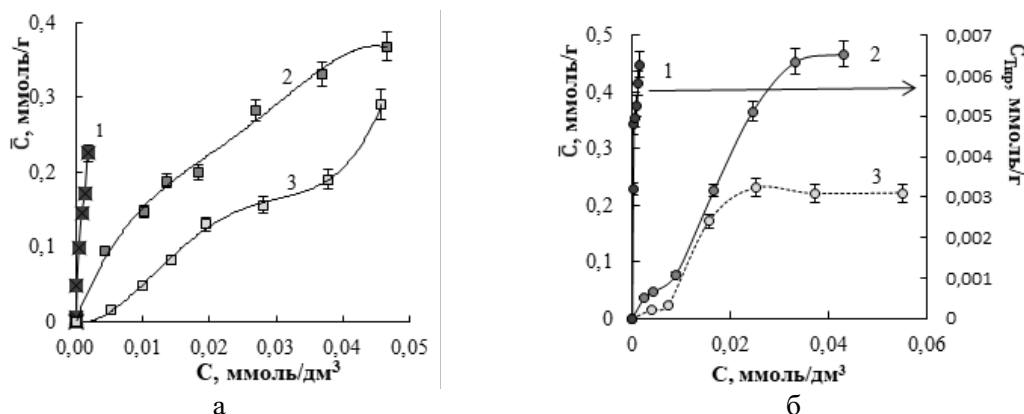


Рис. 2. Изотермы сорбции исследуемых аминокислот на анионообменнике АН-221 непротонированной (а) и солевой (б) формах:

1 – тирозин, 2 – гистидин, 3 – фенилаланин

Fig. 2. Sorption isotherms of the studied amino acids on the AN-221 anion exchanger in unprotonated (a) and salt (b) form. 1 – tyrosine, 2 – histidine, and 3 – phenylalanine

Перенос протона возможен, поскольку, согласно константам основности (табл. 1), аминогруппы аминокислот являются более слабыми основаниями, чем азот анионообменников. Таким образом происходит протонирование сорбента, а в качестве противоиона выступает анион аминокислоты.

Для гистидина, имеющего форму катиона в исследуемых условиях, перенос протона маловероятен, поскольку сила азота в гетероцикле бокового радикала больше, чем сила функциональных групп анионообменников, поэтому закрепление протекает за счет ион-дипольных взаимодействий и формирования водородных связей между гидратными оболочками участников (рис. 4).

Описанные механизмы объясняют все изложенные ранее эффекты при сорбции

аминокислот на непротонированной форме анионообменников. Основываясь на представленном механизме объясняется лучшая сорбция тирозина и фенилаланина. Указанные взаимодействия в сорбенте способствуют переходу тирозина в сорбент и стабилизации его внутреннего раствора. Для фенилаланина взаимодействия в ионообменнике преобладают над мицеллообразованием в растворе, характерном для данной аминокислоты [7, 8], что также способствует большей сорбции после ККМ. В целом, на сорбентах в непротонированной форме поглощение аминокислот увеличивается с ростом основности функциональных групп сорбента, что связано с более легким переходом протона от аминокислоты к функциональным группам анионообменника.

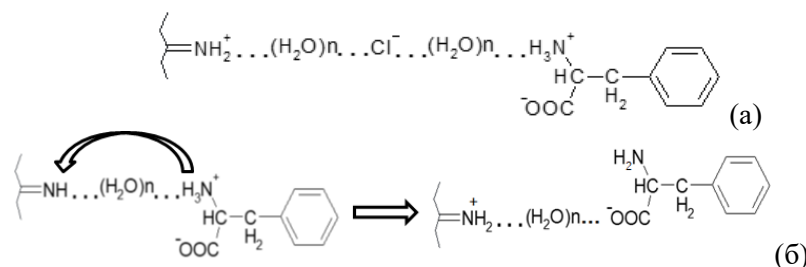


Рис. 3. Схемы закрепления фенилаланина (и тирозина) в фазе низкоосновного анионообменника в Cl<sup>-</sup> (а) и непротонированной (б) форме

Fig. 3. Schematics of the attachment of phenylalanine (and tyrosine) to the weak base anion exchanger phase in the Cl<sup>-</sup> (a) and unprotonated (b) form.

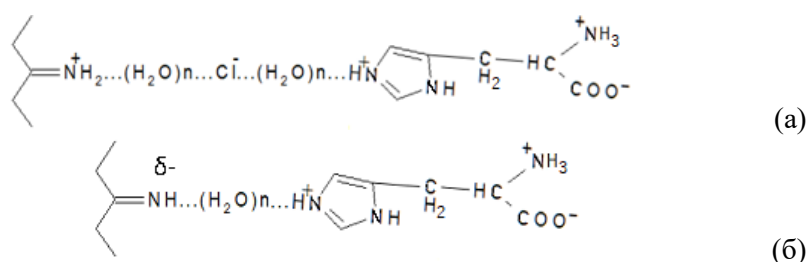


Рис. 4. Схемы закрепления гистидина в фазе низкоосновного анионообменника в  $\text{Cl}^-$  (а) и непротонированной (б) форме

Fig. 4. Schematics of the attachment of histidine to the weak base anion exchanger phase in the  $\text{Cl}^-$  (a) and unprotonated (b) form.

### Заключение

Таким образом, предложен механизм закрепления аминокислот, не имеющих в боковом радикале функциональных групп, способных к протолизу, в фазе непротонированных анионообменников, заключающийся в переносе протона от аминокислоты к атому азота анионообменника, его перезарядки и взаимодействия с образовавшимся анионом цвиттерлита. Поглощение аминокислот увеличивается с ростом основности функциональных групп сорбента, что обусловлено их способностью протонироваться за счет аминокислоты. В целом, для сорбентов в непротонированной форме, как и для солевой формы механизм поглощения одинаков для каждой аминокислоты, а количество поглощенного вещества определяется типом ионообменника.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников

1. Иониты. Каталог. Черкассы. НИИТЭХим. 1980. 36 с.
2. Cornelia Luca, Cristina Doina Vlad, Ion Bunia // *Revue Roumaine de Chimie*. 2009. Vol. 54(2). pp. 107-117.
3. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1, № 6. С. 957-967.

4. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Бадичка О.Н. // *Журн. физической химии*. 2007. Т. 81, № 11. С. 2067-2072.

5. Gorshkov V.I., Ivanov V.A. // *Solvent extraction and ion exchange*. 1999. Vol. 17. No 4. pp. 695-766. DOI:10.1080/07366299908934634.

6. Антропова Е.М., Трунаева Е.С., Каширцева Е.Р., Хохлова О.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19, № 6. С. 711-717.

7. Сеницын Н.И., Ёлкин В.А., Сеницына Р.В., Бецкий О.В. // *Бюллетень медицинских Интернет-конференций*. 2012. Т. 2, № 6. С. 367-374.

### References

1. Ionity. Katalog. Cherkassy. NIITEKHim. 1980. 36 p.
2. Cornelia Luca, Cristina Doina Vlad, Ion Bunia, *Revue Roumaine de Chimie*, 2009, Vol. 54(2), pp. 107-117.
3. Khohlova O.N., Raspopina N.G., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 6, pp. 957-967.
4. Khohlova O.N., Selemenov V.F., Badichka O.N., *Zhurn. fizicheskoy khimii*, 2007, Vol. 81, No 11, pp. 2067-2072.
5. Gorshkov V.I., Ivanov V.A., *Solvent extraction and ion exchange*, 1999, Vol. 17, No 4, pp. 695-766. DOI:10.1080/07366299908934634.
6. Antropova E.M., Trunaeva E.S., Kashirceva E.R., Khohlova O.N. et al., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2019, Vol. 19, No 6, pp. 711-717. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2233>



7. Sinicyn N.I., Yolkin V.A., Sinicyna R.V., Beckij O.V., *Byulleten' medicinskih Internet-konferencij*, 2012, Vol. 2, No 6, pp. 367-374.

8. Trunaeva E.S., Khohlova O.N., Khohlov V.Yu., *Zhurnal strukturnoj khimii*, 2015, Vol. 56, No 6, pp. 1111-1115.

9. Trunaeva E.S., Khohlova O.N., Khohlov V.Yu., *Zhurnal strukturnoj khimii*, 2017, Vol. 58, No 1, pp. 23-28.

### **Информации об авторах / Information about the authors**

**О.Н. Хохлова** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

**В.Ю. Хохлов** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

**С.А. Лисицына** – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**O.N. Khokhlova** – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [okxox@yandex.ru](mailto:okxox@yandex.ru)

**V.Yu. Khokhlov** – professor, department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [vladkh70@mail.ru](mailto:vladkh70@mail.ru)

**S.A. Lisitsyna** – student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [lisitsyna\\_2000@mail.ru](mailto:lisitsyna_2000@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 21.01.2022; одобрена после рецензирования 11.02.2022; принята к публикации 12.02.2022.*

*The article was submitted 21.01.2022; approved after reviewing 11.02.2022; accepted for publication 12.02.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9019

### Адсорбция метана на графеновом аэрогеле

Анастасия Евгеньевна Меметова<sup>1</sup>, Елена Анатольевна Нескоромная<sup>2</sup>,  
Андрей Дмитриевич Зеленин<sup>1</sup>, Александр Викторович Бабкин<sup>2</sup>,  
Нариман Рустемович Меметов<sup>1</sup>, Алена Владимировна Герасимова<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия, alyona\_gerasimova\_92@mail.ru✉

**Аннотация.** Статья посвящена изучению адсорбции метана на графеновом аэрогеле в широком интервале давлений при температурах выше критической. В работе синтезирован углеродный наноструктурный материал, представляющий собой аэрогель на основе восстановленного оксида графена с применением сверхкритических методов обработки гидрогеля в среде изопропилового спирта. Полученный адсорбент обладает хорошо развитой пористой структурой ( $S(\text{БЭТ})=657 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V(\text{ДФТ})=0.766 \text{ см}^3/\text{г}$ ), что создает хорошие перспективы его использования для адсорбции энергетически важных газов, в частности, метана. Благоприятным фактором для увеличения скорости адсорбции-десорбции в таких системах является большой объем мезопор с диаметрами  $\sim 5.0 \text{ нм}$ .

Изучена адсорбция метана на полученном графеновом аэрогеле при температурах 298.15, 303.15, 313.15 К и давлении до 100 бар. Максимальная величина адсорбции составила 7.31 ммоль/г при 100 бар и 298.15 К. Представлены результаты расчетов адсорбции метана на графеновом аэрогеле в области сверхкритических температур по теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина. Экспериментальные данные адсорбции метана на графеновом аэрогеле были проанализированы с использованием типовой модели адсорбции Дубинина-Радушкевича в интервале температур 298.15-313.13 К. Характеристическая энергия адсорбции исследуемого газа (метана) на графеновом аэрогеле находится в диапазоне 5.47-5.64 кДж/моль, что говорит о том, что процесс адсорбции метана на графеновом аэрогеле относится к физической адсорбции. На основе полученных данных рассчитаны зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции метана на графеновом аэрогеле от величины адсорбции при температурах 298.15-313.15 К. Теплота адсорбции составила 24 кДж/моль при всех температурах, а затем падала до  $\sim 9 \text{ кДж/моль}$  при  $\sim 6 \text{ ммоль/г}$  (298.15 К) и при  $\sim 4 \text{ ммоль/г}$  (303.15-313.15 К). Такой ход кривых теплоты адсорбции, вероятно, является следствием особенностей пористой структуры адсорбента – мультимодальностью структуры. С молекулярной точки зрения само падение теплоты адсорбции при высоких заполнениях, по-видимому, связано с нарастанием энергии отталкивания между молекулами в адсорбате на малых расстояниях.

**Ключевые слова:** адсорбция, метан, графеновый аэрогель, термодинамика, теплота адсорбции, пористая структура

**Благодарности:** работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

**Для цитирования:** Меметова А.Е., Нескоромная Е.А., Зеленин А.Д., Бабкин А.В., Меметов Н.Р., Герасимова А.В., Адсорбция метана на графеновом аэрогеле // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 1. С. 41-49. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9019>

Original article

## Methane adsorption on graphene aerogel

Anastasia E. Memetova<sup>1</sup>, Elena A. Neskromnaya<sup>2</sup>, Andrey D. Zelenin<sup>1</sup>,  
Alexander V. Babkin<sup>2</sup>, Nariman R. Memetov<sup>1</sup>, Alena V. Gerasimova<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russia, alyona\_gerasimova\_92@mail.ru✉

<sup>2</sup>Joint Stock Company State Research and Design Institute of Rare Metal Industry “Giredmet” (AO Giredmet), Moscow, Russia

**Abstract.** The article studies methane adsorption on graphene aerogel over a wide range of pressures at temperatures above the critical value. In this study, we synthesized a carbon nanostructured material, which was an aerogel based on reduced graphene oxide. It was produced by supercritical treatment of the hydrogel in an isopropyl alcohol medium. The obtained adsorbent had a well-developed porous structure (S(BET)=657 m<sup>2</sup>/g; V(DFT)=0.766 cm<sup>3</sup>/g). This means it has good potential to be used for the adsorption of gases that are good sources of energy, in particular, methane. A large volume of mesopores with diameters of ~5.0 nm is a favourable factor for increasing the adsorption-desorption rate in such systems.

We studied the adsorption of methane on the obtained graphene aerogel at temperatures of 298.15, 303.15, and 313.15 K and pressures up to 100 bar. The maximum adsorption value was 7.31 mmol/g at 100 bar and 298.15 K. This article presents the results of calculations of methane adsorption on graphene aerogel at supercritical temperatures based on the theory of micropore volume filling by M.M. Dubinin. Experimental data on methane adsorption on graphene aerogel were analysed using the standard Dubinin-Radushkevich adsorption model in the temperature range of 298.15-313.13 K. The characteristic energy of adsorption of the studied gas (methane) on the graphene aerogel was in the range of 5.47-5.64 kJ/mol. This means that the adsorption of methane on the graphene aerogel is a physical adsorption process. Based on the obtained data, we calculated how the differential molar heat of adsorption of methane on graphene aerogel depends on the adsorption value at temperatures in the range 298.15-313.15 K. The heat of adsorption was 24 kJ/mol at all temperatures and then dropped to 9 kJ/mol at 6 mmol/g (298.15 K) and at 4 mmol/g (303.15-313.15 K). Such shape of the adsorption heat curves was probably due to the peculiarities of the porous structure of the adsorbent, its multimodality. From the molecular point of view, the very decrease in the heat of adsorption at high filling level is apparently due to the increase in repulsion energy between molecules in the adsorbate at small distances.

**Keywords:** adsorption, methane, graphene aerogel, thermodynamics, heat of adsorption, porous structure

**For citation:** Memetova A.E., Neskromnaya E.A., Zelenin A.D., Babkin A.V., Memetov N.R., Gerasimova A.V. Methane adsorption on graphene aerogel. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 41-49. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9019>

### Введение

В последние десятилетия было проведено большое количество экспериментальных и теоретических исследований для разработки инновационных материалов для разделения, очистки или хранения газов, включая материалы на основе углерода [1, 2], цеолиты [3, 4], металлоорганические каркасы (MOF) [5] и так далее.

Среди всех вышеперечисленных материалов углеродный материал в качестве дешевых адсорбентов получил более широкое распространение из-за его хорошо развитой пористой структуры, высокой адсорбционной способности и превосходной термической стабильности [6, 7].

Природный газ является важным компонентом энергетической экономики, но для реализации его потенциала в транспортном секторе необходимо решить проблемы хранения природного газа на борту. Сжижение природного газа - энергоемкий и дорогостоящий криогенный процесс, и для достижения приемлемой плотности энергии путем сжатия природного газа требуется высокое давление, которое может быть опасным. Поэтому для хранения газа на борту подвижной техники требуются специальные дорогостоящие резервуары. Недорогие материалы на основе углерода, которые могут накапливать природный газ путем физической адсорбции, предлагают возмож-



ность увеличения емкости при более низких давлениях и, следовательно, снижают требования к оборудованию для хранения.

Понимание адсорбции метана имеет важное значение для процессов хранения и разделения природного газа. Физическая сорбция возникает, когда слабые физические взаимодействия между твердым адсорбентом и газом индуцируют образование локально уплотненного слоя адсорбата на твердой поверхности. Это взаимодействие сильно зависит от химического состава поверхности и структуры поверхности адсорбента [8-11]. Несмотря на то, что большинство существующих углеродных адсорбентов не соответствуют требованиям, предъявляемым к адсорбентам метана, тем не менее, важно исследовать адсорбцию метана на новом классе углеродных адсорбентов – аэрогелях. Их свойства поверхности и пор можно регулировать, что делает их привлекательными для широкого спектра применений, в том числе адсорбции. Кроме того, несмотря на то, что аэрогели могут использоваться в качестве адсорбентов метана, в литературе недостаточно исследований, посвященных адсорбции метана на этих материалах [12]. В связи с этим важной и актуальной задачей является исследование особенностей адсорбции метана на углеродном аэрогеле.

### **Экспериментальная часть**

Материал, использованный в качестве адсорбента, представляет собой аэрогель на основе восстановленного оксида графена. Для получения данного материала в качестве исходных компонентов применяли: оксид графена (ОГ), полученный в ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов); аскорбиновую кислоту ( $C_6H_8O_6$ ); изопропиловый спирт (изопропанол, пропанол-2); калий углекислый ( $K_2CO_3$ ); дистиллированную воду.

Синтез аэрогеля на основе восстановленного оксида графена производили в

несколько последовательных этапов: 1) водную дисперсию ОГ с массовой концентрацией 1% подвергали предварительной ультразвуковой обработке для снижения вязкости и разбивания агломератов; 2) для восстановления ОГ аскорбиновую кислоту предварительно растворяли в воде, после чего вносили в подготовленную водную дисперсию оксида графена; 3) полученную реакционную смесь выдерживали при температуре кипения ( $100^\circ C$ ) в течение 2 часов на водяной бане; 4) полученный материал охлаждали, фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН фильтрата; 5) синтезированный гидрогель переводили в алкоголь путем замещения воды с использованием изопропилового спирта и углекислого калия; 6) полученный алкоголь погружали в автоклав высокого давления, заливали заданным объемом изопропилового спирта, герметизировали и нагревали до  $240^\circ C$ . Выдерживали материал при данной температуре и давлении 4.76 МПа в течение 6 часов.

Удельную поверхность и пористую структуру полученных графеновых аэрогелей исследовали с помощью изотерм сорбции-десорбции азота при 77 К на автоматическом приборе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Распределение пор по размерам (PSD) рассчитывалось с помощью теории функционала плотности (DFT).

Данные по адсорбции метана на данном адсорбенте получены для температур в интервале от 298.15 до 313.15 К и давлений до 100 бар. Перед любым экспериментом по адсорбции образцы дегазировали при  $350^\circ C$  в течение 2 ч. Измерения сорбции метана под высоким давлением выполнялись анализатором адсорбции газа высокого давления и температуры iSorbHP производства Anton Paar GmbH с использованием метана высокой чистоты (99.999%).

### Теоретическая часть

Экспериментальные данные изотерм адсорбции были обработаны с помощью модели Дубинина-Радушкевича. Достоверность данной модели оценивалась по коэффициенту регрессии  $R^2$ , который варьируется от 0 до 1, и по нормированному стандартному отклонению  $\Delta a$  (%), определяемому как:

$$\Delta a = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(a_{\text{exp}} - a_{\text{mod}}) / a_{\text{exp}}]^2}{N - 1}} \quad (1)$$

где  $a_{\text{exp}}$  и  $a_{\text{mod}}$  – величины адсорбции газа, полученные из экспериментов и теоретических моделей соответственно, а  $N$  – количество точек данных изотермы адсорбции.

В общем виде термическое уравнение адсорбции ТОЗМ имеет вид [13]:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] \quad (2)$$

где  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции (Дж/моль);  $a_0$  – предельная величина адсорбции при температуре  $N$ ;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции исследуемого газа;  $n$  – целочисленная константа для адсорбционной системы.

Константа  $n$ , как отмечается в [13], зависит от типа адсорбента. Для углеродных микропористых адсорбентов  $n=2$  (уравнение Дубинина-Радушкевича).

Предельные значения адсорбционной способности в микропорах  $a_0$  для температур более высоких чем нормальные температуры кипения, плотности адсорбатов  $p^*$  и отвечающие им мольные объемы  $v^*$  вычисляются по уравнению [14]:

$$\lg p^* = \lg p_{\text{кн}} - 0.434a(T - T_{\text{кн}}) \quad (3)$$

где  $p_{\text{кн}}$  – плотность нормальной жидкости при температуре кипения ( $T_{\text{кн}}$ );  $T$  – температура.

Тогда для области  $T > T_{\text{кн}}$  получаем:

$$W_0 = \frac{a_0}{p_0} = a_0 v^* \quad (4)$$

На основании изложенного предельный объем адсорбционного пространства (удельный объем микропор)  $W_0$  часто принимается в качестве одного из параметров термического уравнения адсорбции взамен  $a_0$ :

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] = \frac{W_0}{v^*} \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] \quad (5)$$

Подставляя в данное уравнение адсорбции дифференциальную мольную работу ( $A = RT \ln p_s / p$ ) получим термическое уравнение адсорбции, известное в литературе как уравнение Дубинина-Радушкевича:

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp\left[-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p_s / p)^2\right] \quad (6)$$

При расчете адсорбционных равновесий газов и паров на микропористых углеродных адсорбентах используют уравнение Дубинина-Радушкевича, в котором характеристическая энергия адсорбции  $E$  конкретного газа определяется через коэффициент аффинности  $\beta = E / E_0$ . Для расчета коэффициента аффинности обычно используют отношение паров исследуемого газа  $\Pi$  и стандартного пара  $\Pi_0$  [13], т. е.  $\beta = \Pi / \Pi_0$ . В ТОЗМ на основе рентгеновских исследований микропористых углеродных адсорбентов принята связь между эффективной шириной микропор  $x_0$  и стандартной характеристической энергией  $E_0$  в виде  $x_0 = 12 / E_0$  [15]. Параметр  $B$  отражает преобладающий размер микропор. Чем меньше микропоры в адсорбенте, тем меньше значение  $B$  и тем круче поднимаются изотермы адсорбции газов на данном адсорбенте. Параметр  $B$  непосредственно связан с характеристической энергией адсорбции  $E$ :

$$B = \left(\frac{2.303R}{E}\right)^2 \quad (7)$$

Отсюда

$$E = \left(\frac{2.303R}{\sqrt{B}}\right) \quad (8)$$

Для определения параметров  $B$  и  $W_0$  по экспериментальной изотерме адсорбции, применяется его линейная форма:

$$\lg a = C - D(\lg p_s / p)^2 \quad (9)$$

$C$  и  $D$  – коэффициенты, рассчитываются следующим образом:

$$C = \lg \frac{W_0}{v^*} \quad (10)$$

$$D = 0.434B \frac{T^2}{\beta^2} \quad (11)$$

Определив по пересечению и наклону линейной формы графика численные значения  $C$  и  $D$ , вычисляем  $B$  и  $W_0$ .

Адсорбция всегда сопровождается выделением тепла. Теплота адсорбции определяется как  $q = -\Delta H$  и, следовательно, является положительной величиной. Многие определения теплоты адсорбции можно найти в литературе [16], и среди них дифференциальная молярная теплота адсорбции ( $q$ ), которая является ключевой термодинамической переменной для процессов адсорбции. Дифференциальная теплота адсорбции характеризует тепловой эффект в интервале изменения степени заполнения адсорбционного пространства и рассчитывается на основе

данных изотерм с использованием следующего уравнения [13]:

$$q = \lambda + E[(\ln a_0 / a)^{1/n} + (\alpha T / n)(\ln a_0 / a)^{(1/n)-1}] \quad (12)$$

где  $a_0$  – предельная величина адсорбции при температуре  $T$ ;  $\alpha$  – термический коэффициент предельной адсорбции;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции исследуемого газа (метана);  $\lambda$  – теплота конденсации адсорбтива (метана);  $n$  – целочисленная константа для адсорбционной системы;  $a$  – количество адсорбированного вещества (метана);  $T$  – температура.

### Обсуждение результатов

Характеристики поверхности и пористости аэрогелей. Текстуальные свойства разработанного материала были оценены с помощью измерений сорбции азота при 77 К. Полученные данные представлены в таблице 1.

Образец синтезированного графенового аэрогеля, использованный в данном исследовании, не является чисто микропористым адсорбентом (необходимого для адсорбции газов), но он имеет широкий диапазон размеров пор, сочетающий развитую микропористость с элементами мезопор. Анализ распределения пор по

Таблица 1. Структурные свойства графенового аэрогеля  
 Table 1. Structural properties of graphene aerogel

Параметры	Значение
Удельная поверхность по азоту, рассчитанная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера, $S_{БЭТ}$ [м <sup>2</sup> /г]	657
Удельная поверхность по азоту, рассчитанная с помощью теории функционала плотности, $S_{DFT}$ [м <sup>2</sup> /г]	608
Удельный объем пор, рассчитанный с помощью теории функционала плотности, $V_{DFT}$ [см <sup>3</sup> /г]	0.766
Удельный объем микропор, рассчитанный с помощью ТОЗМ, $W_0$ [см <sup>3</sup> /г]	0.149
Эффективная ширина пор по Дубинину, $x_0$ , [нм]	0.75
Удельный объем микропор, $V_{микро}$ [см <sup>3</sup> /г]	0.142
Удельный объем пор мезопор, $V_{мезо}$ [см <sup>3</sup> /г]	0.624
Удельный объем пор первой моды, $V_{01}$ [см <sup>3</sup> /г]	0.142
Удельный объем пор второй моды, $V_{02}$ [см <sup>3</sup> /г]	0.040
Удельный объем пор третьей моды, $V_{03}$ , [см <sup>3</sup> /г]	0.586
Диаметр (ширина) пор первой моды, $D_{01}$ , [нм]	0.8
Диаметр (ширина) пор второй моды, $D_{02}$ , [нм]	4.5
Диаметр (ширина) пор третьей моды, $D_{03}$ , [нм]	6.5
Насыпная плотность, $d$ [г/см <sup>3</sup> ]	0.029

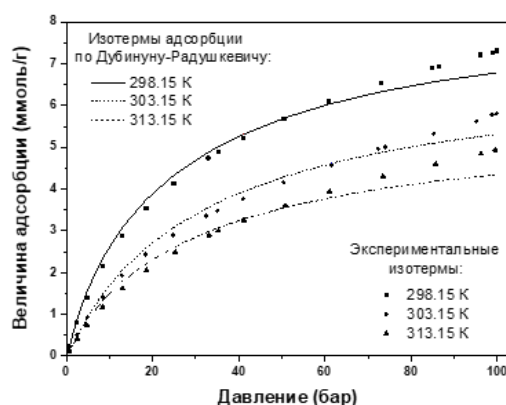


Рис 1. Изотермы адсорбции метана на графеновом аэрогеле при различных температурах, адаптированные по модели Дубинина-Радушкевича

Fig. 1. Isotherms of methane adsorption on graphene aerogel at different temperatures adapted from the Dubinin-Radushkevich model

размерам, рассчитанный с помощью теории функционала плотности (DFT), показал, что материал, имеет мультимодальное распределение пор по размеру, в частности преобладающий пик в центре около 0.8 нм, узкое распределение мезопор с максимумами около 4.5 нм и 6.5 нм (табл. 1). Кроме того, следует отметить, что значение удельного объема микропор, рассчитанное с помощью ТОЗМ соответствует значению рассчитанному с помощью теории функционала плотности и составляет  $0.14 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Изотермы адсорбции при разной температуре. Сорбционная емкость адсорбента является ключевым показателем, определяющим фактическую возможность использования данного материала в практических целях. На рис. 1 показано изменение адсорбционной способности в зависимости от равновесного давления. Было замечено, что все изотермы адсорбции метана при разных температурах показывают тип I [17], и степень адсорбции увеличивается с увеличением равновесного давления. Напротив, как и ожидалось, повышение температуры приводит к уменьшению количества адсорбированного метана, что соответствует экзотермическому процессу адсорбции. Маркерные точки на рис. 1 показывают экспериментальные данные, в то время как линии

используются для отображения результатов моделей изотермы, используемых в настоящем исследовании.

Как видно из рис. 1 адсорбция метана во всем интервале измеренных давлений растет вплоть до давлений 100 бар и достигает  $7.31 \text{ ммоль/г}$  при температуре 298 К. При всех исследованных давлениях адсорбция растет с понижением температуры.

Экспериментальные данные были обработаны с помощью модели Дубинина-Радушкевича (рис. 1). Коэффициент корреляции ( $R^2$ ) и нормированное стандартное отклонение  $\Delta a(\%)$  этих изотерм были рассчитаны и приведены в табл. 2.

Экспериментально полученные значения адсорбционной емкости для всех рассмотренных температур превышают предельные значения адсорбционной способности в микропорах  $a_0$ , рассчитанные с помощью ТОЗМ в среднем около 20%, что является косвенным доказательством того, что метан адсорбируется в порах более 2 нм при соответствующем давлении.

Сообщалось, что энергетические значения ниже  $8 \text{ кДж/моль}$  означают, что процесс адсорбции можно рассматривать как физическую сорбцию [18]. Из таблицы 2 видно, что полученные значения для  $E$  оказались в диапазоне  $5.47\text{-}5.64 \text{ кДж/моль}$  и можно сказать, что процесс

Таблица 2. Коэффициенты изотермы адсорбции для модели Дубинина-Радушкевича  
 Table 2. Adsorption isotherm coefficients for the Dubinin-Radushkevich model

Температура, К	Константы Дубинина-Радушкевича					
	$a_{экп}$ , ммоль/г	$a_{мод}$ , ммоль/г	$a_0$ , ммоль/г	$E$ , кДж/моль	$R^2$	$\Delta a$ (%)
298.15	7.31	6.78	6.13	5.47	0.99	6.73
303.15	5.81	5.31	4.26	5.61	0.99	5.94
313.15	4.93	4.34	3.93	5.64	0.99	9.97

адсорбции представляет собой физическую адсорбцию.

Анализ дифференциальной теплоты адсорбции. Зависимость дифференциальных мольных теплот адсорбции метана от величины адсорбции на графеновом аэрогеле при температурах 298.15, 303.15, 313.15 К представлена на рис. 2.

Как следует из рис. 2, в области начальных заполнений микропор до ~0.5 ммоль/г теплота адсорбции при всех рассматриваемых температурах быстро падает с 24 до 19 кДж/моль что, вероятно, определяется адсорбцией молекул метана на наиболее энергетически выгодных адсорбционных центрах по механизму частично локализованной адсорбции. Затем, с ростом адсорбции до ~6 ммоль/г (при 298.15 К) наблюдается плавное падение теплоты до ~9 кДж/моль для всех исследуемых температур, связанное с дальнейшим заполнением микропор адсорбента.

Такой ход кривых теплоты адсорбции, вероятно, является следствием особенностей пористой структуры адсорбента – мультимодальностью структуры. С молекулярной точки зрения само падение теплоты адсорбции при высоких заполнениях, по-видимому, связано с нарастанием энергии отталкивания между молекулами в адсорбате на малых расстояниях.

Кроме того, следует отметить, что все значения  $q$  для графенового аэрогеля ниже 8 кДж/моль, что доказывает, что процесс адсорбции метана на графеновом аэрогле является физадсорбционным.

### Заключение

На углеродном адсорбенте на основе графенового аэрогеля с мультимодальным распределением пор исследована адсорбция метана при давлениях до 100 бар и температурах 298.15, 303.15, 313.15 К. Максимальная величина адсорбции метана достигает 7.31 ммоль/г при 298.15 К и 100 бар.

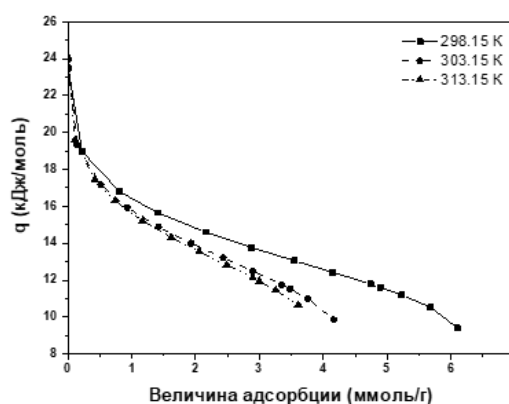


Рис. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на графеновом аэрогеле

Fig. 2. Dependence of the differential heat of methane adsorption on the graphene aerogel

Экспериментальные данные адсорбции метана на графеновом аэрогеле были проанализированы с использованием типовой модели адсорбции Дубинина-Радушкевича в интервале температур 298.15-313.13 К. Рассчитанные энергетические значения оказались в диапазоне 5.47-5.64 кДж/моль, что говорит о том, что процесс адсорбции метана на графеновом аэрогеле относится к физической адсорбции.

Рассчитана дифференциальная мольная теплота адсорбции метана на графеновом аэрогеле. В начальной области заполнения микропор дифференциальная мольная теплота адсорбции метана на графеновом аэрогеле составляет 24 кДж/моль и при всех температурах практически постоянна. Теплота адсорбции затем падает до ~9 кДж/моль при ~6 ммоль/г (298.15 К) и при адсорбции ~4 ммоль/г (303.15-313.15 К). Падение теплоты адсорбции при высоких заполнениях, по-видимому, связано с нарастанием энергии отталкивания между молекулами в адсорбате на малых расстояниях.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников/ References

1. Liu C.M., Dang Y.Y., Zhou Y.P., Liu J. et al., *Adsorption*, 2012, Vol. 18, pp. 321-325. DOI: 10.1007/s10450-012-9403-5.
2. Gomes V.G., Hassan M.M., *Sep. Purif. Technol.*, 2001, Vol. 24, pp. 189-196. DOI: 10.1016/S1383-5866(00)00228-8.
3. Cavenati S., Grande C.A., Rodrigues A.E., *J. Chem. Eng. Data*, 2004, Vol. 49, pp. 1095-1101. DOI: 10.1021/je0498917.
4. Mofarahi M., Gholipour F., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, Vol. 200, pp. 1-10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.08.022.

5. Ursueguía D., Díaz E., Ordóñez S., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020, Vol. 298, pp. 110048. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110048.
6. Li S., Han K., Li J., Li M. et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, Vol. 243, pp. 291-300. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.052.
7. Dong F., Lou H., Kodama A., Goto M. et al., *Sep. Purif. Technol.*, 1999, Vol. 16, pp. 159-166. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00122-1).
8. Xia Y., Walker G.S., Grant D.M., Mokaya R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, Vol. 131, pp. 16493-16499. DOI: 10.1021/ja9054838.
9. Goj A., Sholl D.S., Akten E.D., Kohen D., *J. Phys. Chem. B*, 2002, Vol. 106, pp. 8367-8375. DOI: 10.1021/jp025895b.
10. Coasne B., Pellenq R.J.M., *J. Chem. Phys.*, 2004, Vol. 120, pp. 2913-2922. DOI: 10.1063/1.1632897
11. Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Quinn D.F., *Carbon*, 2002, Vol. 40, pp. 989-1002. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00235-4.
12. Anas M., Unsal S., Erkey C., *J. Supercrit Fluids.*, 2018, Vol. 141, pp. 166-172. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.11.032.
13. Dubinin M.M., *Adsorbtsiya i poristost'*, M., VAKHZ, 1972, 126 p.
14. Keltsev N.V., *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki. 2nd edition, revised and enlarged*, M., Nauka Publ., 1984, 592 p.
15. Dubinin M.M., *Adsorbtsiya v mikro-porakh. Pod red. Dubinina M.M., Serpinskogo V.V.*, M., Nauka Publ., 1983, 186 p.
16. Iruretagoyena Ferrer D. *Supported Layered Double Hydroxides as CO2 Adsorbents for Sorption-enhanced H2 Production*. Springer Theses, 2014, 209 p. DOI: 10.1007/978-3-319-41276-4\_1.
17. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al., *Pure Appl Chem.*, 1985, Vol. 57, pp. 603-619. DOI: 10.1351/pac198557040603.
18. Erdogan F.O., *Journal of Textiles and Engineer*, 2017, Vol. 24, pp. 181-187. doi:10.7216/1300759920172410706.



### **Информации об авторах / Information about the authors**

**А.Е. Меметова** – к.т.н., доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

**Е.А. Нескоромная** – к.т.н., «Гиредмет», «Росатом», Москва

**А.Д. Зеленин** – ведущий инженер, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

**А.В. Бабкин** – к.т.н., ведущий научный сотрудник, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, «Гиредмет», Москва

**Н.Р. Меметов** – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Инжиниринг нанотехнологий», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

**А.В. Герасимова** – ассистент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

**A.E. Memetova** – Ph.D., associate professor, Tambov State Technical University, Tambov, E-mail: [anastasia.90k@mail.ru](mailto:anastasia.90k@mail.ru)

**E.A. Neskoromnaya** – Ph.D., Giredmet; Rosatom, Moscow, E-mail: [nenok.n1992@mail.ru](mailto:nenok.n1992@mail.ru)

**A.D. Zelenin** – leading engineer, Tambov State Technical University, Tambov, E-mail: [zeleandrey@yandex.ru](mailto:zeleandrey@yandex.ru)

**A.V. Babkin** – Ph.D., leading researcher, Tambov State Technical University, Tambov, Giredmet, Moscow, E-mail: [a.v.babkin93@yandex.ru](mailto:a.v.babkin93@yandex.ru)

**N.R. Memetov** – Ph.D., associate professor, Tambov State Technical University, Tambov, E-mail: [memetov.nr92@mail.tstu.ru](mailto:memetov.nr92@mail.tstu.ru)

**A.V. Gerasimova** – assistant of the Department "Technique and technology for the production of nanoproducts", Tambov State Technical University, Tambov, E-mail: [alyona\\_gerasimova\\_92@mail.ru](mailto:alyona_gerasimova_92@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 27.10.2021; одобрена после рецензирования 11.01.2022; принята к публикации 12.01.2022.*

*The article was submitted 27.10.2021; approved after reviewing 11.01.2021; accepted for publication 12.01.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9020

### Сравнение сорбции 4-гидроксибензальдегида активированными углями различных марок в статических условиях

Елена Сергеевна Свиридова<sup>1</sup>, Ираида Владимировна Воронюк<sup>1</sup>✉,  
Татьяна Викторовна Елисеева<sup>1</sup>, Владимир Федорович Селеменев<sup>1</sup>,  
Виктор Михайлович Мухин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, chem.vrn@mail.ru✉

<sup>2</sup>Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь

**Аннотация.** Применение активированных углей для извлечения веществ органической природы находят все большее распространение в различных областях промышленности. В настоящем исследовании проведено сравнение равновесных характеристик сорбции п-гидроксибензальдегида из водных растворов углями различных марок: отечественными АГ-3И, ВСК-400 (НПО «Неорганика», Россия) и зарубежным GAC 1240W (Norit, Нидерланды). В работе получены изотермы сорбции альдегида в диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> при температуре 298К в статических условиях. Отмечена высокая сорбционная способность изученных образцов сорбентов по отношению к гидроксibenзальдегиду. В случае сорбции на угле Norit GAC 1240W наблюдается формирование монослоя сорбата на поверхности, в области высоких концентраций наблюдается дополнительное поглощение за счет возникновения сорбат-сорбатных взаимодействий. Использование АГ-3И и ВСК-400 также сопряжено с проявлением нескольких механизмов (сорбат-сорбент и сорбат-сорбат), которые реализуются параллельно. Данные о полимолекулярной сорбции подтверждаются сравнением емкостных характеристик углей по гидроксibenзальдегиду, по молекулярному иоду и метиленовому голубому.

Для описания изотерм сорбции использован формальный подход, основанный на применении линеаризованных уравнений сорбции известных теорий: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Отмечено, что наибольший коэффициент корреляции линейной зависимости отмечается для Norit GAC 1240W в координатах уравнения типа Ленгмюра, для АГ-3И и ВСК-400 – для уравнения сорбции типа Фрейндлиха.

Величины коэффициента распределения альдегида в системе раствор – активированный уголь указывает на его монотонное снижение с ростом концентрации сорбтива, что связано, прежде всего, со стericкими затруднениями при его диффузии в поры угля

**Ключевые слова:** гидроксibenзальдегид, активированный уголь, изотермы сорбции

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022

годы, проект № FZGU-2020-0044». Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

**Для цитирования:** Свиридова Е.С., Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Мухин В.М. Сравнение сорбции 4-гидроксибензальдегида активированными углями различных марок в статических условиях // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 1. С. 50-57.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9020>





Original article

## Comparison of the sorption of 4-hydroxybenzaldehyde by activated carbon of different grades under static conditions

Elena S. Sviridova<sup>1</sup>, Iraida V. Voronyuk<sup>1</sup>✉, Tatiana V. Eliseeva<sup>1</sup>,  
Vladimir F. Selemenev<sup>1</sup>, Viktor M. Mukhin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russia, chem.vrn@mail.ru✉

<sup>2</sup>Elektrostal Scientific and Production Association "Inorganic", Elektrostal, Russia

**Abstract.** industries. In this study, we compared the equilibrium characteristics of sorption of 4-hydroxybenzaldehyde from aqueous solutions by carbon of various grades: Russian AG-3I, VSK-400 (NPO Neorganica, Russia) and foreign GAC 1240W (Norit, the Netherlands). In this study, we obtained isotherms of aldehyde sorption in the concentration range of  $5 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> at a temperature of 298K under static conditions. We noted the high sorption capacity of the studied sorbent samples in relation to hydroxybenzaldehyde. In the case of sorption on Norit GAC 1240W carbon, we observed the formation of a sorbate monolayer on the surface. In areas of high concentrations additional sorption occurred due to the occurrence of sorbate-sorbate interactions. The use of AG-3I and VSK-400 grades also involved the manifestation of several mechanisms (sorbate-sorbent and sorbate-sorbate), which take place simultaneously. Data on polymolecular sorption were confirmed by comparing the capacity characteristics of the carbons by hydroxybenzaldehyde, by molecular iodine, and by methylene blue.

Sorption isotherms were described by a formal approach based on the use of linearised sorption equations of well-known theories: Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich. The highest correlation coefficient of linear dependence for Norit GAC 1240W was noted in the coordinates of the Langmuir-type equation. In the case of AG-3I and VSK-400, the highest value was registered with Freundlich-type sorption equation.

The values of the distribution coefficient of aldehyde in the solution-activated carbon system indicate its monotonous decrease with an increase in the concentration of the sorbate. This is primarily due to steric hindrance during its diffusion into the pores of the carbon.

**Keywords:** hydroxybenzaldehyde, activated carbon, sorption isotherms

**For citation:** Sviridova E.S., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., Mukhin V.M. Comparison of the sorption of 4-hydroxybenzaldehyde by activated carbon of different grades under static conditions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 50-57. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9020>

### Введение

Активированные угли (АУ) как сорбенты органических соединений являются объектом исследования в большом числе отечественных и зарубежных публикаций [1-9]. Высокий интерес к таким сорбционным материалам связан с их неоспоримыми достоинствами, к которым можно отнести универсальность и экологичность. Активированные угли ввиду больших значений удельной площади поверхности способны проявлять высокую сорбционную способность к целому ряду веществ, например, ароматическим альдегидам [1], фенолам [2], лактонам [3] и другим органическим соединениям [4-9].

Одним из практических приложений таких неорганических сорбентов может быть их использование для поглощения замещенных бензальдегидов, в том числе гидроксibenзальдегидов. В работах [10-11] проводилось исследование возможности применения активированного угля Norit GAC 1240W для извлечения 4-гидроксibenзальдегида и ванилина. Целью настоящей работы было установление равновесных характеристик сорбции 4-гидроксibenзальдегида из водных растворов с применением в качестве сорбентов не только угля зарубежной марки, но и образцов отечественного производителя.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики углей [15-16]  
 Table 1. The main physical-chemical properties of activated carbons [15-16]

Характеристики	Сорбенты		
	АГ-3И	ВСК-400	Norit GAC 1240W
Производитель	НПО «Неорганика» (Россия)	НПО «Неорганика» (Россия)	Norit process technology B.F. (Нидерланды)
Основа	Каменный уголь	Кокосовая	Каменный уголь
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	523	520	470
Содержание золы, %	12-15	2.4	12

### Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве сорбентов исследованы АУ отечественных и зарубежных производителей, их основные характеристики представлены в таблице 1. В качестве сорбата выбран п-гидроксибензальдегид (ПГБА) (Sigma-Aldrich). Исследования проводили в статических условиях при соотношении масс сорбента и раствора 1:400 в диапазоне концентраций альдегида  $5 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> при температуре 298К, скорость перемешивания 250 об/мин. Количество поглощенного сорбтива определяли по разнице концентрации исходного и равновесного растворов. Концентрацию ПГБА в растворе определяли спектрофотометрически при  $\lambda=281$  нм на приборе спектрофотометр «СФ-2000».

Оценку сорбции молекулярного иода и метиленового голубого проводили по

стандартным методикам [12-14], однако не осуществляли предварительное растирание образцов и их обработку раствором соляной кислоты. Поверхность сорбентов оценивали путем анализа микрофотографий поверхности, полученных с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380LV JEOL при увеличении в 800 раз.

### Обсуждение результатов

Равновесные характеристики сорбции ПГБА активированными углями оценивали на основе анализа изотерм сорбции, представленных на рисунке 1.

Отмечено, что каждый образец характеризуется индивидуальной формой полученных зависимостей. Изотерма сорбции ПГБА сорбентом АГ-3И практически линейна, в то время как на ВСК-400 и Norit GAC 1240W виден сложный харак-

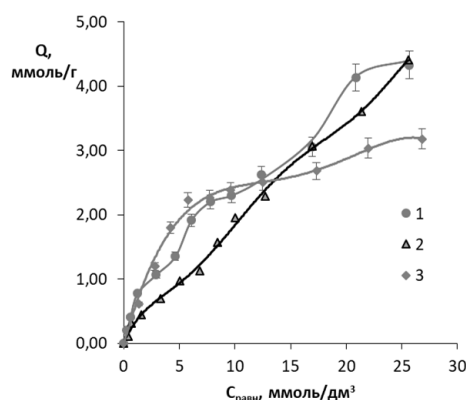


Рис. 1. Изотермы сорбции п-гидроксибензальдегида различными активированными углями (298 К): 1 – ВСК-400, 2 – АГ-3И, 3 – Norit GAC 1240W  
 Fig. 1. p-hydroxybenzaldehyde sorption isotherm by various activated carbons (298 K): 1 – VSK-400, 2 – AG-3I, 3 – Norit GAC 1240W

Таблица 2. Адсорбционная способность активированных углей по иоду и метиленовому голубому

Table 2. Adsorption capacity of activated carbons to iodine and methylene blue

Марка угля	Емкость по молекулярному иоду, ммоль-экв/г	Емкость по метиленовому голубому, ммоль/г
ВСК-400	2.02	0.11
АГ-3И	2.14	0.20
Norit GAC 1240W	2.16	0.25

тер. Отмечено, что при содержании гидроксibenзальдегида до  $1.2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> АГ-3И обладает меньшей сорбционной способностью, в то время как остальные образцы углей имеют выпуклую форму зависимости емкости от равновесной концентрации. В то же время отечественные образцы, по сравнению с импортным, в области высоких концентрации п-гидроксibenзальдегида показывают большие значения адсорбционной емкости (4.4 ммоль/г).

При рассмотрении механизма поглощения органических соединений неионными неорганическими сорбентами, наиболее вероятным механизмом является адсорбционный, возникающий за счет слабых межмолекулярных сил взаимодействия поверхности угля с молекулами сорбтива. Поглощение молекул может осуществляться на поверхности макро-, мезо- и микропор сорбента.

Для предварительной оценки сорбционной способности активированных углей производители приводят значения адсорбции соединений малого размера (иодное число) и крупных органических молекул (метиленового голубого). При

этом считается, что при поглощении молекул иода сорбция может осуществляться в порах любого размера, в то время как сорбция красителей указывает на способность поверхности углей удерживать сорбат преимущественно в макропорах сорбента [13]. Таким образом, можно дать предварительную оценку общего содержания пор в угле. Однако производители рассчитывают данные характеристики для предварительно растертых образцов. В настоящей работе проведен анализ сорбционной способности углей относительно молекулярного иода ( $C_0=0.1$  моль-экв/дм<sup>3</sup>) и метиленового голубого (МГ) ( $C_0=5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) без механического растирания с целью сопоставления полученных емкостей с емкостями по ПГБА. В таблице 2 приведены полученные значения.

Отмечено, что сорбционная способность по I<sub>2</sub> у всех сорбентов сопоставима, в то время как при сорбции метиленового синего большее количество способен поглощать Norit GAC 1240W. Данный факт, возможно, связан с разным процентным отношением содержания макро-, мезо- и микропор в исследуемых углях.

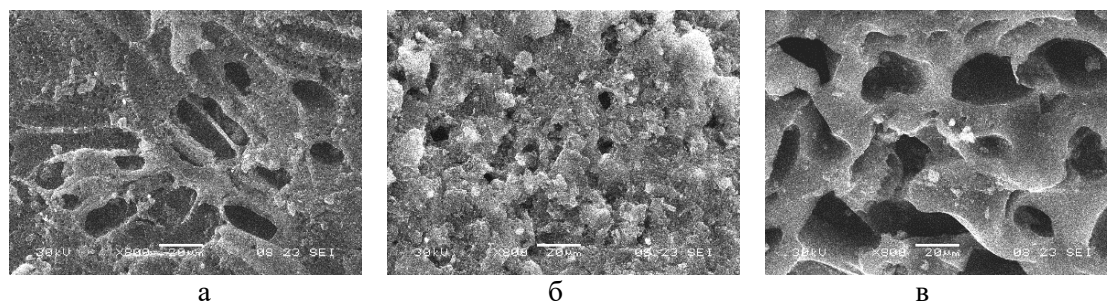
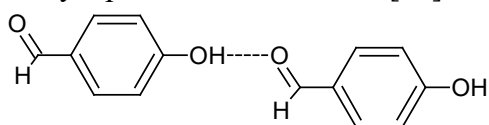


Рис. 2. Микрофотографии поверхности активированных углей: а – ВСК-400, б – АГ-3И, в – Norit GAC 1240W

Fig. 2. Microphotography of surface of various activated carbons: а – VSK-400, б – AG-3I, в – Norit GAC 1240W

Предположение подтверждается при рассмотрении поверхности углей (рис. 2). Исходя из анализа микрофотографий поверхности исследуемых сорбентов, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, отмечается, что у Norit GAC 1240 поверхность более развита и характеризуется равномерным распределением макропор. Для ВСК-400 также отмечается присутствие пор как большого, так малого диаметра, причем они расположены хаотично. В АГ-3И поры равноценны по размеру и отмечается высоко развитая поверхность данного сорбента.

Как видно на рис. 1, в случае сорбции ПГБА на угле марки Norit на начальном участке идет активное заполнение монослоя за счет сорбции в макропорах сорбента, после чего отмечается рост емкости, очевидно, за счет формирования полимолекулярного слоя по схеме [17]:



Формирование полимолекулярных слоев подтверждается максимальными значениями емкостей исследуемых сорбентов по ПГБА, значительно превышающих емкости по иоду, где поглощение подразумевается только за счет формирования монослоя (табл. 2).

Ввиду более низких емкостей ВСК-400 и АГ-3И по МГ можно предположить, что заполнение пор молекулами пара-гидроксибензальдегида и формирование полимолекулярного слоя идет параллельно. Это подтверждается данными по формальной оценке механизма сорбции ПГБА путем линеаризации полученных экспериментальных кривых в координатах уравнений сорбции различного типа: Ленгмюра(1), Фрейндлиха(2), Темкина (3) и Дубинина-Радушкевича (4) [18]:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{max}}} C_{\text{равн}} + \frac{1}{b \cdot Q_{\text{max}}} \quad (1)$$

$$\ln Q = \ln \beta_{\phi} + \frac{1}{n} \ln C_{\text{равн}}, \quad (2)$$

$$F = \frac{1}{\alpha} \ln b + \frac{1}{\alpha} \ln C_{\text{равн}}, \quad (3)$$

$$\ln Q = \ln Q_{\text{max}} - k \cdot \varepsilon^2 \quad (4)$$

где  $Q$  – величина сорбции при равновесной концентрации  $C_{\text{равн}}$ , ммоль/г;  $Q_{\text{max}}$  – величина предельной сорбции, соответствующая заполнению мономолекулярного слоя,  $F=Q/Q_{\text{max}}$  – степень завершенности процесса,  $b$  – константа сорбционного равновесия;  $\alpha$ ,  $\beta_{\phi}$ ,  $n$ ,  $k$  – константы сорбции;  $\varepsilon$  – потенциал Поляни.

Согласно полученным коэффициентам корреляции (таблица 3) линейные зависимости для углей ВСК-400 и АГ-3И отмечаются в случае применения уравнения сорбции типа Фрейндлиха, в то время как для GAC 1240 W – уравнение типа Ленгмюра. В работе [10] при линеаризации изотермы сорбции ПГБА нерастертым образцом угля GAC 1240 W при его содержании до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> отмечено, что сорбция описывается уравнением (2), в то время как для растертого – уравнением (1). В данном исследовании отмечено, что при рассмотрении изотермы сорбции гидроксibenзальдегида в более широком диапазоне концентраций изотерма поглощения сорбата гранулированным образцом также подчиняется уравнению сорбции типа Ленгмюра. Таким образом, в случае угля зарубежного производителя адсорбционные центры предположительно однородны по энергии, в то время как для отечественных сорбентов адсорбционные центры неоднородны. Данное явление возможно в том случае, когда центрами сорбции являются не только участки с минимальной энергией на поверхности угля, но и молекулы сорбата, уже закрепленные на поверхности сорбента.

Анализ зависимостей коэффициента распределения ПГБА в системе раствор –

Таблица 3. Коэффициенты корреляции ( $R^2$ ) изотерм сорбции ПГБА активированными углями, представленных в линейных координатах уравнений сорбции  
 Table 3. Correlation coefficients ( $R^2$ ) of sorption isotherms of PHBA by activated carbons, presented in linear coordinates of the sorption equations

	Уравнение типа Ленгмюра	Уравнение типа Фрейндлиха	Уравнение типа Темкина	Уравнение Дубинина-Радушкевича
ВСК-400	0.881	<b>0.986</b>	0.860	0.763
АГ-3И	0.493	<b>0.979</b>	0.761	0.716
Norit GAC 1240W	<b>0.989</b>	0.948	0.966	0.805

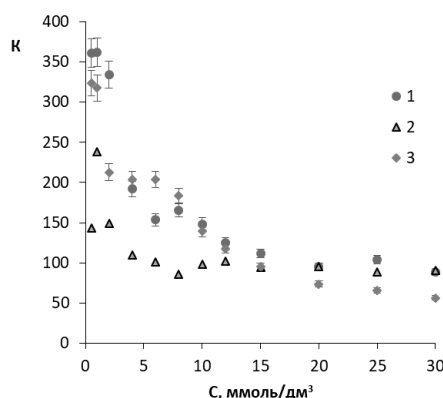


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения п-гидроксibenзальдегида от его концентрации в системе раствор – активированный уголь:

1 – ВСК-400, 2 – АГ-3И, 3 – Norit GAC 1240W

Fig. 3. The dependence of p-hydroxybenzaldehyde distribution coefficient on its concentration in the system solution – activated carbon: 1 – VSK-400, 2 – AG-3I, 3 – Norit GAC 1240W

активированный уголь (рис. 3) указывает на его монотонное убывание при увеличении количества сорбтива в растворе, что, в первую очередь, связано со стерическими затруднениями при адсорбции на поверхности мезо-и микропор по мере заполнения поверхности сорбента. При этом для АГ-3И и ВСК-400 при концентрации пара-гидроксibenзальдегида выше  $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> отмечается «плато», что свидетельствует о формировании полимолекулярных слоев сорбат-сорбат на поверхности углей, для Norit GAC 1240W данный факт характерен в меньшей степени.

### Заключение

Проведенные в работе исследования адсорбционной способности активированных углей по отношению к представителю гидроксibenзальдегидов – п-гид-

роксibenзальдегиду – указывают на целесообразность их применения в качестве сорбентов из водных растворов. В статических условиях механизм поглощения таких веществ характеризуется не только формированием монослоя за счет слабых взаимодействий с поверхностью сорбента, но и взаимодействиями типа сорбат-сорбат, обуславливающих образование полислоев.

Анализ емкостей углей по молекулярному иоду и метиленовому голубому позволил дать предварительную оценку емкости сорбентов по монослою, а также оценить долю макропор. Предполагается, что доля макропор возрастает в ряду: ВСК-400 < АГ-3И < Norit GAC 1240W.

Формальный анализ изотерм сорбции ПГБА, основанный на применении линеаризованных уравнений сорбции известных теорий позволил установить, что сорбция альдегида на Norit GAC 1240W



оптимально описывается с использованием уравнения типа Ленгмюра, для ВСК-400 и АГ-3И наиболее подходящим является уравнение типа Фрейндлиха.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников

1. Rajoriya R.K., Prasad B., Mishra I.M., Wasewar K.L. // *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2007. Vol. 21 (3). pp. 219-226.
2. Фазылова Г.Ф., Валинурова Э.Р., Хатмуллина Р.М., Кудашева Ф.Х. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. № 5. С. 729-735.
3. Инчагова К.С., Строганова Е.А., Дерябин Д.Г. // *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии.* 2016. Т. 19. № 11. С. 10-15.
4. Gonzo E.E. // *Adsorption Science and Technology.* 2003. Vol. 21(10). pp. 911-920.
5. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2016. Т. 16. № 3. С. 346-353.
6. Koyuncu H. // *Applied Clay Science.* 2008. Vol. 38(3-4). pp. 279-287.
7. Tan I.A.W., Nameed B.H., Ahmad A.L. // *Chemical Engineering Journal.* 2007. Vol. 127(1-3). pp. 111-119.
8. Halyna Ya.I., Melnyk M.V., Václavíková M., // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2021. Vol. 317(2-3). pp. 110974.
9. Pikaar J., Koelmans A.A., Noort P.C.M. // *Chemosphere.* 2006. Vol. 65. Issue 11, pp. 2343-2351.
10. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Свиридова Е.С., Селеменев В.Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21. № 1. С. 119-126.
11. Сушкова А.А., Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В. // *Журнал*

*физической химии.* 2021. Т. 95. № 9. С. 1408-1413.

12. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

13. Дунец Р.В., Христюк В.Т., Мезенцева О.А., Кашуба М.С. // *Известия вузов. Пищевая промышленность.* 2001. № 5-6. С. 65-66.

14. ГОСТ 33618-2015 Уголь активированный. Стандартный метод определения иодного числа.

15. Norit digital library. (<http://www.irimex.ru/files/catalog/rubs/files/887/3.pdf>) (дата обращения: 28.12.2021)

16. Клушин В.Н., Хомутов А.Н., Статиров М.М., Киреев А.С. и др. // *Химическая промышленность сегодня.* 2008. № 5. С. 31-41.

17. Толсторожев Г.Б., Скорняков И.В., Беляков М.В., Шимко А.Н. // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2013. Т. 80. № 4. С. 524-531

18. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Ред. Г. Парфит, К. Рочестер. М. Мир. 1986. 488 с.

### References

1. Anaya-Esparza L.M., de la Mora Z.V., V1. Rajoriya R.K., Prasad B., Mishra I.M., Wasewar K.L., *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2007, Vol. 21 (3), pp. 219-226.
2. Fazylova G.F., Valinurova Je.R., Khatmullina R.M., Kudashева F.H., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 5, pp. 729-735.
3. Inchagova K.S., Stroganova E.A., Derjabin D.G., *Voprosy biologicheskoy, medicinskoj i farmacevticheskoy khimii*, 2016, Vol. 19, No 11, pp. 10-15.
4. Gonzo E.E., *Adsorption Science and Technology*, 2003, Vol. 21(10), pp. 911-920. DOI: <https://10.1260/02636170360744353>
5. Muhin V.M., Kurilkin A.A., Voropaeva N.L., Leksjukova K.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 3, pp. 346-353.



6. Koyuncu H., *Applied Clay Science*, 2008, Vol. 38(3-4), pp. 279-287.
7. Tan I.A.W., Hameed B.H., Ahmad A.L., *Chemical Engineering Journal*, 2007, Vol. 127(1-3), pp. 111-119. DOI: <https://10.1016/j.cej.2006.09.010>
8. Halyna Ya.I., Melnyk M.V., Václavíková M., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, Vol. 317(2-3), pp. 110974. DOI: <https://10.1016/j.micromeso.2021.110974>
9. Pikaar J., Koelmans A.A., Noort P.C.M., *Chemosphere*, 2006, Vol. 65, Issue 11, pp. 2343-2351. DOI: <https://10.1016/j.chemosphere.2006.05.005>
10. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Sviridova E.S., Selemenev V.F. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021, Vol. 21, No 1, pp. 119-126. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3227>
11. Sushkova A.A., Sholohova A.Yu., Eliseeva T.V., Voronyuk I.V., *Russian Journal of physical chemistry A*, 2021, Vol. 95, No 9, pp. 1926-1930. DOI: <https://10.1134/S0036024421090259>
12. GOST 4453-74 Ugol' aktivnyj osvetljajushhij drevesnyj poroshkoobraznyj.
13. Dunec R.V., Khristjuk V.T., Menezceva O.A., Kashuba M.S., *Izvestija vuzov. Pishhevaja promyshlennost'*, 2001, No 5-6, pp. 65-66.
14. GOST 33618-2015 Ugol' aktivirovannyj. Standartnyj metod opredelenija jodnogo chisla.
15. Norit digital library. (<http://www.irimex.ru/files/catalog/rubs/files/887/3.pdf>) (data obrashhenija: 28.12.2021)
16. Klushin V.N., Khomutov A.N., Statirov M.M., Kireev A.S. et al., *Khimicheskaja promyshlennost' segodnja*, 2008, No 5, pp. 31-41.
17. Tolstorozhev G.B., Skornjakov I.V., Beljakov M.V., Shimko A.N., *Zhurnal prikladnoj spektroskopii*, 2013, Vol. 80, No 4, pp. 524-531
18. Adsorbicija iz rastvorov na poverhnosti tverdyh tel, Red. G. Parfit, K. Rochester, M., Mir, 1986, 488 p.

### Информации об авторах / Information about the authors

**Е.С. Свиридова** – студентка магистратуры кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**И.В. Воронюк** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Т.В. Елисеева** – к.х.н., зав. кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**В.Ф. Селеменев** – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**В.М. Мухин** – начальник лаборатории АУЭ-СиК, д.тех.н., профессор, Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь

**E.S. Sviridova** – Master student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**I.V. Voronyuk** – Assistant Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [chem.vrn@mail.ru](mailto:chem.vrn@mail.ru)

**T.V. Eliseeva** – Head of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)

**V.F. Selemenev** – DSci in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

**V.M. Mukhin** – Head of the Laboratory of active carbons, elastic sorbents and catalysts, D. Tech. Sci., Professor, Elektrostal Scientific and Production Association "Inorganic", Elektrostal

Статья поступила в редакцию 20.01.2022; одобрена после рецензирования 12.02.2022; принята к публикации 12.02.2022.

The article was submitted 20.01.2022; approved after reviewing 12.02.2022; accepted for publication 12.02.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ


Научная статья

УДК 543.544+543.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9021

### **Экспресс-метод определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках на основе сочетания ГХ/ПИД и ГХ/МСД**

**Наталья Викторовна Шелехова** 

Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия, 4953610101@mail.ru 

**Аннотация.** Недостаточная разработанность инструментальных методик высокоточной и надежной идентификации химического состава алкогольной продукции является предпосылкой для проведения исследований в данном векторе. В работе реализована возможность одновременной селективной идентификации 20 химических соединений наиболее характерных для дистиллированных напитков с использованием метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием и метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Подобраны условия хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования летучих органических примесей в спиртных напитках: объем вводимой пробы 0.7 мкл, газ-носитель гелий, температура инжектора 150°C, температура термостата 75°C, программирование температуры до 220°C, температура источника ионов 230°C. Регистрацию масс-спектров осуществляли в режиме SCAN в диапазоне масс  $m/z$  19-600 а.е.м., идентификацию проводили путем сравнения полученных экспериментальных спектров с данными библиотек. Для оценки матричного эффекта проведена серия экспериментов с использованием реальных проб спиртных напитков. Дрейф времен удерживания, вызванный повторными вводами анализируемых проб не обнаружен, значения коэффициента вариации не превышает 3%, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы. Сформирована тематическая пользовательская библиотека Whiskey 22, преимуществом которой являются стандартные условия регистрации масс-спектров, благодаря чему достигается большая схожесть спектров одних и тех же соединений, полученных на разных приборах, что обеспечивает повышенную надёжность идентификации. В ходе исследований выявлена и экспериментально подтверждена возможность селективной идентификации летучих органических веществ в спиртных напитках при использовании газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектированием. Разработанный методический подход универсален и применим для исследования химического состава зерновых дистиллятов, виски, рома, ромовых дистиллятов, текилы, самогона. К достоинствам нового подхода можно отнести: одновременное селективное определение 20 компонентов за 19 мин, отсутствие пробоподготовки, экспрессность, приемлемую воспроизводимость, высокую точность идентификации, отсутствие необходимости кондиционирования колонки между вводами пробы и возможность использования для рутинного анализа. Перспективой разработанного подхода является возможность применения в качестве референтной методики при анализе качества и безопасности алкогольной продукции методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, методика анализа, идентификация, зерновые дистилляты, виски, ром, текила, самогон, летучие органические примеси, дистиллированные напитки

**Для цитирования:** Шелехова Н.В. Экспресс-метод определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках на основе сочетания ГХ/ПИД и ГХ/МСД // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 1. С. 58-68. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9021>





Original article

## Express method to determine volatile organic impurities in alcoholic distilled beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD

Natalya V. Shelekhova<sup>✉</sup>

All-Russian Research Institute of Food Biotechnology - a branch of the Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russia, 4953610101@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** This study was motivated by the inadequate development of instrumental methods for the high precision and reliable identification of the chemical composition of alcoholic beverages. In this work, we carried out the simultaneous selective identification of 20 chemical compounds most characteristic of distilled beverages. The methods of gas chromatography with flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry were used. We selected the following conditions for the chromatographic separation and mass spectrometric detection of volatile organic impurities in alcoholic beverages: injected sample volume of 0.7  $\mu$ l, helium as a carrier gas, injector temperature of 150°C, thermostat temperature of 75°C, temperature programming to 220°C, ion source temperature of 230°C. Mass spectra were registered in SCAN mode in the mass ( $m/z$ ) range of 19-600 a.m.u. The components were identified by comparing the obtained experimental spectra with library data. To assess the matrix effect, we conducted a series of experiments using real samples of alcoholic beverages. We did not observe any retention time drift caused by repeated sample injections, and the coefficient of variation did not exceed 3%, suggesting no matrix effect. We created a user library called Whiskey 22, which provided standard conditions for re-cording mass spectra. This allowed us to record highly similar spectra for the same compounds using different instruments. This advantage increases the reliability of identification. The study revealed and experimentally confirmed the possibility of using a gas chromatograph with mass spectrometric detection for the selective identification of volatile organic compounds in alcoholic beverages. The developed methodical approach is universal and applicable for research into the chemical composition of grain distillates, whisky, rum, rum distillates, tequila, and moonshine. The advantages of new approach include: simultaneous selective determination of 20 components in 19 min., no sample preparation, rapidity, sufficient reproducibility, high identification accuracy, no column conditioning between sample waters, and it can be used for routine analysis. The prospect of the developed approach is the possibility to use it as a reference technique in the analysis of the quality and safety of alcohol beverages by gas chromatography with flame ionization detection.

**Keywords:** gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, analysis procedure, identification, grain distillates, whisky, rum, tequila, moonshine, volatile organic impurities, distilled beverages

**For citation:** Shelekhova N.V. Express method to determine volatile organic impurities in alcoholic distilled beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 58-68. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9021>

### Введение

В связи с частыми фактами фальсификации дистиллированных спиртных напитков селективное и высокоточное определение их химического состава является одним из актуальных и востребованных направлений исследований [1-3]. Учитывая многокомпонентность состава напитков, особую актуальность приобретает аналитический контроль, ориентированный на экспрессную и достоверную идентификацию наиболее широкого спектра веществ.

Для решения обозначенной задачи в области контроля качества и безопасности алкогольной продукции эффективно используют метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Интерпретацию хроматографических данных проводят в соответствии с применяемыми в отрасли стандартами, массовые концентрации целевых компонентов определяют методом абсолютной градуировки, идентификацию осуществляют по временам удерживания [4,5].



Газовая хроматография (ГХ) относится к универсальным методам разделения сложных, многокомпонентных смесей веществ [6,7]. Из существующих типов детекторов наиболее распространен пламенно-ионизационный детектор (ПИД), который используется для анализа органических соединений [8]. Метод ГХ/ПИД применяют в различных областях, в том числе и для анализа водок, спиртов, вин, коньяков, пива и других напитков. Исследователями разработан значительный арсенал аналитических методик, обеспечивающих контроль регламентируемых показателей алкогольной продукции и выявления фальсификаций [9-11].

Первые попытки к совмещению газового хроматографа и масс-спектрометрического детектора были предприняты в 1957 г. Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС) – метод аналитической химии, широко применяемый для качественной идентификации обширного круга соединений, допускающий также их количественное определение. Масс-селективный детектор (МСД) обладает высокой чувствительностью, позволяет получать значительный объем масс-спектрометрических данных в ходе одного анализа, обеспечивает высокую достоверность результатов [12,13].

При реализации метода идентификация веществ осуществляется путем сопоставления полученного масс-спектра со спектрами библиотек, наличие которых существенно облегчает процедуру идентификации [14-16]. Широко известны стандартные коммерческие библиотеки NIST и Wiley, содержащие более 306000 и 775000 масс-спектров, а также специализированные библиотеки: Metabolomics library, Pfleger/Maurer/Weber (MPW) Library и др., хранящие тематическую информацию по масс-спектрам лекарственных средств, прекурсоров, пестицидов, биологически важных пептидов, фрагментов пиролиза различных полимерных

добавок, пищевых и парфюмерных натуральных и синтетических соединений [17].

С применением ГХ/МС исследователи решают широкий круг аналитических задач в области экологии, токсикологии, медицины, криминалистики для идентификации загрязняющих, токсичных и вредных соединений, наркотических и взрывчатых веществ [18-24]. Проблемам изучения химического состава сложных многокомпонентных сред на основе метода газовой хромато-масс-спектрометрии посвящены научные труды Буряка А.К., Григорьева А.М., Заикина В.Г., Лебедева А.Т., Муратшина А.М., Ревельского А.И., Савчука С.А., Темердашева А.З. и других ученых.

Однако несмотря на многочисленные исследования, посвященные изучению химического состава алкогольной продукции, проблема остается по-прежнему острой [3,4, 17-20]. Поэтому, развитие научно-практических основ высокочувствительного и селективного определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках с применением метода газовой хромато-масс-спектрометрии является важной и своевременной аналитической задачей [25-29].

Цель исследования: разработать новый методический подход, основанный на сочетании преимуществ пламенно-ионизационного и масс-селективного детекторов и обеспечивающий высокую достоверность идентификации химического состава спиртных дистиллированных напитков.

### **Экспериментальная часть**

Образцы и их подготовка к анализу. Объектами исследования служили образцы виски, рома, текилы, самогона, зерновых дистиллятов. Для отработки условий хроматографического разделения, масс-спектрометрического детектирования и создания тематической биб-



лиотеки масс-спектров, готовили модельные растворы, содержащие: уксусный альдегид, ацетон, этилформиат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол, 1-пентанол, этиллактат, этилкаприлат, фурфурол, уксусную кислоту, этилкапринат, этиллаурат, 2-фенилэтанол, объемной долей веществ 0.01, 0.005 и 0.001%. Приготовление растворов проводили в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Относительная погрешность приготовления составляла не более  $\pm 5\%$  при доверительной вероятности  $P=0.95$ .

Реактивы и оборудование. Для приготовления модельных растворов использовали реактивы квалификации «х.ч.» (Merck, Sigma, Aldrich, Fluka) с содержанием основного вещества  $\geq 98-99\%$ . Спирт этиловый ректифицированный сорта «Люкс» по ГОСТ 5962-2013. Колбы мерные исполнение 2- 500-2 и 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709. Микродозаторы одноканальные Biohit (Финляндия) с переменным объемом 0.025-0.2  $\text{cm}^3$  и 0.005-0.01  $\text{cm}^3$ , с относительной погрешностью в диапазоне дозируемого объема не более  $\pm 0.8\%$  и  $\pm 2.5\%$  соответственно. Весы неавтоматического действия AND GR200 (Япония), свидетельство о поверке № RA.RU.312533.

Хроматографическое определение летучих органических примесей проводили на газовом хроматографе Agilent 6850 с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный капиллярной колонкой HP-FFAP (США) с нанесенной жидкой фазой – полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной химической иммобилизации жидкой фазы 0.52 мкм и автосамплером Agilent 7683 Series Injector (США). Для регистрации и обработки аналитических сигналов применяли программное обеспечение

ChemStation rev. A.10.02 (США). Использовали вспомогательное оборудование для газовой хроматографии: совмещенный генератор чистого азота и нулевого воздуха ГЧА 21Д-60В, генератор чистого водорода ГВЧ 12А (Россия). Условия анализа: газ-носитель – азот, температура испарителя  $130-150^\circ\text{C}$ , температура детектора  $230^\circ\text{C}$ , коэффициент деления потока 40:1, объем пробы 0.5-1.0  $\text{mm}^3$ . Начальная температура термостата колонок  $80^\circ\text{C}$  выдержка 0.10 мин, программирование со скоростью 15 до  $60^\circ\text{C}$  (8 мин), программирование со скоростью 10 до  $230^\circ\text{C}$  (5 мин). Скорость потока газа-носителя азота 1.2-1.4  $\text{cm}^3/\text{min}$ , скорость потока воздуха 350  $\text{cm}^3/\text{min}$ , скорость потока водорода 35  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Время анализа 29 мин. Предел относительной погрешности методики 15-20%.

Масс-спектрометрический анализ выполняли на хромато-масс-спектрометрической системе производства Agilent Technologies - Интерлаб (США-Россия), состоящей из масс-селективного детектора Agilent серии 5975 и газового хроматографа Маэстро 7820 с устройством для автоматического ввода проб Agilent G4513A. Дозирование пробы осуществляли микрошприцем Agilent 10 мкл, объем пробы 0.1-1.0 мкл. В качестве газ-носителя использовали гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты марки 60, объемная доля гелия не менее 99.9999%. Для дополнительной очистки газ-носителя применяли химическую ловушку Big Universal Trap, Helium, RMSH-2 (США). Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке INNOWax (США) с нанесенной жидкой фазой – полиэтиленгликоль, длиной 50 м, внутренним диаметром 0.32 мм, рабочим диапазоном температур от 40 до  $260/270^\circ\text{C}$ . Ионизацию веществ осуществляли в режиме электронного удара. Настройку детектора проводили по перфторбутиламину, согласно инструкции autotune. Для регистрации и обработки

аналитических сигналов применяли специализированное программное обеспечение MSD Chem-Station rev. E.02.02.1431 (США). Идентификацию проводили сопоставлением полученных масс-спектров с соответствующими данными стандартной библиотеки NIST 20 и созданной в ходе настоящего исследования тематической библиотеки Whiskey 22.

### Обсуждение результатов

Одним из основных положений предложенного подхода к идентификации виски является концепция комплексного исследования, основанного на сочетании газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием и газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, при этом, ГХ/ПИД использовали в целях предварительного анализа, ГХ/МСД для контроля правильности идентификации. Эффективность предложенного подхода обеспечивается за счет синергии преимуществ обоих детекторов.

Исследования, проведенные нами ранее и анализ информации научных источников о предполагаемом химическом составе спиртных напитков, находившихся в контакте с древесиной дуба [3-5,11,20,29], позволили сформулировать перечень целевых компонентов – кандидатов на идентификацию: уксусный альдегид, ацетон, этилформиат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол, 1-пентанол, этиллактат, этилкаприлат, фурфурол, уксусную кислоту, этилкапринат, этиллаурат, 2-фенилэтанол.

Специальный блок экспериментов был посвящен поиску условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования летучих органических примесей в модельных растворах. Первоначально выбор режимов работы аналитического оборудования

проводили таким образом, чтобы добиться разделения пиков основных компонентов искусственной смеси веществ. На следующем этапе подбора оптимальной программы режимов работы хроматографа предварительно изучали хроматографическое поведение целевых аналитов, анализировали 40% водно-спиртовые модельные растворы как индивидуальных веществ, так и их смеси.

В ходе исследований обнаружены случаи хроматографического наложения и пары неполного разделения пиков, которые, несмотря на возможность масс-спектрометрии идентифицировать несколько веществ в одном хроматографическом пике, могут исказить результаты идентификации: ацетон и этилформиат, этилацетат и метанол, 2-пропанол и этанол, фурфурол и уксусная кислота. В процессе поиска решения выявленной проблемы хроматографических наложений, изучен ряд параметров, оказывающих влияние на хроматографическое разделение целевых соединений. Температурные режимы испарителя варьировали в диапазоне 70-220°C, термостата в диапазоне 60-240°C с различными вариантами программирования, скорость потока газа-носителя в диапазоне от 0.8 до 1.2 см<sup>3</sup>/мин, температуру источника ионов 180-230°C. Критерием выбора оптимальных условий хроматографирования считали максимальную интенсивность и достаточную полноту разделения пиков.

Лучшие результаты получены при следующих режимах: газ-носитель гелий, скорость потока 1.0 см<sup>3</sup>/мин., температура испарителя 130°C, объем дозирования пробы 0.7 мкл, начальная температура термостата 75°C программа подъема температуры до 220°C, время анализа 19 мин, время начала сканирования 3.5 мин, отключение/включение детектора 6.54-7.18 мин и 8.63-9.00 мин, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура интерфейса 220°C, температура ионного источника 230°C, режим регистрации – сканирование по полному ионному току

в режиме SCAN в диапазоне массовых чисел  $m/z$  19-600. На рисунке 1 представлена хроматограмма модельного раствора летучих органических примесей, полученная в подобранных условиях.

Показано, что пики на хроматограмме симметричны, по форме близки к кривой Гаусса, не перекрываются другими пиками и легко интегрируемы. Таким образом, подобраны условия, обеспечивающие разделение смеси из 20 компонентов различных групп химических соединений за 19 мин.

В ходе исследований испытано и реализовано несколько вариантов концентраций модельных растворов. Предел обнаружения целевых аналитов находили как минимальное содержание определяемого вещества в образце, которое может быть достоверно зарегистрировано при отношении высоты пика к амплитуде шума не менее 2:1. Экспериментально установлено, что для метилового спирта диапазон концентраций составляет от 0.0001 до 0.05%, для остальных летучих органических примесей от 5.0 до 500 мг/дм<sup>3</sup>.

Дальнейшие исследования были

направлены на изучение влияния матрицы пробы на разделение и идентификацию целевых соединений. Для оценки матричного эффекта проведена серия экспериментов из 5 опытов по 10 анализов образцов реальных проб спиртных напитков различных производителей. Проведенные исследования демонстрируют стабильность времен удерживания и отсутствие искажения формы пиков в течение 10 повторных вводов. Установлено, что значения коэффициента вариации не превышают 1-3%, что свидетельствует об отсутствии негативного влияния матрицы на идентификацию целевых компонентов.

Известно, что в общем случае, идентификация, основанная на использовании коммерческих библиотек общего назначения, носит предположительный характер [12-14]. Вследствие различных условий хроматографического разделения и спектрометрического детектирования при регистрации библиотечных масс-спектров у пользователей могут возникать затруднения в получении спектров высокой степени сходства со спектрами стандартных библиотек. Это в полной

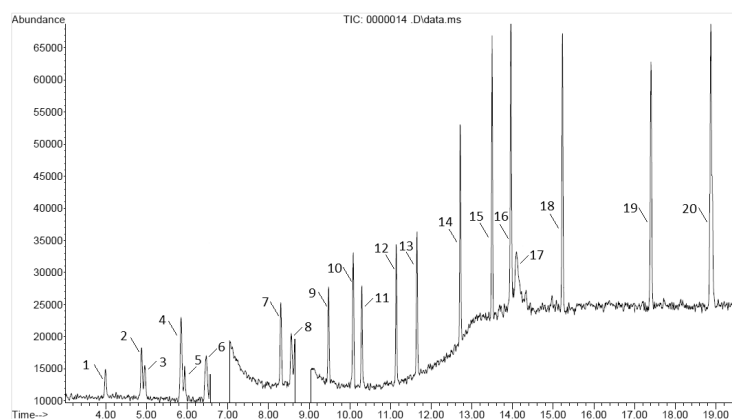


Рис. 1. Хроматограмма модельного раствора

1 – уксусный альдегид; 2 – ацетон; 3 – этилформиат; 4 – этилацетат; 5 – метанол;  
6 – 2-пропанол; 7 – 2-бутанол; 8 – 1-пропанол; 9 – изобутанол; 10 – изоамилацетат; 11 – 1-бутанол;  
12 – изоамилол; 13 – 1-пентанол; 14 – этиллактат; 15 – этилкаприлат; 16 – фурфурол; 17 – уксусная  
кислота; 18 – этилкаприлат; 19 – этиллаурат; 20 – 2-фенилэтанол

Fig. 1. Chromatogram the model solution

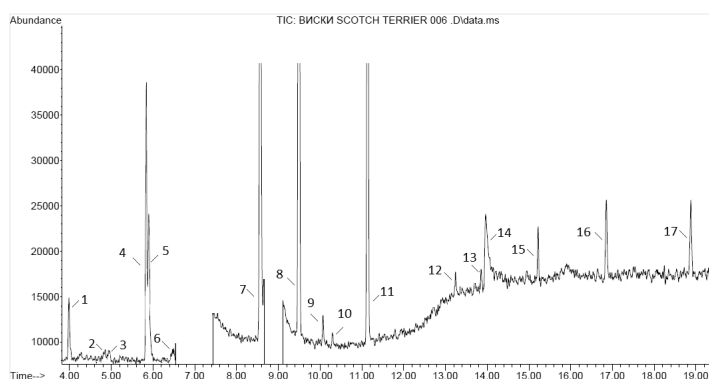
1 – acetic aldehyde; 2 – acetone; 3 – ethyl formate; 4 – ethyl acetate; 5 – methanol;  
7 – 2-butanol; 8 - 1-propanol; 9 - isobutanol; 10 - isoamyl acetate 11 - 1-butanol; 12 - isoamylol;  
13 – 1-pentanol; 14 - ethyl lactate; 15 – ethyl caprylate; 16 - furfural; 17 – acetic acid; 18 – ethyl caprate;  
19 – ethyl laurate; 20 – 2-phenylethanol

мере относится и к идентификации химических соединений в алкогольной продукции.

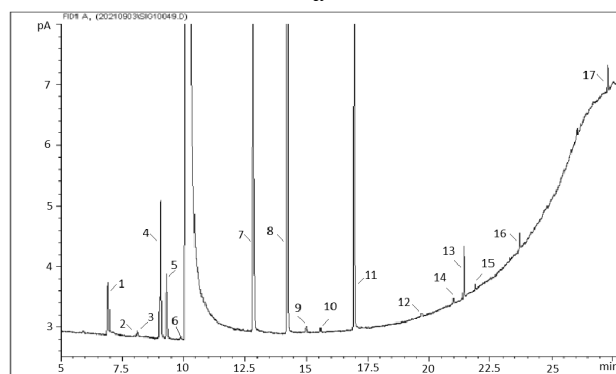
Следующим этапом работы стало создание тематической библиотеки масс-спектров Whiskey 22, обеспечивающей повышенную надёжность идентификации. Важно отметить, что одним из достоинств предложенного подхода являются стандартные условия регистрации масс-спектров, благодаря чему достигается большая схожесть спектров одних и тех же соединений, полученных на разных приборах, следовательно, надёжность и достоверность идентификации соединения значительно повышается.

В рамках исследования в подобранных условиях получено 20 индивидуальных

масс-спектров химически чистых веществ, установлены дифференцированные времена удерживания, которые могут быть воспроизведены с использованием системы ГХ-МС и программного обеспечения для регистрации сигналов. Для повышения качества масс-спектров проводили их предварительную очистку, вычитая фоновый спектр, который выбрали на расстоянии нескольких сканирований справа и слева от пика аналита. Очищенные масс-спектры получали с использованием программного обеспечения MSD ChemStation. Сравнительный анализ масс-спектров библиотеки NIST 20 и библиотеки Whiskey 22, полученных в процессе настоящего исследования, по



а



б

Рис. 2. Хроматограмма виски Scotch Terrier, полученная а) ГХ/МСД, б) ГХ/ПИД

- 1 – уксусный альдегид, 2 – ацетон, 3 – этилформиат, 4 – этилацетат, 5 – метанол,  
 6 – 2-пропанол, 7 – 1 пропанол, 8 – изобутанол, 9 – изоамилацетат, 10 – 1-бутанол,  
 11 – изоамилол, 12 – этилкапиртлат, 13 – фурфурол, 14 – уксусная кислота,  
 15 – этилкапиринат, 16 – этиллаурат, 17 – 2-фенилэтанол

Fig. 2. Chromatogram of Scotch Terrier whisky obtained by a) GC/MSD, b) GC/FID

- 1 – acetic aldehyde, 2 – acetone, 3 – ethyl formate, 4 – ethyl acetate, 5 – methanol,  
 6 – 2-propanol, 7 – 1-propanol, 8 – isobutanol, 9 – isoamyl acetate, 10 – 1-butanol, 11 – isoamylol,  
 12 – ethyl caprylate, 13 – furfural; 14 – acetic acid, 15 – ethyl caprylate, 16 – ethyl laurate, 17 – 2-phenylethanol

Таблица. Результаты исследований виски Scotch Terrier с применением ГХ/ПИД и ГХ/МСД  
 Table. Results of Scotch Terrier whisky tests using GC/FID and GC/MSD

Аналит	Регистрационный номер CAS	Идентификация методом ГХ/ПИД по времени удерживания	Результаты сопоставления масс-спектров, полученных методом ГХ/МСД с соответствующими данными библиотеки	
			NIST 20 (match), %	Whiskey 22 (match), %
уксусный альдегид	75-07-0	+	86.7	99.3
ацетон	000067-64-1	+	47.3	98.9
этилформиат	109-94-4	+	93.7	99.5
этилацетат	141-78-6	+	81.8	98.8
метанол	54841-71-3	+	92.2	97.1
2-пропанол	8013-70-5	+	51.3	97.4
2-бутанол	14898-79-4	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
1-пропанол	71-23-8	+	94.1	99.9
изобутанол	78-83-1	+	93.3	98.2
изоамилацетат	29732-50-1	+	75.4	94.9
1-бутанол	71-36-3	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
изоамилол	123-51-3	+	67.3	99.7
1-пентанол	71-41-0	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
этиллактат	97-64-3	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
этилкаприлат	106-32-1	+	89.7	99.5
фурфурол	64-19-7	+	63.4	98.1
уксусная кислота	98-01-1	+	66.7	97.3
этилкапринат	110-38-3	+	95.4	98.9
этиллаурат	106-33-2	+	53.9	96.3
2-фенилэтанол	60-12-8	+	67.1	98.4

казал, что основные различия наблюдались в интенсивности спектральных пиков, а наборы фрагментарных ионов оставались практически неизменными. Таким образом, сформирована библиотека спектров Whiskey 22, предназначенная для использования в качестве тематической библиотеки для идентификации на основании времени удерживания и сравнения спектров

20 наиболее характерных летучих органических примесей виски, зерновых дистиллятов, текилы, самогона, рома.

В большинстве случаев референтные методы исследований, базируются на сочетании методов газовой хроматографии

и газовой хромато-масс-спектрометрии, что дополнительно увеличивает достоверность результатов анализа. В подобранных условиях с использованием ГХ/МС и ГХ/ПИД исследован состав летучих органических примесей 50 образцов виски, зерновых дистиллятов, рома, текилы, самогона. В качестве иллюстрации (рис. 2) представлены хроматограммы виски Scotch Terrier.

В таблице приведены результаты исследований образца виски Scotch Terrier, полученные с использованием метода газовой хроматографии с пламенно ионизационным детектированием и идентифи-



кацией по временам удерживания, и результаты идентификации с применением спектральных библиотек NIST 20 и Whiskey 22 методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

Оценка величины совпадения спектров показала, что диапазон значений match, при сравнении полученных в ходе исследования экспериментальных масс-спектров со спектрами библиотеки NIST 11 варьировал в диапазоне 47-95%, библиотеки Whiskey 22 – 94-99% (табл.). Таким образом, использование в проведенном исследовании масс-спектров тематической библиотеки Whiskey 22 и масс-спектров экспериментальных образцов, зарегистрированных в идентичных условиях, позволило повысить точность идентификации.

### Заключение

Предложен и обоснован экспрессный способ повышения надежности идентификации летучих органических примесей в спиртных напитках при интерпретации результатов хроматографического анализа, основанный на применении ПИД и МСД. Найдены и реализованы новые методические решения для определения летучих органических примесей в виски. Подобраны режимы работы системы ГХ/МС, обеспечивающие разделение приоритетных компонентов различных групп химических соединений и их идентификацию на основе сравнения полученных масс-спектров со спектрами стандартных и специализированных библиотек. Создана тематическая спектральная библиотека Whiskey 22, способствующая повышению точности идентификации целевых аналитов на основании времен удерживания и сравнения спектров. Экспериментально подтверждена перспективность применения комбинации ПИД и МСД в целях повышения надежности идентификации. Разработанная методика может быть использована при скрининге

виски в целях подтверждения идентификации летучих органических примесей, проведенной методом ГХ/ПИД как производителями напитка, так и контролирующими организациями.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников

1. Гарькуша М.В., Положишникова М.А. // *Товаровед продовольственных товаров*. 2013. № 10. С. 23-27.
2. Муратшин А.М. // *Партнеры и конкуренты*. 2001. № 11. С.30-33.
3. Шелехова Н.В., Шелехова Т.М., Скворцова Л.И. и др. // *Пищевая промышленность*. 2019. № 4. С. 117-118.
4. Рудаков О.Б. // *Лаборатория и производство*. 2018. №1(1). С. 120-132.
5. Шелехова Н.В., Поляков В.А. // *Пиво и напитки*. 2017. № 1. С. 34-36.
6. Золотов Ю.А., Ревельский И.А. // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73. № 8. С. 646-648.
7. Яшин Я.И., Яшин А.Я. // *Сорбционные хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 2. С. 203-213.
8. Логутов В.И. Детекторы для газовых хроматографов. Выбор детектора, подготовка к работе и оценка состояния хроматографа по основным характеристикам детектора. Нижний Новгород. Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 2017. 52 с.
9. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects. ed. A.J. Buglass. John Wiley & Sons. Ltd. 2011. 1204 p.
10. Никитина С.Ю., Шахов С.В., Пыльный Д.В. и др. // *Пищевая промышленность*. 2018. № 6. С. 56-60.





11. Шелехова Н.В., Шелехова Т.М., Скворцова Л.И. и др. // *Пищевая промышленность*. 2020. № 6. С. 52-56. DOI: 10.24411/0235-2486-2020 -10066.
12. Заикин В.Г., Борисов Р.С. // *Масс-спектрометрия*. 2021. Т. 18. № 1. С. 4-31.
13. Самохин А.С., Ревельский А.И., Чепелянский Д.А. и др. // *Масс-спектрометрия*. 2011. Т. 8 № 1 С. 65-67.
14. Самохин А.С., Ревельский И.А. // *Аналитика и контроль*. 2012 Т. 16 № 3 С. 269-274.
15. NIST 20 (2020) Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH EI MS Library, 2020 Release). Software/Data Version; NIST Standard Reference Database. Number 69. May 2020. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD 20899: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 01.12 2021)
16. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Григорьев А.М. // *Производство спирта и ликёроводочных изделий*. 2013. № 4. С. 38-41.
17. Ng L.K. // *Analytica Chimica*. 2002. Vol. 465. pp. 309-318.
18. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М. Техносфера. 2013. 632 с.
19. Silverstein R.M., Morrill T., Bassler C. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons. 1991. 475 p.
20. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. М. Ленанд. 2017. 184 с.
21. Brazier I.L. // *Forensic applications of mass-spectrometry*. 1995. pp. 259-289.
22. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 1. С. 69-76.
23. McLafferty F.W., Stauffer D.B. // *Mass Spectrometry*. 1984. Vol. 58. pp. 139-149.
24. Watson D.G. // *Mass Spectrometry*. 2018. Vol. 3. No 5. pp. 607-629.
25. Золотов Ю.А. // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76. № 1. С. 5-19.
26. Becker J.S. Inorganic mass spectrometry. Principles and Applications. Wiley Interscience. 2008. 518 p.
27. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М. Бином. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.
28. Заикин В.Г., Борисов Р.С. // *Масс-спектрометрия*. 2021. Т. 18. № 1. С. 4-31.
29. Муратшин А.М., Галкин Е.Г., Нигматуллин А.Т. и др. Определение происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии. Режим доступа: [http://fromserge.narod.ru/metod\\_khromato-mass-spektrometrii.pdf](http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf) (дата обращения 03.12.2021).

#### References

1. Garkusha M.V Polozhishnikova M.A., *Tovaroved prodovolstvennyx tovarov*, 2013, Vol. 10, pp. 23-27.
2. Muratshin A.M., *Partnery i konkurenty*, 2001, Vol. 11, pp. 30-33.
3. Shelekhova N.V. Shelekhova T.M. Skvorcova L.I. et al., *Pishhevaya promyshlennost*, 2019, 4, pp. 117-118.
4. Rudakov O.B., *Laboratoriya i proizvodstvo*, 2018, Vol. 1(1), pp. 120-132.
5. Shelexova N.V. Polyakov V.A., *Pivo i napitki*, 2017, Vol. 1, pp. 34-36.
6. Zolotov Yu.A. Revelskij I.A., *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2018, Vol. 73, No 8, pp. 646-648.
7. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya., *Sorbtsionnyye khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 203- 213.
8. Logutov V.I. Detektory dlya gazovyx xromatografov. Vybora detektora podgotovka k rabote i ocenka sostoyaniya xroma-tografa po osnovnym karakteristikam detektora. Nizhnij Novgorod. Natsionalnyj issledovatel'skij Nizhegorodskij gosudarstvennyj universitet im. N.I. Lobachevskogo, 2017, 52 p.
9. Handbook of Alcoholic Beverages Technical Analytical and Nutritional As-



- pepts. ed. A.J. Buglass. John Wiley Sons. Ltd., 2011, 1204 p.
10. Nikitina S.Yu. Shaxov S.V. Pylnyj D.V. et al., *Pishhevaya promyshlennost*, 2018, No 6, pp. 56-60.
11. Shelekhova N.V. Shelekhova T.M. Skvorcova L.I. et al., *Pishhevaya promyshlennost*, 2020, 6, pp. 52-56. DOI 10.244110235-2486-2020 -10066.
12. Zaikin V.G. Borisov R.S., *Mass-spektrometriya*, 2021, Vol. 18, No 1, pp. 4-31.
13. Samoxin A.S. Revelskij A.I. Chepel'yanskij D.A. et al., *Mass-spektrometriya*, 2011, Vol. 8, No 1, pp. 65-67.
14. Samoxin A.S. Revelskij I.A., *Analitika i control*, 2012, Vol. 16, No 3, pp. 269-274.
15. NIST 20 (2020) Mass Spectral Library (NISTEPANIH EI MS Library 2020 Release). SoftwareData Version NIST Standard Reference Database. Number 69. May 2020. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD 20899 <http://webbook.nist.gov/chemistry> (data obrashheniya 01.12.2021)
16. Nikitina S.Yu., Rudakov O.B., Grigorev A.M. Proizvodstvo spirta i likyovodochnykh izdelij, 2013, No 4, pp. 38-41.
17. Ng L.K., *Analytica Chimica*, 2002, Vol. 465, pp. 309-318.
18. Lebedev A.T., *Mass-spektrometriya dlya analiza obektov okruzhayushhej sredy*, M., Texnosfera, 2013, 632 p.
19. Silverstein R.M., Morrill T., Bassler C. Spectrometric identification of organic compounds, John Wiley Sons. 1991. 475 p.
20. Savchuk S.A. Nuzhnyj V.P. Rozhanec V.V. Khimiya i toksikologiya etilovogo spirta i napitkov izgotovlennykh na ego osnove. Khromatograficheskij analiz spirtnyx napitkov. M., Lenand. 2017. 184 p.
21. Brazier I.L., Forensic applications of mass-spectrometry, 1995, pp. 259-289.
22. Pyckij I.S. Kuznecova E.S. Buryak A.K., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021, Vol. 21, No 1, pp. 69-76.
23. McLafferty F.W. Stauffer D.B., *Mass Spectrometry*, 1984, Vol. 58, pp. 139-149.
24. Watson D.G., *Mass Spectrometry*, 2018, Vol. 3, No 5, pp. 607-629.
25. Zolotov Yu.A., *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2021, Vol. 76, No 1, pp. 5-19.
26. Becker J.S., Inorganic mass spectrometry. Principles and Applications, Wiley Interscience, 2008, 518 p.
27. Lebedev A.T. Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii, M., Binom. Laboratoriya znaniy, 2003, 493 p.
28. Zaikin V.G. Borisov R.S., *Mass-spektrometriya*, 2021, Vol. 18, No 1, pp. 4-31.
29. Muratshin A.M. Galkin E.G. Nigmatullin A.T. et al., Opredelenie proisxozhdeniya etilovogo spirta metodom xromato-mass-spektrometrii. Rezhim dostupa [http://fromserge.narod.ru/metod\\_khromato-mass-spektrometrii.pdf](http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf)(data obrashheniya 03.12.2021).

### Информации об авторах / Information about the authors

**Н.В. Шелехова** – д.т.н., заведующая лабораторией хроматографии питания и биотехнологии, Москва

**N.V. Shelekhova** – doctor of technical sciences, Head of the Laboratory of chromatography, Russian Research Institute of Food Biotechnology is a Branch of Federal Research Center of Food, Biotechnology and Food Safety, Moscow, e-mail: [4953610101@mail.ru](mailto:4953610101@mail.ru)

Статья поступила в редакцию 13.12.2021; одобрена после рецензирования 18.01.2022; принята к публикации 19.01.2022.

The article was submitted 13.12.2021; approved after reviewing 18.01.2022; accepted for publication 19.01.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:543.421;422:615.322

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9026

### **Селективность и задерживающая способность композиционных мембран при нанофильтрации сильно загрязненных сточных вод**

**Динар Дильшатович Фазуллин<sup>✉</sup>, Геннадий Витальевич Маврин**

Казанский федеральный университет, Набережночелнинский институт, Набережные Челны, Россия, denr3@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** В работе исследованы свойства композиционных мембран и основные параметры процесса нанофильтрации сточных вод. Композиционная мембрана НАЦ-3 получена на подложке из нейлоно-вой сетки с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы. Поверхностные свойства исходной подложки и композиционной мембраны исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки «LEO-1430 VP». Коэффициент задержания мембран определен по составу ионов, содержание которых установлено методами ионной хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Нанофильтрации подвергали сточную воду полигона ТКО, с УЭП равной 4270 мкСм/см. За время процесса нанофильтрации, в течение 60 минут, наблюдается снижение проницаемости мембраны НАЦ-3 в 3 раза. Производительность мембран интенсивно снижается в течение первых 1-3 минут процесса, что связано с явлением концентрационной поляризации из-за высокой концентрации растворенных солей и органических соединений, которое, в последующем, приводит к образованию над поверхностным слоем мембраны гелевого слоя, также сорбции коллоидных частиц в порах мембраны. Среднее значение проницаемости мембраны по сточной воде составило 0.074 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>с·КПа при давлении 0.65 МПа, что в 3 раза ниже производительности мембраны по дистиллированной воде.

По результатам исследования коэффициент задержания поллютантов из сточной воды в среднем составил 0.62. Коэффициент задержания у полученной мембраны высокий по отношению к многовалентным ионам – 0.84, по ионам тяжелых металлов – 0.7 и по показателям ХПК и цветности воды порядка 0.9, что не уступает характеристикам коммерческой мембраны нанофильтрации марки ОПМН П. Результаты исследования могут быть использованы в областях мембранной технологии, химической технологии, промышленной экологии.

**Ключевые слова:** композиционная мембрана, нейлон, ацетат целлюлозы, очистка сточных вод, ионная хроматография, селективность, проницаемость

**Для цитирования:** Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В. Селективность и задерживающая способность композиционных мембран при нанофильтрации сильно загрязненных сточных вод // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 1. С. 69-78. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9026>

Original article

### **Selectivity and retention capacity of composite membranes for nanofiltration of heavily polluted wastewater**

**Dinar D. Fazullin<sup>✉</sup>, Gennady V. Mavrin**

**Lyudmila A. Deineka<sup>1</sup>, Vladimir F. Selemenev<sup>2</sup>**

Kazan Federal University, Naberezhnye Chelny Institute, Naberezhnye Chelny, Russia, denr3@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** In our study, we analysed the properties of composite membranes and the basic parameters of the wastewater nanofiltration process. The composite NATs-3 membrane was produced on a nylon mesh substrate with a cellulose acetate surface layer. The surface properties of the original substrate and the composite membrane were investigated using a LEO-1430 VP scanning electron microscope (SEM). The membrane retention

coefficient was determined by ion composition studied by ion chromatography and atomic absorption spectroscopy.

Wastewater from a landfill was subjected to nanofiltration, with a specific electrical conductivity of 4270  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . During the nanofiltration process, the permeability of the NATs-3 membrane decreased by 3 times in 60 minutes. The membrane capacity reduced significantly during the first 1-3 minutes of the process. It was due to the concentration polarisation phenomenon induced by the high concentration of dissolved salts and organic compounds. This results in the formation of a gel layer over the membrane surface as well as the sorption of colloidal particles in the membrane pores. The average value of the membrane permeability for wastewater was  $0.074 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{KPa}$  at a pressure of 0.65 MPa, which is 3 times lower than the membrane permeability for distilled water.

The results of the study show the average pollutant retention coefficient from wastewater was 0.62. The obtained membrane had high retention coefficient in relation to multivalent ions - 0.84, to heavy metal ions - 0.7, and in relation to the COD and colour of water - of about 0.9. The results equal the performance of a commercial OPMN-P nanofiltration membrane. The results of the study can be used in membrane technology, chemical technology, and industrial ecology.

**Keywords:** composite membrane, nylon, cellulose acetate, wastewater treatment, ion chromatography, selectivity, permeability

**For citation:** Fazullin D.D., Mavrin G.V. Selectivity and retention capacity of composite membranes for nanofiltration of heavily polluted wastewater. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 69-78. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9026>

## Введение

Фильтраты свалок твердых коммунальных отходов (ТКО) это высокотоксичные сточные воды, содержащие различные загрязнители, такие как органические соединения, биологические организмы, ксенобиотики, тяжелые металлы, неорганические соли и аммиак. Постоянно растущие требования к охране окружающей среды создают во многих странах проблемы с очисткой сточных вод, образующихся на полигонах ТКО. Традиционные методы очистки сточных вод такие как: методы осаждения, фильтрация, флотация, коагуляция, химические, биологические и термические методы не обладают высокой задерживающей способностью, что в свою очередь наносит вред окружающей природной среде. Одним из способов повышения степени очистки данных типов сточных является интеграция традиционных методов с мембранными технологиями.

Применение мембранных технологий повышает эффективность очистки сточных вод более чем на 95%, повышается и производительность очистки сточных вод при более низких затратах в сравнении с традиционными методами. Из баромембранных процессов наиболее опти-

мальным для очистки сточных вод является процесс нанофильтрации [1-4]. Характеристики нанофильтрации находятся между ультрафильтрацией и обратным осмосом, и разделение происходит как за счет разделения потока, так и за счет механизмов диффузии раствора. Некоторые нанофильтрационные мембраны имеют поверхностный заряд, препятствующий прохождению сильнополярных молекул и заряженных ионов. Технология нанофильтрации используется в различных системах очистки воды и сточных вод. Основная задача нанофильтрации – селективное удаление ионов и органических соединений. Для процесса нанофильтрации требуется более низкое рабочее давление, чем процессу обратного осмоса, так же мембраны нанофильтрации отличаются большой удельной производительностью чем мембраны обратного осмоса.

Коммерческие мембраны нанофильтрации часто используются для очистки сточных вод. Так в работе [5] авторы установили степень очистки сточных вод из полигона ТКО методом нанофильтрации по таким показателям, как химическое потребление кислорода (ХПК), содержание нитрат ионов, катионов аммо-



ния, ионов тяжелых металлов. Задерживающая способность мембраны по данным показателям была близка к 85%, за исключением нитрат- и аммоний-ионов. В работе [6] нанофильтрацию сточных вод полигона ТКО провели с использованием коммерческих полимерных мембран марок SR100 и NP030. Степень очистки сточных вод оценили по показателю ХПК, которая составила 90%. Концентрация ХПК после очистки соответствовала требованиям норматива. А в работе [7] авторы исследовали очистку сточных вод из полигона содержащих отходы фармацевтического происхождения методами озонирования, нанофильтрации и мембранного биореактора. Из использованных методов наиболее эффективным оказался метод нанофильтрации со степенью очистки от 79 до 99% в зависимости от удаляемого показателя.

К одним из опасных компонентов, содержащимся в сточных водах полигона ТКО, относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). В работе [8] исследовали способность удаления данных соединений методом нанофильтрации с использованием мембраны из тонкопленочного полиамида, по результатам исследования средняя степень очистки 16 видов ПАУ составила более 80%.

Существующие на рынке нанофильтрационные мембранные элементы в основном предназначены для очистки питьевых и технических вод и обладают высокой стоимостью. В настоящее время часто встречаются работы, направленные на разработку композиционных мембран [9,10] или модификацию существующих мембран [11], где основные усилия исследователей направлены на снижение себестоимости получаемых мембран [12], повышение производительности мембран и улучшение поверхностных свойств мембран: прочности, снижение сорбции загрязняющих веществ [13-15].

Цель данной работы заключается в исследовании свойств композиционной

мембраны с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы и основных параметров процесса нанофильтрации сточных вод.

### Экспериментальная часть

Композиционную мембрану марки НАЦ-3 получили путем погружения нейлоновой сетки с размером ячеек 20 мкм в 5%-ный раствор ацетата целлюлозы (АЦ) в ацетоне. Мембрана погружалась в раствор в горизонтальном положении на глубину 0.5-1 см. После извлечения, на поверхности основы образуется тонкий слой АЦ. Для стабилизации поверхностного слоя, мембрана подвергается процессу сушки, которая проводилась в течении суток при комнатной температуре, с последующей сушкой в течении 1 часа при температуре 35°C в лабораторном термостате. Толщина получаемой пленки полимера регулируется повторным нанесением необходимого количества слоев. Так, путем нанесения последующих новых слоев с сушкой между нанесением нового слоя получена нанофильтрационная мембрана НАЦ-3, состоящая из трех слоев АЦ.

Содержание наносимого поверхностного слоя АЦ в составе мембраны установили с помощью аналитических весов марки «CAS CAUW-220D» гравиметрическим методом, путем измерения массы исходной подложки – нейлоновой сетки и по массе полученной мембраны. Класс точности весов по ГОСТ Р 53228-2008 специальный (I), погрешность измерения  $\pm 0.0001$  г.

Общая пористость мембраны – доля объема сообщающихся и изолированных пор в общем объеме пористого тела, определялась путем пропитки образца абсолютно смачивающей мембраны жидкостью и измерением массы до и после пропитки. По полученным данным с учетом плотности жидкости и мембраны рассчитывалась общая пористость:

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{(m_k - m_0)}{V\rho_{\text{ж}}} 100\% \\ &= \frac{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}}}{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}} + \frac{m_0}{\rho_m}} 100\% \end{aligned}$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости;  $\rho_m$  – плотность мембраны;  $m_0$  – масса исходной мембраны;  $m_k$  – масса мембраны после пропитки дистиллированной водой.

Микрофотографии исходной подложки и композитной мембраны получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки «LEO-1430 VP».

Процесс нанофильтрации (НФ) композитной мембраной НАЦЗ и коммерческой мембраной марки ОПМН-П проводился на лабораторной установке мембранного разделения, состоящей из емкости с исходной жидкостью, насоса высокого давления, манометра, мембранного элемента, регулятора давления и емкости для сбора фильтрата. Исходная жидкость разделялась мембраной на фильтрат и концентрат, последний возвращался в емкость с исходной жидкостью. Процесс мембранного разделения проводился в следующих условиях: исходная жидкость – сточная вода полигона ТКО; удельная электрическая проводимость (УЭП) – 4270 мкСм/см; химическое потребление кислорода (ХПК) – 1399 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, рН – 8.0; рабочее давление процесса микрофильтрации – 0.1 МПа, нанофильтрации – 0.65 МПа; температура жидкости – 25.1 °С; конверсия (степень отбора пермеата) – 80-82%.

Для оценки эффективности процесса НФ определяли удельную производительность мембран по дистиллированной и сточной воде, а также задерживающую способность и селективность мембран по показателям цветность воды, химическое потребление кислорода (ХПК), удельная электрическая проводимость (УЭП), по содержанию ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.

Основными параметрами мембран является проницаемость и коэффициент задержания. Проницаемость мембран определялась по дистиллированной и сточной воде, как отношение количества образующегося фильтрата к произведению площади мембраны и времени процесса в пересчете на м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с·кПа.

Концентрацию макро ионов в сточной воде и в фильтрате мембран определяли методом ионной хроматографии на хроматографической системе марки «Стайер-CD» с кондуктометрическим детектированием на аналитической колонке для катионов марки «Shodex IC YS-50». Содержание анионов определяли с использованием аналитической колонки марки «Star-Ion A300».

Концентрацию ионов металлов в исходных растворах и в пермеатах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией марки «Квант Z.ЭТА».

Цветность сточной воды и фильтратов мембран измеряемый в градусах цветности определили фотометрическим методом с помощью спектрофотометра марки «UNICO 2800» измерением оптической плотности анализируемой пробы воды при длине волны 413 нм с последующим определением значения цветности по градуировочному графику.

ХПК является общепринятым, важным и достаточно быстро определяемым показателем для характеристики загрязнения природных и сточных вод органическими соединениями. ХПК определяли титрованием избытка бихромата калия солью Мора.

УЭП проб сточной воды и фильтратов определяли в соответствии с методическими указаниями методом прямой кондуктометрии с помощью кондуктометра марки «Анион-7020».

Водородный показатель проб установили потенциометрическим методом с помощью рН-метра марки «Анион-4100».



Таблица 1. Свойства мембранных элементов  
 Table 1. Membrane element properties

Мембрана	Количество слоев АЦ	Содержание АЦ, % (по массе)	Общая пористость, %	Водопоглощение, %
Сетка из нейлона	-	-	20.5	17.3
НАЦ-3	3	51.2	30.8	39.8
ОПМН-П	-	-	37.6	42.3

### Обсуждение результатов

В результате нанесения АЦ из 5%-ного раствора ацетона на подложку микропористой сетки из нейлона получена композиционная мембрана НАЦ-3, свойства мембран представлены в таблице 1.

После нанесения на подложку трех слоев АЦ, содержание АЦ в мембране составило 45%. Также установлено увеличение водопоглощения и общей пористости мембран после нанесения трех слоев АЦ. Значения общей пористости и водопоглощения коммерческой мембраны оказались больше чем у композиционных мембран на 3.2 и 1.2% соответственно.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии подложки мембраны из нейлоновой сетки и композиционной мембраны НАЦ-3.

По результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 1а) основа мембраны из нейлона представляет собой сетчатый материал с размерами ячеек 20 мкм, а после нанесения композиционного

слоя из АЦ поверхность мембраны становится гладкой (рис. 1б).

Полученную мембрану нанофильтрации НАЦ-3 и коммерческую мембрану марки ОПМН-П использовали для очистки хозяйственной сточной воды, образцы которой были очищены методом микрофильтрации. Начальный объем сточной воды составил 5 дм<sup>3</sup>, с помощью коммерческой мембраны ОПМН-П после очистки получили фильтрат объемом 4.09 дм<sup>3</sup>, с мембраной НАЦ-3 объем фильтрата составил 4.04 дм<sup>3</sup>.

Основными параметрами процесса мембранного разделения являются проницаемость и коэффициент задержания. По результатам исследования установлена проницаемость мембран по дистиллированной и сточной воде, результаты представлены в таблице 2.

Начальная проницаемость подложки мембраны высокая – 285 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с·КПа, но после нанесения трех слоев из ацетата целлюлозы снижается в 1300 раз до 0.21 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с·КПа, что выше проницаемости коммерческой мембраны марки

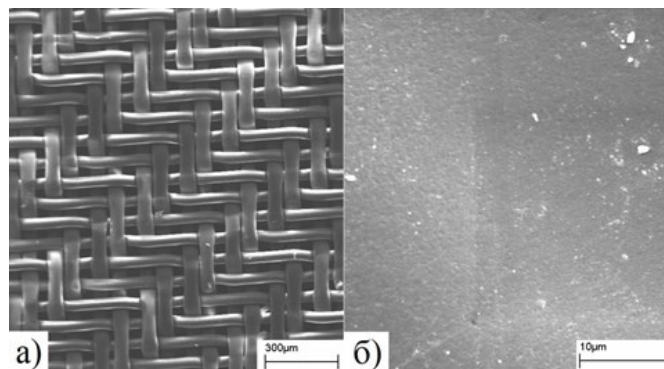


Рис. 1. Электронные микрофотографии мембран: а) подложка из нейлоновой сетки (увеличение 100 раз); б) композиционная мембрана НАЦ-3 (увеличение в 1000 раз)

Fig. 1. Electron micrographs of the membranes: a) nylon mesh substrate (100-fold magnification); b) NATs-3 composite membrane (1000-fold magnification).

Таблица 2. Проницаемость нанофильтрационных мембран  
Table 2. Permeability of the nanofiltration membranes

Мембрана	Процесс	Рабочее давление, МПа	Проницаемость мембран, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{КПа}$ (P=0.95, n=2)	
			по дист. воде	по сточной воде
Сетка из нейлона	МФ	0.1	285±29	271±27
НАЦ-3	НФ	0.65	0.21±0.02	0.074±0.007
ОПМН-П	НФ	0.65	0.20±0.02	0.064±0.006

ОПМН-П. Проницаемость мембран при очистке сточной воды снижается 2.7-3.2 раза в сравнении с проницаемостью по дистиллированной воде, что связано с высокой степенью загрязненностью сточной воды, состав которой представлен в таблице 3.

В ходе экспериментов определены изменения проницаемости процесса нанофильтрации сточной воды в зависимости от времени с использованием композиционной и коммерческой мембран. Результаты представлены на рисунке 2.

За время процесса нанофильтрации в течение 60 минут наблюдается снижение проницаемости мембраны НАЦ-3 в 3 раза. Проницаемость мембран интенсивно снижается в течение первых 1-3 минут процесса, что связано с явлением концентрационной поляризации из-за высокой концентрации растворенных солей и органических соединений, которое, в последующем, приводит к образованию над поверхностным слоем мембраны гелевого слоя, а также с сорбцией коллоидных частиц в порах мембраны. Для восстановления проницаемости мембран предлагается регенерация путем обратной промывки мембранных элементов в течение 10 минут с 1-3% раствором додецилсульфата натрия при температуре раствора 30-35°C и последующая промывка водопроводной или дистиллированной водой.

Состав и свойства сточной воды до и после очистки методом нанофильтрации представлены в таблице 3. Хроматограммы исследования состава катионов в исходной сточной воде и в фильтраатах мембран представлены на рисунке 3.

В исходной сточной воде превышены допустимые значения концентраций согласно постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 № 1134 по следующим показателям: ХПК, ионы железа, ионы цинка. Если данный водный объект отнести к рыбохозяйственным, то в концентрации поллютантов в сточной воде превышают по следующим показателям: хлорид-ион, нитрат-ион, сульфат-ион, фосфат-ион, аммоний-ион, ионы калия, ионы натрия, ХПК, а также по всем исследованным ионам тяжелых металлов. После очистки сточной воды с помощью нанофильтрационных мембран марки НАЦ-3 и ОПМН-П наблюдается снижение концентрации загрязняющих веществ. Допустимые концентрации загрязняющих веществ по первому нормативу в фильтраатах мембран не превышают норматив. При сравнении с концентрацией поллютантов с ПДК для вод рыбохозяйственного значения остаются превышения по показателям: хлорид-ион, фосфат-ион, аммоний-ион, ионы калия, натрия, магния, железа, меди, марганца, цинка. В случае необходимости очистки сточных вод до требований нормативов рыбо-хозяйственного значения потребуется доочистка с помощью мембран обратного осмоса.

Коэффициент задержания нанофильтрационных мембран установленная при очистке сточной воды представлена в таблице 4.

По результатам исследования в среднем коэффициент задержания поллютантов из сточных вод с помощью нанофильтрационных мембран НАЦ-3 и ОПМН-П составила соответственно 0.68 и 0.64.



Таблица 3. Состав и свойства сточной воды и фильтратов нанофильтрационных мембран НАЦ-3 и ОПМН-П

Table 3. Composition and properties of wastewater and NATs-3 and OPMN-P nanofiltration membrane filtrates

Показатель	Концентрация (P=0.95, n=2)		Норматив <sup>1</sup>	Норматив <sup>2</sup>	
	Исходная	Фильтрат			
		НАЦ-3			ОПМН-П
Водородный показатель, ед. рН	8.0±0.1	7.6±0.1	7.6±0.1	6-9	-
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1306±313	162±39	155±37	500	-
Цветность, градусы	306±31	22±4	24±5	-	-
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	618±62	328±33	409±41	1000	300
Нитрат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	48.2±4.8	<0.1	<0.1	-	40
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	46.3±4.6	3.1±0.6	2.6±0.5	1000	100
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	10.4±2.1	0.34±0.07	0.19±0.04	12	0.2
Аммоний-ион, мг/дм <sup>3</sup>	575±58	317±32	379±38	-	0.5
Калий, мг/дм <sup>3</sup>	268±29	171±17	164±16	-	50
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>	241±24	136±14	173±17	-	120
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	77.6±7.8	35.4±3.5	56.9±5.7	-	180
Магний, мг/дм <sup>3</sup>	149±15	85.5±8.6	93.1±9.3	-	40
Ионы железа, мг/дм <sup>3</sup>	8.01±1.98	1.74±0.44	1.95±0.49	5	0.1
Ионы меди, мг/дм <sup>3</sup>	0.37±0.09	0.13±0.03	0.15±0.04	1	0.001
Ионы свинца, мг/дм <sup>3</sup>	0.029±0.007	0.006±0.002	0.007±0.002	0.25	0.006
Ионы марганца, мг/дм <sup>3</sup>	0.114±0.029	0.037±0.009	0.031±0.008	1	0.01
Ионы кадмия, мг/дм <sup>3</sup>	0.0029 ±0.0007	0.0007 ±0.0002	0.0014 ±0.0004	0/015	0.005
Ионы цинка, мг/дм <sup>3</sup>	2.08±0.52	0.91±0.23	0.59±0.15	1	0.01

<sup>1</sup>Максимально допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах по постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 №1134; <sup>2</sup>Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения

<sup>1</sup>Maximum permissible values of pollutant concentration in wastewater according to Decree of the Government of the Russian Federation No. 1134 dated November 3, 2016; <sup>2</sup>Maximum permissible concentration (MPC) of harmful substances in water bodies of commercial fishing importance.

По данным таблицы 4 коэффициент задержания в среднем по ионам композиционной мембраной, состоящей из трех слоев АЦ, составила 0.62, а у коммерческой мембраны ОПМН-П равна 0.55. Селективность нанофильтрационной мембраны НАЦ-3 высокая по отношению к ионам NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Ca<sup>2+</sup>, и низкая – по отношению к ионам K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>. При анализе коэффициента задержания мембран в зависимости от валентности ионов, установлено, что по многовалентным ионам селективность выше, чем по одновалентным ионам – 0.84 и 0.45, соответственно. У коммерческой мембраны марки «ОПМН-П» также

отмечен высокий коэффициент задержания по отношению к двухвалентным ионам, которая составляет 0.82, а по одновалентным ионам всего 0.33. Избирательность композитной мембраны по анионам и катионам отличается, коэффициент задержания по анионам лучше и составляет 0.84, по катионам – 0.44.

Коэффициент задержания ионов тяжелых металлов мембраной НАЦ-3 в среднем составляет 0.7, что чуть выше чем у мембраны ОПМН-П. Селективность мембраны НАЦ-3 по ионам тяжелых металлов располагается в следующем порядке: Pb<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>.

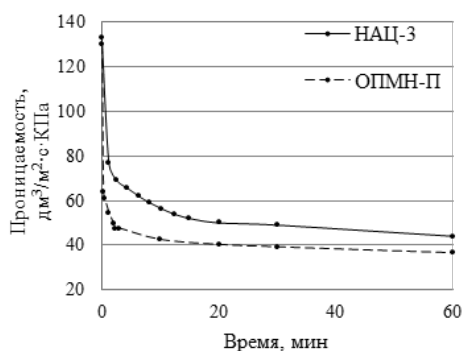


Рис. 2. Зависимость проницаемости мембран от времени процесса нанофильтрации: сплошная линия – НАЦ-3; прерывистая линия – ОПМН-П.

Fig. 2. Dependence of membrane permeability on the time of the nanofiltration process: solid line – NATs-3; dashed line – OPMN-P.

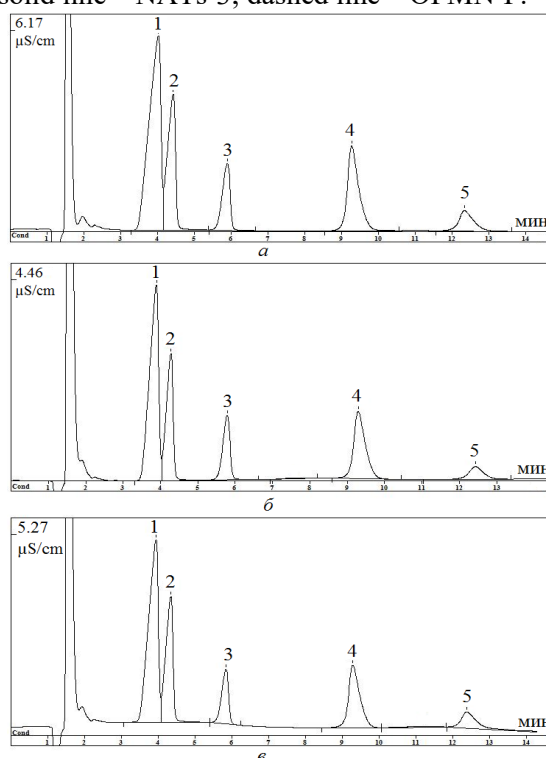


Рис. 3. Хроматограммы катионного состава исследуемых проб полученные на хроматографической системе «Стайер-CD» с кондуктометрическим детектированием на аналитической колонке «Shodex IC YS-50»: а – исходная сточная вода; б – фильтрат НАЦ-3; в – фильтрат ОПМН-П (1 –  $\text{NH}_4^+$ ; 2 –  $\text{Na}^+$ ; 3 –  $\text{K}^+$ ; 4 –  $\text{Mg}^{2+}$ ; 5 –  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Fig. 3. Chromatograms of the cationic composition of the studied samples obtained on the chromatographic system "Stayer-CD" with conductometric detection on the analytical column "Shodex IC YS-50": a - initial waste water; b – NAC-3 filtrate; c – OPMN-P filtrate (1 –  $\text{NH}_4^+$ ; 2 –  $\text{Na}^+$ ; 3 –  $\text{K}^+$ ; 4 –  $\text{Mg}^{2+}$ ; 5 –  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Коэффициент задержания предлагаемой композиционной и коммерческой мембраны по показателю ХПК составила 0.88.

### Заключение

Сточные воды полигона ТКО отличаются высокой концентрацией поллютантов и высокой минерализацией. Для сточной воды методом нанофильтрации полу-

Таблица 4. Коэффициент задержания нанофильтрационных мембран НАЦ-3 и ОПМН-П  
 Table 4. Retention coefficient of nanofiltration membranes NAC-3 and OPMN-P

Показатель	Исходная концентрация (P=0.95, n=2)	Коэффициент задержания	
		НАЦ-3	ОПМН-П
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1306±313	0.88	0.88
Цветность, градусы	306±31	0.93	0.92
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	618±62	0.47	0.34
Нитрат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	48.2±4.8	0.99	0.99
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	46.3±4.6	0.93	0.94
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	10.4±2.1	0.97	0.98
Аммоний-ион, мг/дм <sup>3</sup>	575±58	0.45	0.34
Калий, мг/дм <sup>3</sup>	268±29	0.36	0.38
Натрий, мг/дм <sup>3</sup>	241±24	0.44	0.28
Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	77.6±7.8	0.54	0.27
Магний, мг/дм <sup>3</sup>	149±15	0.43	0.38
Ионы железа, мг/дм <sup>3</sup>	7.92±1.98	0.78	0.75
Ионы меди, мг/дм <sup>3</sup>	0.37±0.09	0.64	0.60
Ионы свинца, мг/дм <sup>3</sup>	0.029±0.007	0.79	0.76
Ионы марганца, мг/дм <sup>3</sup>	0.114±0.029	0.68	0.73
Ионы кадмия, мг/дм <sup>3</sup>	0.0029±0.0007	0.76	0.52
Ионы цинка, мг/дм <sup>3</sup>	2.08±0.52	0.56	0.72

чена композиционная мембрана с поверхностным слоем из АЦ. С помощью композиционной мембраны нанофильтрации НАЦ-3 и коммерческой ОПМН-П проведена очистка сточной воды. По результатам исследования коэффициент задержания поллютантов из сточных вод с помощью мембраны НАЦ-3 и ОПМН-П составила 0.68 и 0.64, соответственно. Проницаемость мембран нейлон-АЦ3 и ОПМН-П по сточной воде составила соответственно 0.074 и 0.064 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с·КПа при давлении 0.65 МПа, что в 3 раза ниже, чем производительность мембран по дистиллированной воде. Выявлена высокая селективность мембраны НАЦ-3 по отношению к ионам NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, коэффициент задержания по которым более 0.93. Коэффициент задержания ионов тяжелых металлов Pb<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Cd<sup>2+</sup> составляет 0.75.

Таким образом, на основании проведенных исследований по очистке сточных вод, композиционная мембрана НАЦ-3 обладает высокой селективностью в отношении многовалентных

ионов и высоким коэффициентом задержания по показателю ХПК, не уступающих коммерческой мембране нанофильтрации. На практике возможно использование композиционной мембраны для доочистки сточных вод после первичных методов очистки.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников/ References

1. Fazullin D. D., Mavrin G. V., Fazullina L.I., Nasyrov I.A., *Helix*, 2019, Vol. 9 (5), pp. 5563-5567.
2. Li Y., Xiong S., Tang X.Y., Wu H. et al., *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, Vol. 9 (6), Article number 106371. doi: 10.1016/j.jece.2021.106371.



3. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Salakhova A.N., *Membranes and Membrane Technologies*, 2020, Vol. 2, No 2, pp. 115-124. doi: 10.1134/S2517751620020067.
4. Kong F.-X., Wang Y.-K., Cao J.-M., Sun G.-D. et al., *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2021, Vol. 7 (12), pp. 2390-2396. doi: 10.1039/d1ew00523e.
5. Mohammad A.W., Hilal N., Pei L.Y., *International Journal Of Green Energy*, 2004, Vol. 1 (2), pp. 251-263. doi: 10.1081/GE-120038756
6. Almeida R., Couto J.M.D., Gouvea R.M., Oroski F.D. et al., *Waste Management & Research*, 2020, Vol. 38 (10), pp. 251-263. doi: 10.1177/0734242X20933333.
7. Matosic M., Terzic S., Jakopovic H.K., Mijatovic I. et al., *Water Science And Technology*, 2008, Vol. 58 (3), pp. 597-602. doi: 10.2166/wst.2008.700.
8. Smol M., Wlodarczyk-Makula M., Skowron-Grabowska B., *Desalination And Water Treatment*, 2017, Vol. 69, pp. 335-343. doi: 10.5004/dwt.2017.20241.
9. Wu Y., Yao R., Zhang X., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, Vol. 9, Issue 3, pp. 105164. doi:10.1016/j.jece.2021.105164.
10. Hezarjaribi M., Bakeri G., Sillanpaa M., Chaichi M.J. et al., *Journal of Environmental Management*, 2021, Vol. 284, pp. 111996. doi:10.1016/j.jenvman.2021.111996.
11. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O. et al., *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, Vol. 12. (5), pp. 1229-1235. doi: 10.1134/S2075113321050105.
12. Volkov A.O., Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B., *Separation and Purification Technology*, 2021, Vol. 254, Article Number: 117562. doi:10.1016/j.seppur.2020.117562
13. Alvarenga A.D., Correa D.S., *Journal of Cleaner Production*, 2021, Vol. 285, pp. 125376. doi:10.1016/j.jclepro.2020.125376.
14. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., *Membranes and Membrane Technologies*, 2021, Vol. 3 (2), pp. 107-113. doi: 10.1134/S2517751621020049.
15. Park S.Y., Chung J.W., Kwak S.Y., *Journal of membrane science*, 2015, Vol. 491, pp. 1-9. doi:10.1016/j.memsci.2015.05.007.

### Информации об авторах / Information about the authors

**Д.Д. Фазуллин** – к.т.н., доцент Набережночелнинского института КФУ, Набережные Челны

**Г.В. Маврин** – к.х.н., доцент Набережночелнинского института КФУ, Набережные Челны

**D.D. Fazullin** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Naberezhnye Chelny Institute of the Kazan Federal University, Naberezhnye Chelny, E-mail: [denr3@yandex.ru](mailto:denr3@yandex.ru)

**G.V. Mavrin** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Naberezhnye Chelny Institute of the Kazan Federal University, Naberezhnye Chelny, E-mail: [mavrin-g@rambler.ru](mailto:mavrin-g@rambler.ru)

Статья поступила в редакцию 08.12.2021; одобрена после рецензирования 09.02.2022; принята к публикации 10.02.2022.

The article was submitted 08.12.2021; approved after reviewing 09.02.2022; accepted for publication 10.02.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.395.56:547

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9034

### Определение $\alpha$ - и $\beta$ -нафтолов в их смесях с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием

Эльмира Иршатовна Цыгулёва<sup>1</sup>✉,  
Сергей Юрьевич Доронин<sup>1</sup>, Олег Борисович Рудаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет, Саратов, Россия, musja2525@mail.ru✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

**Аннотация.** Работа посвящена отдельному и суммарному определению  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов с предварительным их мицеллярно-экстракционным концентрированием неионными ПАВ и применением цифровой цветометрии. Способ определения основан на цветных реакциях  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов с 4-нитро-фенилдиазонием, 4-аминоантипирином и мицеллярной экстракции продуктов их взаимодействия – азосоединений и хинониминнов. Этот способ позволяет определять  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы на уровне ПДК с погрешностью, не превышающей 10%. Для количественного определения нафтолов применены обобщенные цветометрические параметры в цветовой системе RGB – площадь (S) и периметр (P) лепестковых диаграмм, полученных по результатам оценки интенсивностей цветовых компонент R, G и B двух хромофорных реакций, основанных на получении окрашенных дериватов по реакции диазотирования и азосочетания, а также окислительной конденсации нафтолов. Цветометрические лепестковые диаграммы дериватов  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтола имеют индивидуальный профиль из-за различий в их строении, что позволяет проводить идентификацию.

Для сравнения профилей лепестковых диаграмм изомерных нафтолов и их смесей применены коэффициенты близости массивов, по которым можно прогнозировать соотношение изомеров в смеси. Геометрические параметры лепестковых диаграмм индивидуальных изомеров нафтолов в полулогарифмических координатах удовлетворительно описываются линейными уравнениями  $S = \text{blg}C - a$  и  $P = \text{blg}C - a$  (степень аппроксимации  $R^2 \geq 0.97$ ) и могут быть использованы для определения их концентраций в пределах  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$  М. Для оценки правильности цветометрического определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов применен метод изократической обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием при 265 нм. Показано, что концентрирование дериватов  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов простыми и комбинированными системами на основе неионных ПАВ позволяет отдельно определять их в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$  М. Разработанный способ является экспрессным, экономически и экологически выгодным, по сравнению с методом ВЭЖХ, так как не требует применения летучих и токсичных растворителей и дорогостоящего оборудования.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтол, поверхностно-активные вещества, мицеллярная экстракция, цифровая цветометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография

**Благодарности:** часть экспериментальных исследований проводили на базе Коллективного исследовательского центра им. проф. Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета, который частично поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации, Проект № 2021-2296-512-0001-060.

**Для цитирования:** Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю., Рудаков О.Б. Определение  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов в их смесях с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 1. С. 79-88. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9034>



Original article

## Determination of $\alpha$ - and $\beta$ -naphthols in their mixtures with micellar extraction preconcentration

Elmira I. Tsyguleva<sup>1</sup>✉, Sergey Yu. Doronin<sup>1</sup>, Oleg B. Rudakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Saratov State University, Saratov, Russia, musja2525@mail.ru✉

<sup>2</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh

**Abstract.** The study is devoted to the separate and cumulative determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols with micellar extraction preconcentration by non-ionic surfactants and the use of digital colourimetry. The determination method is based on colour reactions of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols with 4-nitrophenyldiazonium, 4-aminoantipyrine, and micellar extraction of their interaction products, which are azo compounds and quinonimines. This method allows the determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols at the MPC level with an error not exceeding 10%. For the quantitative determination of naphthols, we applied generalised colourimetric parameters in the RGB colour system. We used the area (S) and perimeter (P) of the radar charts obtained by evaluating the intensity of R, G, and B colour components of two chromophore reactions. The reactions were based on the production of coloured derivatives by diazotation and azocoupling, as well as the oxidative condensation of naphthols. The colourimetric radar charts of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthol derivatives have an individual profile due to differences in their structure, which allows for their identification.

In order to compare the profiles of the radar charts of isomeric naphthols and their mixtures, we applied the similarity coefficients of the vector arrays. The coefficients allowed us to predict the ratio of isomers in a mixture. The geometrical parameters of the radar charts of single naphthol isomers in semi-logarithmic coordinates are adequately described by the linear equations  $S = \lg C - a$  and  $P = \lg C - a$  (approximation degree  $R^2 \geq 0.97$ ). The parameters can be used to determine the concentration of the isomers in the range of  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  M. To assess the accuracy of the colourimetric determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols, we used isocratic reversed-phase HPLC with UV detection at 265 nm. It was shown that the concentration of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthol derivatives in simple and combined non-ionic surfactant systems allowed their separate determination in the concentration range from  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  M. The developed process is an express method, it is economically and environmentally superior to the HPLC method as it requires no volatile and toxic solvents or expensive equipment.

**Keywords:**  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthol, surfactants, micellar extraction, digital colourimetry, high performance liquid chromatography

**For citation:** Tsyguleva E.I., Doronin S.Yu., Rudakov O.B. Determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols in their mixtures with micellar extraction preconcentration. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 79-88. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9034>

### Введение

Нафтолы и их производные широко применяются в производстве красителей различного назначения, антиоксидантов, ядохимикатов, лекарственных препаратов, полупродуктов органического синтеза. Нафтолы можно отнести к экотоксикантам и контаминантам, регулярное попадание этих соединений в организм человека приводит к необратимым поражениям зрения, почек, расстройствам нервной системы, кровообращения. Определение как суммарного содержания на уровне долей ПДК (ПДК  $\alpha$ -нафтола –

0.1 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК  $\beta$ -нафтола – 0.4 мг/дм<sup>3</sup>), так и раздельное определение нафтолов в окружающей среде является актуальной аналитической задачей.

Для определения нафтолов применимы методы ВЭЖХ, капиллярный электрофорез, электрохимические и оптические методы [1-3].

При определении низких содержаний нафтолов важную роль играет разделение и концентрирование аналитов [1]. Для этого применяют различные виды экстракции: жидкостно-жидкостную (ЖЖЭ), твердофазную экстракцию (ТФЭ), сверхкритическую флюидную и

парофазную экстракцию (ПФЭ), экстракционное вымораживание, экстракцию «в точке помутнения» (Cloud point extraction, мицеллярная экстракция), а также сорбционные и хроматографические методы [1-5].

Цель работы – разработка экспрессного и чувствительного цветиметрического способа как отдельного определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов, так и их суммы, основанного на применении мицеллярной экстракции «в точке помутнения» и цифровой цветиметрии, а в качестве арбитражного способа – разработка методики определения смеси нафтолов с помощью изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Весы аналитические WP-11, 2 класс точности (ГОСТ 24104-88Е). Сушильный шкаф СНОЛ ( $t=20-300$  °С). Цифровой фотоаппарат «Samsung A8+». Двухлучевой сканирующий спектрофотометр Shimadzu UV-1800. Программа обработки цифровых данных Adobe Photoshop CS6.

**Реагенты.** Неионный ПАВ – тритон X-100 ( $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ , где  $n=9-10$ ), массовая доля основного вещества не менее 99.9%, карбонат натрия безводный, ГОСТ 83, 4-аминоантипирин, ТУ 6-09-3948,  $K_3Fe(CN)_6$ , ГОСТ 4206, кислота соляная, ГОСТ 3118-77, чда, гидроксид

натрия (NaOH, чда, ГОСТ 9285-78), нитрит натрия ( $NaNO_2$ ), ГОСТ 4197-74, х.ч., 4-нитроанилин, ( $C_6H_6N_2O_2$ ), ГОСТ 5274-75, ч.,  $\alpha$ -нафтол ( $C_{10}H_8O$ ). ГОСТ 5838-79,  $\beta$ -нафтол ( $C_{10}H_8O$ ), ГОСТ 923-80.

**Методика получения мицеллярных фаз НПАВ.** Для суммарного и отдельного определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов предложен мицеллярно-экстракционный вариант их предварительного концентрирования, основанный на методологии экстракции в «точке помутнения» (СР-экстракция) [6]. Схематически процесс фазового разделения представлен на рис. 1.

Методология СР-концентрирования основана на разделении гомогенных растворов, как правило, неионных ПАВ на две изотропные фазы: мицеллярную фазу, обогащенную ПАВ и водную фазу, содержащую ПАВ с концентрацией до критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Такое поведение водных растворов ПАВ происходит при воздействии различных факторов: нагревании, изменении pH, добавлении различных высаливающих агентов [6].

Мицеллярной СР-экстракции предшествовала стадия получения дериватов – аналитов (интенсивно окрашенных соединений), полученных по двум реакциям.

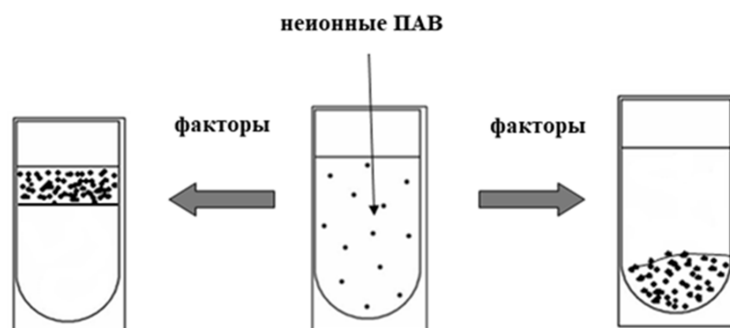


Рис. 1. Схема формирования мицеллярной фазы, насыщенной ПАВ и концентрирования в ней аналитов в водных растворах

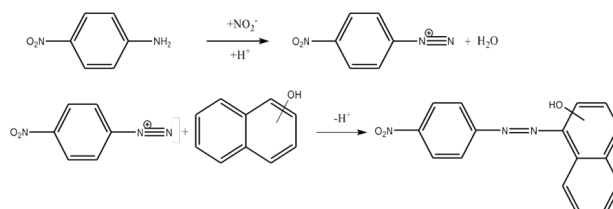
Fig. 1. Schematic for the formation of a micellar phase saturated with surfactants and the concentration of analytes in this phase in aqueous solutions

**Реакция 1.** В пробирки общим объемом 10 мл вносили  $0.15 \text{ см}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  спиртового раствора 4-нитроанилина (4-НА),  $0.15 \text{ см}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$   $\text{NaNO}_2$  и  $0.5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ , тщательно перемешивали. Через 5 мин в эти же пробирки с приготовленным диазотированным 4-нитроанилина вносили нафтол в интервале концентраций от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  $1.25 \text{ см}^3$  20%-ного тритона X-100;  $0.35 \text{ см}^3$  этанола;  $1.4 \text{ см}^3$  10 М  $\text{NaOH}$ , содержимое пробирок тщательно перемешивали.

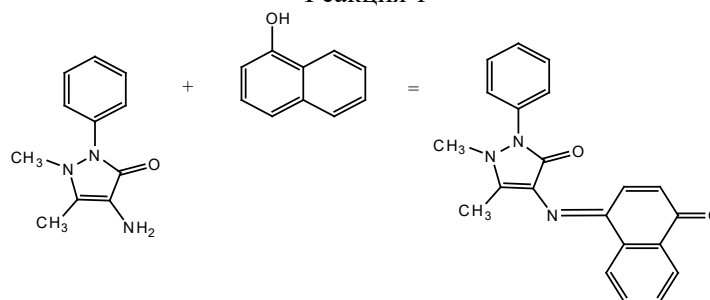
**Реакция 2.** В качестве второй применяли реакцию взаимодействия  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов с 4-аминоантипирином (4-АА). В пробирках общим объемом  $10 \text{ см}^3$ , вносили фенол, концентрацией от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $0.05 \text{ см}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$  спиртового раствора 4-АА,  $0.05 \text{ см}^3$  8%-го  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $1 \text{ см}^3$  1.25 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $0.75 \text{ см}^3$  20%-го тритона X-100, содержимое тщательно перемешивали. После чего пробирки нагревали на водяной бане при температуре  $80\text{-}90^\circ\text{C}$ , а затем охлаждали холодной водой и (или) в холодильнике.

Luna C18,  $150 \times 4.60 \text{ мм}$ , размер зерен 5 мкм. Предколонка Phenomenex KJO-4282, ВЭЖХ security guard картридж C18. Спектрофотометрический детектор UVV-104, длина волны 265 нм. Объем пробы 50 мкл.

**Цветометрическая обработка и построение лепестковых диаграмм.** Для цветометрического определения аналитов фрагмент цветного изображения окрашенных фаз ПАВ, полученного цифровой фотокамерой при дневном освещении (300 люкс) в стандартных пробирках с толщиной поглощающего слоя  $l=1 \text{ см}$ , усредняли, применяя графический редактор Adobe Photoshop CS6, до одного пикселя с помощью фильтра «пикселизация». После усреднения цвета, определяли интенсивность цветовых параметров  $R, G, B$ . Для количественного цветометрического определения нафтолов цифровые изображения представляли в виде лепестковых диаграмм (ЛД). Последние состояли из шести осей, каждая из которых соответствовала значениям интенсивностей ( $F_i$ ) цветовых координат



Реакция 1



Реакция 2

**ВЭЖХ разделение  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов.** Высокоэффективный жидкостной хроматограф «Стайер» («Аквилон», Россия). Подвижная фаза: ацетонитрил (марка HPLC-grade) – вода (бидистиллированная), 1:1 (по объему). Расход подвижной фазы –  $0.8 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Колонка Phenomenex

в цветовой модели  $RGB$  для двух хроматофорных реакций. ЛД строили в оболочке электронных таблиц Microsoft Excel [7,8].

Для оценки содержания фенола рассчитывали геометрические параметры площади ( $S$ ) и периметра ( $P$ ) лепестковых диаграмм по формулам:



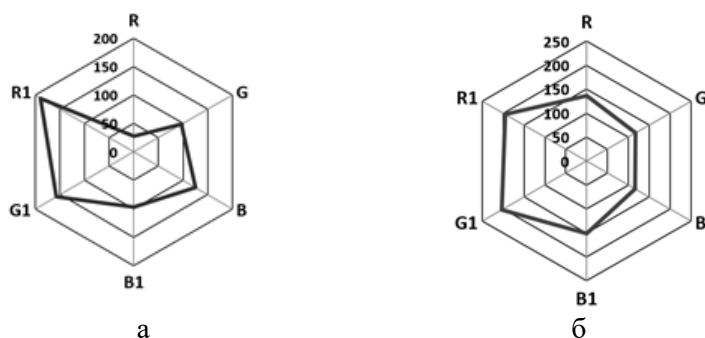


Рис. 2. Профили лепестковых диаграмм при определении нафтолов:  
 а) α-нафтол; б) β-нафтол

Fig. 2. Profiles of the radar charts for the determination of naphthols: a) α-naphthol; b) β-naphthol

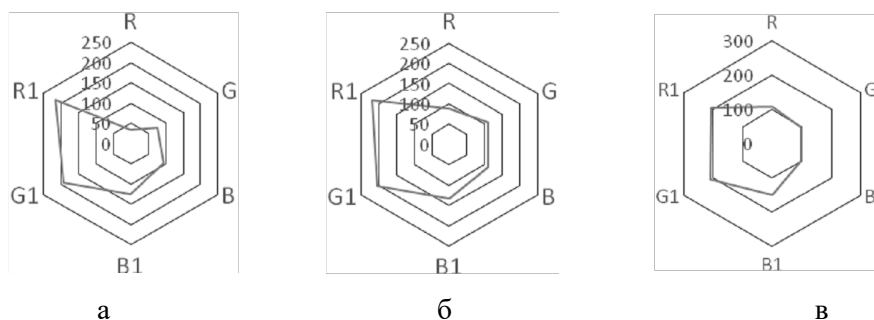


Рис. 3. Профили лепестковых диаграмм смесей α-нафтол : β-нафтол: а) 9:1; б) 5:5; в) 1:9  
 Fig. 3. Profiles of the radar charts of the α-naphthol:β-naphthol mixtures: a) 9:1; b) 5:5; c) 1:9

$$P = \sum \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \times \cos(ab)} \quad (1)$$

$$S = \sum [\frac{1}{2} a+b \times \sin(ab)] \quad (2)$$

где  $a, b$  – стороны треугольника;  $\cos(ab)$  – косинус угла между сторонами  $a$  и  $b$ .  $\sin(ab)$  – синус угла между сторонами  $a, b$ .

### Обсуждение результатов

Для оценки хромофорного эффекта 2-х параллельных хромофорных реакций, (см. реакцию 1 и реакцию 2 в экспериментальной части) получены интегральные цветометрические данные в виде ЛД с 6 осями (рис.2) по методике [8].

Как видно из рис. 2, изомерные нафтолы имеют индивидуальные профили полученных ЛД. Таким образом, применение цветометрических параметров не одной, а двух хромофорных реакций дериватизации, осуществляемых параллельно для одного и того же анализата, позволяет уверенно различить α-нафтол и β-нафтол. Ранее такой подход эффективно был применен для определения некоторых фенолов [8]. Чтобы определить

возможность применения цветометрических ЛД для контроля смесей изомерных нафтолов, получили ЛД таких смесей, в которых соотношение α- и β-нафтолов составило 9:1, 5:5 и 1:9. Геометрия ЛД этих смесей представлена на рис. 3.

В работе [8] предложен способ сравнения ЛД, полученных по результатам цветометрических измерений. Если массив данных представлен шестью различными параметрами, сведенными в ЛД, то общий метод распознавания заключается в следующем: все данные кодируются одним шестимерным действительным вектором  $a = (a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6)$ . Сравнение с другим массивом данных, представленным вектором  $b = (b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6)$ , осуществляется на основе скалярного произведения  $(a, b) = \sum a_i b_i$ . Если векторы  $a$  и  $b$  идентичны, то  $(a - b, a - b) = 0$ , а мерой отличия выступает относительная величина, названная коэффициентом близости векторных массивов:

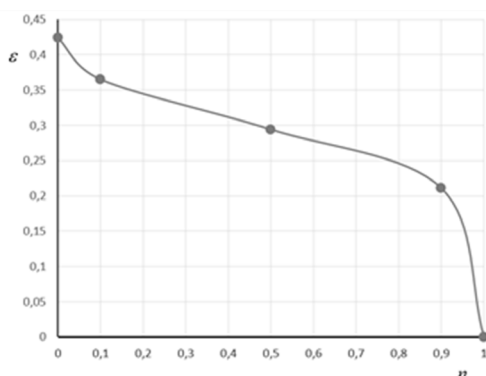


Рис. 4. Зависимость коэффициента близости векторных массивов  $\varepsilon$  от соотношения изомеров нафтола,  $n$  – массовая доля  $\alpha$ -нафтола

Fig. 4. Dependence of the similarity coefficient of the vector arrays  $\varepsilon$  on the ratio of naphthol isomers,  $n$  is the mass fraction of  $\alpha$ -naphthol

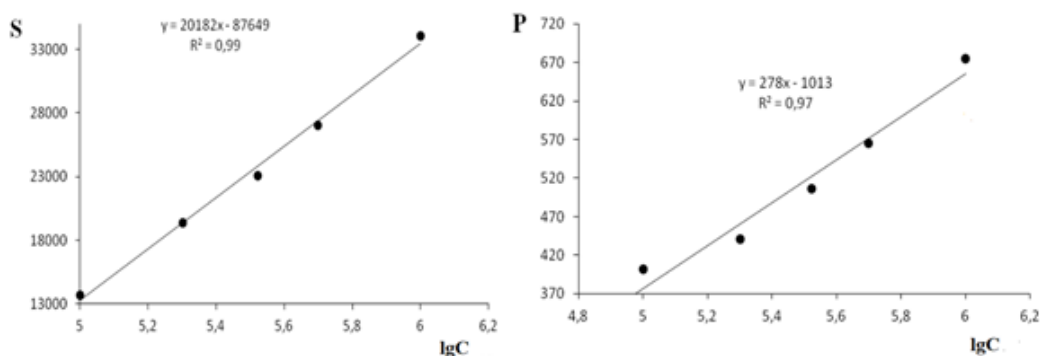


Рис. 5. Зависимость площади ( $S$ ) и периметра ( $P$ ) ЛД от логарифма концентрации  $\alpha$ -нафтола

Fig. 5. Dependence of area ( $S$ ) and perimeter ( $P$ ) of the radar chart on the logarithm of  $\alpha$ -naphthol concentration

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{(a-b, a-b)}{(a, a)}} \quad (3)$$

Таким образом, задача сравнения профилей ЛД сводится к расчету величины  $\varepsilon$ , чем она меньше, тем больше соответствует ЛД эталонного образца, для последнего она принимает нулевое значение. Например, выберем  $\alpha$ -нафтол эталоном, для него  $\varepsilon=0$ . Расчет показал, что для ЛД  $\beta$ -нафтола  $\varepsilon=0.424$ . Для смесей величина  $\varepsilon$  имеет промежуточные значения (рис. 4). Номограмма на рис. 4 позволяет прогнозировать произвольное содержание изомеров в смеси.

Геометрические параметры ЛД индивидуальных изомеров нафтолов в полупологарифмических координатах (рис. 5, 6)

удовлетворительно описываются линейными уравнениями и могут быть использованы для определения их концентрации в пределах  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$  М, причем линейные корреляции  $S = b \lg C - a$  являются более тесными, чем  $P = b \lg C - a$ .

В качестве арбитражного способа для суммарного и раздельного определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов использовали метод ВЭЖХ. Время удерживания в подобранных условиях хроматографирования составило для  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов 7.9 и 6.9 мин соответственно. Диапазон определяемых методом ВЭЖХ концентраций для исследуемых аналитов составил  $3.9 \cdot 10^{-5} - 3.9 \cdot 10^{-4}$  М.

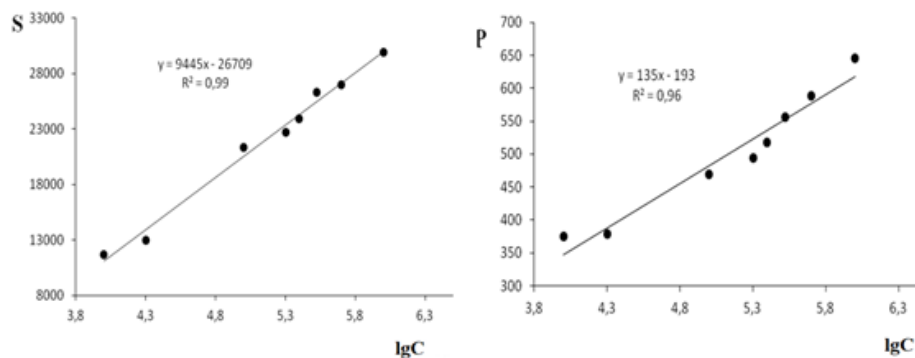


Рис. 6. Зависимость площади ( $S$ ) и периметра ( $P$ ) ЛД от логарифма концентрации  $\beta$ -нафтола

Fig. 6. Dependence of the area ( $S$ ) and perimeter ( $P$ ) of the LD on the logarithm of the concentration of  $\beta$ -naphthol

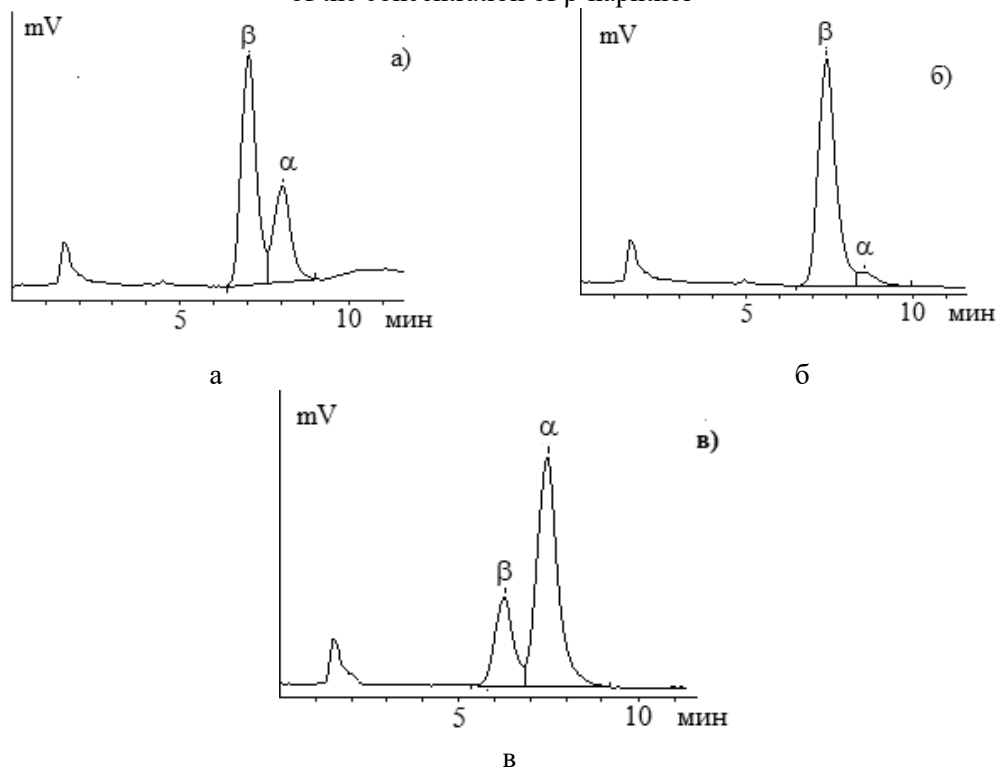


Рис. 7. Хроматограммы спиртового раствора, содержащего  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы в массовом соотношении: а) 5:5; б) 1:9; в) 9:1.

Fig. 7. Chromatograms of an alcohol solution containing  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols in a mass ratio of: а) 5:5; б) 1:9; в) 9:1.

При этих параметрах достигается удовлетворительное разделение хроматографических пиков данных изомеров. Примеры полученных хроматограмм представлены на рис. 7.

Как видим из рис. 7, чувствительность детектора при 265 нм для  $\beta$ -нафтола выше, чем для  $\alpha$ -нафтола, вместе с тем выбранная аналитическая длина волны

пригодна для определения смеси нафтолов (рис. 8, табл.). Оценку правильности результатов определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов методом ВЭЖХ определили методом «введено-найдено» по параметру площади ( $S$ ) пиков (табл.). Предложенный способ позволил определять содержание

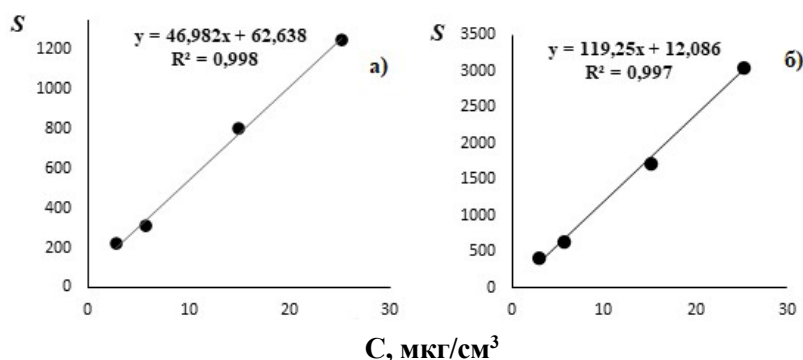


Рис. 8. Зависимость площади пиков  $S$  от концентрации нафтолов:  
 а)  $\alpha$ -нафтол; б)  $\beta$ -нафтол

Fig. 8. Dependence of the peak area  $S$  on the concentration of naphthols:  
 а)  $\alpha$ -naphthol; б)  $\beta$ -naphthol

Таблица. Результаты определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ) методом ВЭЖХ  
 Table. The results of the determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthols ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ) by HPLC

№ п/п	Аналит	Введено, мкг/см <sup>3</sup>	Найдено, мкг/см <sup>3</sup>	( $X \pm \Delta X$ )	$S_r$
1	$\alpha$ -нафтол	5.76	5.25 5.36 5.41	$5.3 \pm 0.2$	0.03
		2.88	3.32 2.97 3.04	$3.1 \pm 0.3$	0.10
		15.0	15.7 15.3 15.5	$15.5 \pm 0.4$	0.02
		25.2	25.2 25.2 25.1	$25.2 \pm 0.1$	0.005
2	$\beta$ -нафтол	2.88	3.44 3.14 3.22	$3.3 \pm 0.3$	0.08
		5.60	5.25 5.32 5.47	$5.4 \pm 0.2$	0.04
		15.0	14.4 14.5 14.5	$14.5 \pm 0.1$	0.008
		25.2	25.6 25.3 25.2	$25.4 \pm 0.2$	0.008

$\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов в диапазоне  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  М, при этом относительная погрешность хроматографического определения не превышала 10%.

Новизной настоящего исследования является применение на стадии пробоподготовки методологии СР-концентрирования [9]. Для эффективного концентрирования азосоединений – продуктов взаимодействия 4-аминоантипирина с  $\alpha$ -



и  $\beta$ -нафтолами в системе нафтол – 4-аминоантипирин –  $K_3Fe(CN)_6$  – тритон X-100 –  $Na_2CO_3$ , установлены оптимальные условия:  $1 \cdot 10^{-3}$  М 4-АА – 8%-ный  $K_3Fe(CN)_6$  – 3%-ный тритон X-100 – 0.25 М  $Na_2CO_3$ .

### Заключение

Цветометрическая методика определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов с предварительным мицеллярно-экстракционным их концентрированием системами на основе неионных ПАВ позволяет контролировать содержание нафтолов на уровне ПДК с погрешностью, не превышающей 10%. Для этой цели применены обобщенные цветометрические параметры в цветовой системе RGB – площадь ( $S$ ) и периметр ( $P$ ) лепестковых диаграмм, полученных по результатам оценки интенсивности цветных компонент  $R$ ,  $G$  и  $B$  двух хромофорных реакций образования азосоединений с 4-нитрофенилдиазонием и хинонинов с 4-аминоантипирином. Для оценки правильности цветометрического определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов предложена методика с применением изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ-детектированием при 265 нм. Показано, что концентрирование дериватов  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов простыми и комбинированными системами на основе неионных ПАВ, позволяет отдельно определять их в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  М. Разработанный способ является экспрессным, экономически и экологически выгодным, по сравнению с методом ВЭЖХ, так как не требует применения летучих и токсичных растворителей и дорогостоящего оборудования.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников

1. Суханов П.Т. Дисс. ... доктора хим. наук. Саратов. 2007. 385 с.
2. Суханов П.Т., Калинкина С.П., Коренман Я.И. // *Журнал аналитической химии*. 2007. Т. 62. № 12. С. 1245-1248.
3. Калинкина С.П., Суханов П.Т., Коренман Я.И., Чуркина Е.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т. 5. № 3. С. 347-352.
4. Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета*. 2014. Т.8. №1. С. 93-105.
5. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А. Экспрессные методы контроля качества и безопасности технических материалов. Воронеж: Изд-во ВГТУ. 2017. 103 с.
6. Доронин С.Ю., Жестовская Е.С., Цыгулёва Э.И. // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75. С. 502-509.
7. Кудухова И.Г., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Назаров В.М. // *Вода: химия и экология*. 2011. Т. 42. № 12(42). С. 89-93.
8. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Кудухова И.Г. и др. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 4. С. 368-377.
9. Чернова Р.К., Доронин С.Ю. Определение органических аналитов в растворах ПАВ: ионные и мицеллярные эффекты. Саратов: Изд-во СГУ. 2017. 200 с.

### References

1. Sukhanov P.T. Diss. ... doktora khim. nauk. Saratov. 2007. 385 p.
2. Suxanov P.T., Kalinkina S.P., Korenman Ya.I., *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2007, Vol. 62, No 12, pp. 1245-1248.
3. Kalinkina S.P., Sukhanov P.T., Korenman Ya.I., Churkina E.A., *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2005, Vol. 5, No 3, pp. 347-352.
4. Khorokhordina E.A., Chan Haj Dang, *Nauchnyj vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arxitekturostroitelnogo universiteta*, 2014, Vol. 8, No 1, pp. 93-105.
5. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A. *E'kspressny'e metody kontrolya kachestva*



i bezopasnosti texnicheskix materialov, Voronezh, Izd-vo VGTU, 2017, 103 p.

6. Doronin S.Yu., Zhestovskaya E.S., Cыgulyova E.I., *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2020, Vol. 75, pp. 502-509.

7. Kuduxova I.G., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Nazarov V.M., *Voda: khimiya i ekologiya*, 2011, Vol. 42, No 12(42), pp. 89-93.

8. Rudakov O.B., Rudakova L.V., Kuduxova I.G. et al., *Analitika i control*, 2012, Vol. 16, No 4, pp. 368-377.

9. Chernova R.K., Doronin S.Yu. *Opreделение organicheskix analitov v rastvorax PAV: ionny'e i micellyarny'e e'ffekty*, Saratov, Izd-vo SGU, 2017, 200 p.

### Информации об авторах / Information about the authors

**Э.И. Цыгулёва** – аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

**С.Ю. Доронин** – д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

**О.Б. Рудаков** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет, Воронеж

**E.I. Tsygulyova** – the postgraduate student, chair of analytical chemistry and chemistry ecology, Saratov State University, Saratov, e-mail: [musja2525@mail.ru](mailto:musja2525@mail.ru)

**S.Yu. Doronin** – Dr. Sci. (Chemistry), professor, professor of the Department of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Saratov, e-mail: [dorinusu@mail.ru](mailto:dorinusu@mail.ru)

**O.B. Rudakov** – Dr. Sci. (Chemistry), professor, head of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Voronezh State Technical University, e-mail: [robi57@mail.ru](mailto:robi57@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 20.01.2022; одобрена после рецензирования 12.02.2022; принята к публикации 13.02.2022.*

*The article was submitted 20.01.2022; approved after reviewing 12.02.2022; accepted for publication 13.02.2022.*



## ХРОНИКИ

Краткое сообщение

УДК 543.544:544.02:54.084

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9037

### **Итоги I Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях»**

**Елена Вениаминовна Рыбакова<sup>✉</sup>, Людмила Николаевна Коломиец**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, rybakova\_elena@list.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Первый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» были проведены с 27 октября по 3 ноября 2021 года в г. Севастополе Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Научным советом по физической химии РАН, а именно, Секцией совета «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» в сотрудничестве с Морским гидрофизическим институтом и Институтом биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН. Симпозиум собрал в очном и заочном формате более 200 участников из России, Белоруссии, Армении, Таджикистана и Казахстана. Научная программа симпозиума предусматривала проведение пленарных и секционных заседаний: Применение физико-химических методов в междисциплинарных исследованиях; Хроматография; Радиохимия и радиоэкология в междисциплинарных исследованиях окружающей среды; Теория и практика ионообменных и сорбционных процессов; Биофизические и химические методы; История развития физико-химических методов в России. На симпозиуме выступили с докладами: академик РАН В.Н. Егоров, член-корреспонденты РАН А.К. Буряк, С.К. Коновалов, О.А. Шпигун, доктора наук К.Г. Боголицын, В.А. Даванков, А.М. Долгоносков, И.Г. Зенкевич, В.Д. Красиков, П.Н. Нестеренко, Ю.Л. Орлов, И.А. Платонов, О.Б. Рудаков, В.Н. Сидельников, Г.В. Славинская, С.М. Староверов, А.В. Шапошник, Р.Х. Хамизов, сотрудники научно-исследовательских институтов и ведущих университетов, аспиранты и студенты, сотрудники лабораторий производственных предприятий химической отрасли, экологических организаций, представители компаний-спонсоров симпозиума. Работа первого Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных исследованиях окружающей среды» признана успешной и эффективной. Следующая конференция состоится в октябре-ноябре 2023 года в Севастополе на базе МГИ и ИБЮМ РАН. Принято решение о расширении количества участников из числа ведущих образовательных, научных и производственных организаций ближнего зарубежья. В данной статье представлены итоги о проведенном мероприятии. Официальный сайт симпозиума: <https://methods.phyche.ac.ru>. Сайт содержит полную информацию о мероприятии и записи всех заседаний симпозиума.

**Ключевые слова:** хроника конференции, хроматография, радиохимия, школа-семинар.

**Для цитирования:** Рыбакова Е.В., Коломиец Л.Н. Итоги I Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 1. С. 89-98.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9037>

Short communication

### **Results of the first All-Russian Symposium and Workshop for Young Scientists “Physical and Chemical Methods in Interdisciplinary Environmental Research”**

**Elena V. Rybakova<sup>✉</sup>, Liudmila N. Kolomiets**

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, rybakova\_elena@list.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** The first All-Russian Symposium and Workshop for Young Scientists “Physical and Chemical Methods in Interdisciplinary Environmental Research” were held from 27 October to 3 November 2021 in



Sevastopol. They were organised by the Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences for Physical Chemistry, in particular, its Sub-council for Surface Physicochemistry, Kinetics, and Dynamics of Exchange Processes, in cooperation with the Marine Hydrophysical Institute and A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of the Russian Academy of Sciences. Over 200 participants from Russia, Belarus, Armenia, Tajikistan, and Kazakhstan took part in the symposium, both in person and remotely. The scientific programme of the symposium included plenary and panel meetings: The application of physical and chemical methods in interdisciplinary research; Chromatography; Radiochemistry and radioecology in interdisciplinary environmental research; Theory and practice of ion-exchange and sorption processes; Biophysical and chemical methods; History of the development of physical and chemical methods in Russia. The following speakers presented their reports at the symposium: V.N. Egorov, full member of the Russian Academy of Sciences, corresponding members of the Russian Academy of Sciences A.K. Buryak, S.K. Konovalov, and O.A. Shpigun, Doctors of Sciences K.G. Bogolitsyn, V.A. Davankov, A.M. Dolgonosov, I.G. Zenkevich, V.D. Krasikov, P.N. Nesterenko, Yu.L. Orlov, I.A. Platonov, O.B. Rudakov, V.N. Sidelnikov, G.V. Slavinskaya, S.M. Staroverov, A.V. Shaposhnik, and R.Kh. Khamizov, scientists from research institutes and leading universities, postgraduate and undergraduate students, laboratory staff from chemical production plants and environmental organisations, and representatives of the companies sponsoring the symposium. The first All-Russian Symposium and Workshop for Young Scientists “Physical and Chemical Methods in Interdisciplinary Environmental Research” was recognised as a successful and fruitful event. The next conference will be held in October-November 2023 in Sevastopol, held by the MHI and IBSS RAS. It was decided to increase the number of participants from leading educational, scientific, and industrial organisations from neighbouring countries. This article presents a summary of the event. Official website of the symposium: <https://methods.phyche.ac.ru>. The website contains full details of the event and recordings of all symposium meetings.

**Keywords:** conference chronicle, chromatography, radiochemistry, scientific workshop

**For citation:** Rybakova E.V., Kolomiets L.N. Results of the first All-Russian Symposium and Workshop for Young Scientists “Physical and Chemical Methods in Interdisciplinary Environmental Research”. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 89-98. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9037>

Первый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» были проведены с 27 октября по 3 ноября 2021 года Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Научным советом по физической химии РАН, а именно, Секцией совета «Физико-химия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» в сотрудничестве с Морским гидрофизическим институтом и Институтом биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН. Симпозиум собрал в очном и заочном формате более 200 участников из России, Белоруссии, Армении, Таджикистана и Казахстана.

Истоки этого мероприятия лежат в серии симпозиумов «Кинетика и динамика обменных процессов», которые проводились Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Научным советом по физической химии РАН, а именно, Секцией совета «Физикохимия

поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» в г. Сочи. Тематикой этих научных мероприятий являлись физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных и сорбционных процессов, хроматография.

Новая локация симпозиума вызвана, в первую очередь, желанием познакомить университеты, научные, экологические и производственные организации Крыма с традиционными участниками сочинского симпозиума, установить новые научные связи для дальнейшего сотрудничества, а также расширить тематику научных дискуссий на все области прикладной и фундаментальной физической химии при междисциплинарных исследованиях. Традиционно были приглашены молодые ученые с возможностью выступить с докладом, получить оценку и ценные советы от маститых коллег. На симпозиуме обсуждались новые подходы, технологии и решения в области экологии на стыке физикохимии и биологии с применением физико-химических методов.





Обновленная тематика симпозиума охватывала следующие направления: физико-химические методы при междисциплинарных исследованиях; фундаментальные и прикладные вопросы физико-химических процессов на границе раздела фаз; синтез, строение, физико-химические свойства и применение новых сорбционных и хроматографических материалов для промышленного и аналитического применения; научные и практические аспекты разработки и применения сорбционных технологий при переработке природного и техногенного, в том числе, радиоактивного, сырья и отходов; физико-химические механизмы образования комплексов биологически важных продуктов; исследование биогеохимических процессов в Мировом океане; радиохимические методы в исследовании экосистем и анализе объектов окружающей среды; применение биофизических и биохимических методов при мониторинге прибрежной зоны Черного моря; применение физико-химических методов при оценке физических и химических факторов загрязнения окружающей среды; применение физико-химических методов для изучения гидробионтов и культур сельскохозяйственного назначения; физико-химические методы при оценке качества пищевой продукции, фармацевтической продукции, строительных материалов и других объектов исследований; история физико-химических методов.

В работе симпозиума в очном формате приняли участие более 80 человек. География участников конференции обширна: представители со всей России (Москва и Московская обл., Санкт-Петербург, Архангельск, Белгород, Екатеринбург, Липецк, Пятигорск, Нижний Новгород, Самара, Воронеж, Казань, Уфа, Томск, Улан-Уде, Челябинск, Новосибирск, Барнаул, Тюмень, Сургут, Владивосток), ученые из Белоруссии. В заочном формате участвовали ученые из Армении, Таджикистана и Казахстана

Несмотря на ряд ограничений, обусловленных антиковидными мерами, программа симпозиума была выполнена в полном объеме.

Участникам симпозиума было зачитано приветствие Председателя Комитета Торгово-Промышленной Палаты РФ по природопользованию и экологии, заслуженного эколога РФ Сергея Михайловича Алексева, в котором было отмечено, что «предлагаемые для обсуждения на конференции вопросы имеют не только академическое, но и практическое значение для реализации государственной политики в области охраны окружающей среды, а также для бизнеса, так как ученые могут предложить новые подходы, технологии и решения на стыке химии и биологии в области создания нового хроматографического оборудования, применения сорбционных технологий, при переработке природного и техногенного, в том числе радиоактивного, сырья и отходов и в других областях».

На открытии симпозиума 27 октября руководители институтов-соорганизаторов представили участникам симпозиума презентации об истории институтов, основных направлениях научных исследований, об образовательной деятельности институтов, о научных изданиях (журналах), текущих научных проектах, в том числе международных, а также о перспективных направлениях, которые могут быть интересны участникам для развития сотрудничества, а также для привлечения молодых ученых из других регионов. Морской гидрофизический институт представил директор, член-корреспондент РАН Сергей Карпович Коновалов. Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН представила зам. Директора по научной работе к.б.н Екатерина Николаевна Скуратовская. Институт физической химии представил директор, член-корреспондент РАН Алексей Константинович Буряк.

На конференции выступили с докладами: академик РАН В.Н. Егоров, член-



корреспонденты РАН А.К. Буряк, С.К. Коновалов, О.А. Шпигун, доктора наук К.Г. Боголицын, В.А. Даванков, А.М. Долгоносков, И.Г. Зенкевич, В.Д. Красиков, П.Н. Нестеренко, Ю.Л. Орлов, И.А. Платонов, О.Б. Рудаков, В.Н. Сидельников, Г.В. Славинская, С.М. Староверов, А.В. Шапошник, Р.Х. Хамизов, сотрудники научно-исследовательских институтов и ведущих университетов, аспиранты и студенты, сотрудники лабораторий производственных предприятий химической отрасли, экологических организаций, представители компаний-спонсоров симпозиума.

На симпозиуме были проведены заседания шести секций: «Применение физико-химических методов в междисциплинарных исследованиях» (чл.-корр РАН Буряк А.К.); «Хроматография» (чл.-корр РАН Шпигун О.А.); «Радиохимия и радиоэкология в междисциплинарных экологических исследованиях» (чл.-корр РАН Тананаев И.Г., акад. РАН Егоров В.Н.); «Теория и практика ионообменных и сорбционных процессов» (д.х.н. Хамизов Р.Х.); «Биофизико-химические методы» (к.б.н. Скуратовская Е.Н.); круглый стол «История развития физико-химических методов в России» (Е.В. Рыбакова).

Познавательным и запоминающимся был пленарный доклад доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН), лауреата Государственной премии РФ, заслуженного деятеля науки РФ, лауреата ряда международных премий Вадима Александровича Даванкова «Закономерности и случайности на пути эволюции материи от большого взрыва до живой субстанции (с точки зрения физической химии), представленный в записи. На основании анализа важнейших моментов эволюции ученый утверждает, что гомохиральность аминокис-

лот, углеводов и др. – непреложное требование к возникновению и поддержанию живой материи, а эволюция – «самовоспроизведение с вариациями» и поддержанием гомохиральности. Благодаря прямой трансляции заседаний, В.А. Даванков участвовал дистанционно, а в конце лекции ответил на вопросы аудитории по телефону.

Пленарный доклад академика РАН В.Н. Егорова (ФИЦ ИнБЮМ РАН) был посвящен обсуждению биогеохимических взаимодействий в системе «живое-косное вещество – радиоактивные и химические загрязнители в морской среде». В нем было рассмотрено влияние биотических и абиотических факторов на формирование радиоизотопного и химического состава морских вод. Показано влияние концентрирующей функции гидробионтов на создание геохимических барьеров, ответственных за кондиционирование состояния морских экосистем.

А.К. Буряк выступил с пленарным докладом «Хромато-масс-спектрометрия в междисциплинарных экологических исследованиях», в котором рассмотрел применение хромато-масс-спектрометрического метода в вариантах газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии, состыкованной с масс-спектрометрией при проведении экологических анализов и разработке природоохранных технологий. Традиционно хромато-масс-спектрометрия использовалась для анализа сложных смесей органических соединений и применялась в основном как аналитический метод. Дальнейшее развитие метода позволило использовать его более широко, в междисциплинарных исследованиях, когда аналитическое применение расширено до физико-химического применения при решении сложных фундаментальных и прикладных задач, особенно наглядно это в экологии. К настоящему времени хромато-масс-спектрометрия в экологических исследованиях представляет собой не только анализ объектов



окружающей среды на содержание токсичных соединений, но и аналитическое сопровождение технологий, включающее анализ поверхностей сорбционных и каталитических материалов, исследования кинетики и динамики сорбции, механизмов химических реакций.

Пленарный доклад д.х.н К.Г. Боголицына (Северный (Арктический) федеральный университет) «Физико-химические аспекты построения эколого-аналитических систем контроля качества сточных вод ЦБП» показал, как современными аналитическими и физико-химическими методами на основании большого числа экспериментальных данных, исследован фракционный и индивидуальный компонентный состав органической части локальных сточных вод целлюлозно-бумажного производства, определены их качественные характеристики (интегральные показатели) и внутренние взаимосвязи состав-свойства для целей разработки системы оценки качества таких объектов экологического контроля.

На секции «Хроматография» под председательством чл.-корр. РАН О.А. Шпигуна выступил д.х.н. П.Н. Нестеренко с докладом «Применение высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии для прямого определения металлов в морской воде», в котором отметил, что высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов (ВЭКХИ) является одним из немногих методов прямого анализа морской воды. В основе ВЭКХИ лежит способность хелатообразующих сорбентов удерживать и разделять ионы щелочноземельных и переходных металлов за счет образования поверхностных комплексов различной устойчивости. ВЭКХИ использовали для определения соотношения концентраций магния и кальция в поровых водах коралловых рифов. Важной задачей также является определение микроколичеств стронция в морской воде, в связи с радиационной катастрофой на атомной электростанции Фукусима и

утечкой больших количеств радиоактивного стронция в океан. Был разработан метод прямого определения стронция в морской воде методом ВЭКХИ. Еще одной задачей, решенной с помощью ВЭКХИ, стало определение микроколичеств алюминия в морской воде в рамках международной научной программы GEOTRACES. ВЭКХИ при определении ионов металлов в морской воде демонстрирует высокую чувствительность детектирования, отсутствие или минимальную пробоподготовку, минимальное мешающее влияние основных ионов из состава морской воды.

Д.х.н. С.М. Староверов представил доклад «Аналитическая и промышленная хроматография природных полифенольных комплексов антиоксидантов». Докладчик отметил, что отходы производства при переработке черники и винограда являются важным источником антоцианов, используемых как компоненты лекарственных препаратов и БАД, а также экологически чистых красителей пищевой промышленности. Разработан новый «кластерный» анализ антоцианов, обеспечивающий подтверждение подлинности соков. Показаны возможности гидрофильной жидкостной хроматографии (HILIC) и ОФ ВЭЖХ в анализе красных вин. ВЭЖХ-анализ антоцианового состава красных сухих вин, которые содержат лишь моно- и диглюкозиды антоцианидинов, а также кумароильные и ацетоильные производные и пираноантоцианы, показал возможность определения сортовой принадлежности вин и виномаериалов. Впервые предложено использование гидрофильной хроматографии для количественной оценки мальвидиндиглюкозида – индикатора гибридных сортов винограда. Реализована технология производства концентрата антоцианов из отходов на одном из отечественных предприятий.

На секции «Радиохимия и радиоэкология в междисциплинарных экологиче-



ских исследованиях», которая была проведена в конференц-зале ИнБЮМ, под председательством акад. В.Н. Егорова, был представлен совместный доклад чл.-корр. РАН И.Г. Тананаева и к.х.н. И.И. Довгия «Физико-химические методы анализа в радиохимических исследованиях мирового океана», заслуживающий особого внимания, поскольку отражает новое и перспективное направление в экологических исследованиях Мирового океана. И.И. Довгий, выступивший докладчиком, отметил, что морская вода, обладающая высоким содержанием, наличием взвешенного вещества и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени, глубины отбора проб в сочетании с низкой концентрацией большинства радионуклидов является одним из наиболее сложных объектов радиохимического анализа. Если технические сложности пробоподготовки удастся решить использованием разработанной аппаратуры, то научная составляющая – поиск и применение новых методов концентрирования и определения радионуклидов из высокосолевых систем посредством синтеза уникальных сорбционных материалов – до настоящего времени является актуальной и сложной задачей. В докладе были представлены новые сведения о современном состоянии радиохимических исследований Мирового океана; новые данные по мониторингу радионуклидов в различных акваториях морей: Черного, Баренцева, Японского, а также западной части Тихого и Атлантического океанов; были обсуждены современные методы пробоподготовки, концентрирования техногенных, природных и космогенных радионуклидов с применением передовых сорбционных материалов.

В день закрытия симпозиума работали секции: «Теория и практика ионообменных и сорбционных процессов» под председательством д.х.н. Хамизова Р.Х. и «Биофизико-химические методы», под

председательством зам. директора ИнБЮМ к.б.н. Скуратовской Е.Н.

В докладе д.х.н. А.М. Долгоносова «Еще раз о характере ионообменных сил» были рассмотрены факторы влияния на ионный обмен и выведена каноническая форма энергии взаимодействия. Докладчик отметил, что несмотря на то, что главное свое развитие теория ионного обмена получила в 50-60-е годы, с появлением мощных компьютерных программ молекулярного моделирования возникла возможность рассмотрения проблемы на новом уровне: рассчитать конкретную геометрическую картину взаимодействия фиксированных внутри полимера ионогенных групп и противоионов в процессе ионного обмена. Модель перескоков противоионов для описания внутридиффузионного транспорта наряду с законами равновесного распределения и подвижности ионов были применены в теоретическом анализе экспериментальных данных по электропроводности ионообменных мембран. Выведено удобное выражение для локальной диэлектрической проницаемости и даются количественные соотношения для коэффициентов селективности ионного обмена на сильных ионитах.

С большим интересом был заслушан доклад д.х.н. Р.Х. Хамизова «Самоподдерживающиеся процессы умягчения – опреснения соленых вод», ввиду чрезвычайной актуальности этой проблемы для Крыма. Докладчик изложил, что научная группа Лаборатории сорбционных процессов ГЕОХИ РАН теоретически доказала и экспериментально исследовала возможность создания циклических самоподдерживающихся процессов (СМП) умягчения-опреснения, в которых в качестве реагента для регенерации катионообменника-умягчителя используется только рассол после опреснения. По началу эту идею в шутку называли «ионообменным вечным двигателем». На самом деле, существуют строгие физико-химические причины принципиальной



реализуемости СМП-процессов и полученные результаты показывают возможность их практической реализации в Крыму.

Необходимо отметить большое количество и высокий уровень докладов молодых ученых. По результатам работы школы-конференции молодых ученых были отмечены 11 докладов и вручены дипломы 13-ти молодым ученым, из них I степени: Шоль Л.В., Долгушеву П. А., Кореньковой О. Б., Лобко В. В., Зарубо А. М. за устные доклады и Кайгородову Е. И., Карл Л. Э., Губановой Ю. К. (в соавторстве) за стендовый доклад; II степени: Паршиной А. Э., Дранькову А. Н., Токарь Э. А., Карл Л. Э.; III степени: Мирошниченко О. Н. за устные доклады по следующим направлениям: «Применение физико-химических методов в междисциплинарных исследованиях», «Хроматография», «Радиохимия и радиоэкология в междисциплинарных экологических исследованиях», «Теория и практика ионообменных и сорбционных процессов», «Биофизико-химические методы». Организаторы симпозиума очень надеются, что авторы отмеченных работ в ближайшее время внесут существенный вклад в развитие науки и послужат на благо своей страны.

Закрывая симпозиум, обращаясь к участникам, Директор МГИ РАН, чл.-корр. РАН С. К. Коновалов отметил: «Те, кто бывает на международных конференциях знает, что как бы из приличия не принято задавать острые вопросы или вступать в дискуссии. А здесь я услышал нормальные научные дискуссии, которые всегда были присущи российской, советской научной школе. Смысл дискуссии не в том, чтобы указать на ошибки докладчика, какие-то недостатки, а в том, чтобы дать пищу для размышления, дальнейшего развития и подъема в науке, для решения каких-то вопросов, которые допустим, не приходили в голову. Поэтому в этом смысле это очень плодотворная конференция».

Директор ИФХЭ РАН, чл.-корр. РАН А.К. Буряк: «Мне кажется, что конференция прошла успешно и заложила основу для проведения большой серии конференций по применению физико-химических методов в экологии. Первое знакомство институтов между собой прошло очень успешно, но помимо конференции в Севастополе мы конечно планируем провести конференцию и в Москве, чтобы представители Севастополя могли приехать к нам, познакомиться с нашим институтом посмотреть на наше оборудование, чтобы расширить совместные работы. Успех конференции во многом обусловлен активным участием сотрудников гидрофизического института и института экологии южных морей, которые не только представили прекрасные научные доклады, но и оказали большую организационную помощь».

Заместитель сопредседателя профессор, чл.-корр. РАН О.А. Шпигун (МГУ): «Научно-практическая конференция такой тематики очень актуальна, нужно и в будущем принимать приглашение организаторов. Считаю необходимым в следующий раз привлечь к участию в этой конференции представителей производства и промышленности, потому что было много интересных докладов с совершенно очевидно практическим применением. Очень надеюсь, что результаты, которые были здесь показаны будут востребованы в будущем».

Д.х.н., профессор А.В. Буланова (Самарский НИУ): «Симпозиум прошел на высоком научном и организационном уровне. Важность его заключается в налаживании междисциплинарных связей между научными направлениями российских и зарубежных ученых. Было много докладов молодых ученых – студентов и аспирантов. Уровень сообщений был высокий и соответствовал мировому. Считаю, что проведение подобных конференций необходимо сделать регулярным, с интервалом в 1-2 года».



Д.х.н., профессор П.Н. Нестеренко (МГУ): «Очень понравился высокий уровень работ, их направленность, очень важные проблемы поднимаются и решения находятся хорошие – в новых сорбентах, новых технологиях. Предложения – нужно поработать больше со стендовой сессией. У нас было не так много стендов. Предлагаю сделать отдельный выпуск журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» по материалам симпозиума».

30 октября участники симпозиума посетили Карадагский природный заповедник и биохимическую научную станцию ИнБЮМ. Основными целями работы заповедника являются изучение состояния биоразнообразия, мониторинг наземных и водных экосистем, а также экологическое просвещение. При заповеднике создан Музей природы и проложены две экотропы: «Большой Карадаг» и «Экологическая тропа им. доктора Т. И. Вяземского». Группа разделилась, отправляясь по экотропам и каждый из участников, получил неизгладимое впечатление от красот этого уголка России!

Круглый стол «История развития физико-химических методов в России» открыл д.х.н., профессор О.Б. Рудаков из Воронежского государственного технического университета с сообщением «Презентация книги «Наследие М.С. Цвета в трудах воронежских химиков», в котором рассказал о хронике становления научной школы хроматографии и ионного обмена в Воронежском госуниверситете и других вузах Воронежа, о результатах исследований воронежских химиков, работающих в области хроматографии, ионного обмена, мембранных процессов и сопутствующих областях химии, изложенных в коллективной монографии.

К.х.н. Е.В. Дорожко из Томского политехнического университета выступила с докладом, подготовленным д.х.н. Г.Б. Слепченко «Развитие электрохимических методов анализа в Томской научной

школе». Докладчик отметила, что метод «Инверсионная вольтамперометрия» (ИВ) развивается всесторонне уже в течение многих лет в Томской школе электрохимиков ТПУ, основоположником которой являлся Стромберг Армин Генрихович. Под его руководством коллектив школы развил теоретические основы метода (Карбаинов Ю.А., Каплин А.А. и др.) и началось широкое применение метода ИВ для анализа объектов органической природы: пищевых продуктов, биологических объектов и фармпрепаратов (Колпакова Н.А., Слепченко Г.Б., Короткова Е.И. и др.). Одновременно с развитием метода ИВ, проблемная лаборатория внесла существенный вклад в подготовку кадров высшей квалификации по химии.

Ведущая круглого стола Е.В. Рыбакова рассказала участникам симпозиума историю создания первой лаборатории хроматографии в СССР в стенах Института физической химии РАН в 1949-1950 гг. и основных этапах ее деятельности до конца 1970 гг. Второе сообщение было посвящено научной школе МГУ в области хроматографии, истории ее развития от 1940 гг до настоящего времени.

Доклад д.х.н. Евгении Михайловны Сенченковой «К 75-летию первого издания избранных работ М.С Цвета по хроматографии» был представлен в записи и размещен на сайте симпозиума. Участники ознакомились с последним изданием трудов М.С. Цвета под ред. акад. Ю.А. Золотова, где составителем, автором очерков и комментариев является Е.М. Сенченкова.

Оргкомитет симпозиума выражает благодарность компаниям-спонсорам, благодаря финансовой и информационной поддержке которых симпозиум состоялся. Генеральный спонсор симпозиума – ООО «ХРОМОС Инжиниринг» (<http://www.has.ru>), г. Дзержинск, является – разработчиком и производителем отечественных газовых и жидкостных



хроматографов и анализаторов, отвечающих самым высоким современным требованиям.

Спонсорами симпозиума также выступили: Акционерное общество «БиоХим-Мак СТ», г. Москва (<https://bcmst.ru>), специализирующееся на разработках технологий очистки субстанций и производстве сорбентов для жидкостной хроматографии и твердофазной экстракции.

Компания «Амперсенд», г. Москва (<https://multichrom.ru>) является разработчиком и поставщиком программы для хроматографии МультиХром, способной осуществлять цифровой контроль более 255 хроматографических модулей, производимых по всему миру.

Организатором симпозиума выступила компания ООО «Аналитическое оборудование», г. Мытищи (<https://analyteq.ru>), осуществляющая методическую и сервисную поддержку пользователей хроматографов и анализаторов.

Информационную поддержку оказали журналы «Лаборатория и производство» и «АНАЛИТИКА».

Принимая во внимание актуальность проведения междисциплинарных конференций в области экологии на стыке физикохимии и биологии с применением физико-химических методов, **было принято единогласное решение:**

1. Проведение первого в России междисциплинарного физико-химического симпозиума и школы-конференции молодых ученых признать успешными, а их работу эффективной;

2. Издать электронную версию сборника трудов симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях. Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых. 27 октября – 3 ноября 2021, Севастополь, Россия» и сделать ее доступной всем заинтересованным лицам, разместив на сайте симпозиума.

3. Опубликовать научный отчет о проведении симпозиума в профильных журналах: «Сорбционные и хроматографические процессы» (ВГУ), Журнал «Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря» (МГИ РАН), «Актуальные вопросы биологической физики и химии» (СевГУ).

4. Обратиться к руководству и редакционной коллегии журналов «Физическая химия» и «Сорбционные и хроматографические процессы», с предложением об ускоренной публикации статей молодых ученых, представивших материалы своего участия в Симпозиуме.

5. Сохранить количество и тематику научных секций;

6. Провести следующую конференцию и школу молодых ученых с международным участием «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» в октябре-ноябре 2023 г. в г. Севастополе на базе МГИ и ИнБИОМ РАН.

7. Привлечь к участию в конференции представителей производства и промышленности России как возможных потребителей научных разработок участников конференции;

8. Привлечь к участию в конференции отечественных разработчиков и производителей оборудования для физико-химических исследований, дать возможность представить свои проекты и продукцию, чтобы расширить сотрудничество с научным сообществом, способствовать развитию приборостроения;

9. Расширить круг участников из числа ведущих учебных, научных и производственных организаций ближнего зарубежья.

Официальный сайт симпозиума: <https://methods.phyche.ac.ru>. Сайт содержит не только информацию о мероприятии, его организаторах, программу и сборник симпозиума, но также записи всех его заседаний.



### **Информации об авторах / Information about the authors**

**Л.Н. Коломиец** – старший научный сотрудник, к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Е.В. Рыбакова** – соискатель ИИЕТ им. С.И. Вавилова РАН, зам.главы МПО «Абакус», Москва

**L.N. Kolomiets** – researcher, Ph.D. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, e-mail: [kolom\\_moscow@mail.ru](mailto:kolom_moscow@mail.ru)

**E.V. Rybakova** – the applicant, Institute of history of sciences and equipment, named S.I. Vavilov, Deputy head of MRO «Abacus», Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: [rybakova\\_elen@list.ru](mailto:rybakova_elen@list.ru)

*Статья поступила в редакцию 03.12.2021; одобрена после рецензирования 10.12.2021; принята к публикации 13.12.2021.*

*The article was submitted 03.12.2021; approved after reviewing 10.12.2021; accepted for publication 13.12.2021.*



*Цена свободная*

*Подписка по каталогу «Почта России»,  
подписной индекс ПН132*

*При перепечатке и цитировании  
ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы»  
обязательна*

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

*Авторы статей, опубликованных в данном журнале, декларируют отсутствие явных  
и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией их статей*

Подписано в печать 20.02.2022. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 22.03.2022.

Усл. печ. л. 11,39. Тираж 250 экз. Заказ 36

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»

394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5

Тел.: +7 (473) 220-57-15, 296-90-83

<http://www.n-kniga.ru> E-mail: [typ@n-kniga.ru](mailto:typ@n-kniga.ru)

**6+**