



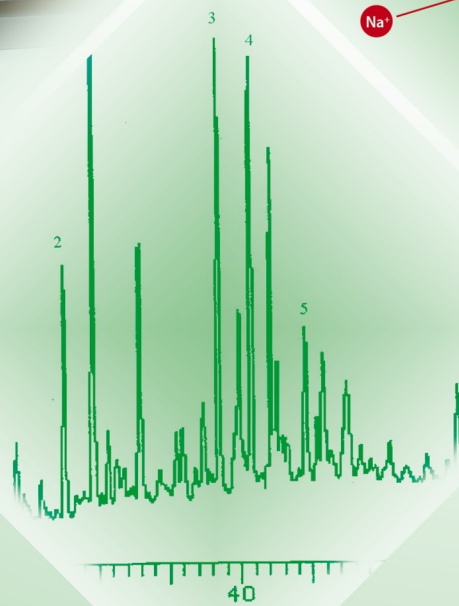
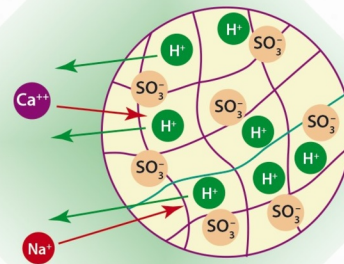
ISSN 1680-0613

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Том 22, № 2, 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, № 2, 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. Коломиец, 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 2, 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

<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, № 2



Выходит 6 раз в год
CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<p>Платонов И.А., Павлова Л.В., Шафигулин Р.В., Муханова И.М. Использование субкритической воды в качестве подвижной фазы при анализе методом ВЭЖХ</p> <p>Рудаков О.Б., Шелехова Н.В., Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Харченко Г.Ю. Экспрессное определение метанола в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии</p> <p>Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Сорбционно-флуориметрическое определение фторхинолонов в природных водах с использованием смартфона и хемометрического анализа</p> <p>Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Адсорбция метилового оранжевого и ализаринового красного С на мезопористом диоксиде титана, допированном лантаном</p> <p>Коренская И.М., Свиридова О.Л., Сливкин А.И., Трофимова Т.Г. Хромато-масс-спектрометрическое исследование эфирных масел пачули разных производителей</p> <p>Истомина Н.М., Козлов П.В., Усолкин А.Н., Дворянчикова Е.М. Сравнение эффективности извлечения америция и плутония на твердофазных экстрагентах TODGA, DN Resin-B и TEVA Resin-B из модельных пульп накопленных высокоактивных отходов</p> <p>Крысанова Т.А., Мироненко Н.В., Кирилова В.А., Крысанов В.А. Иммобилизация гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите</p> <p>Шумилова М.А., <u>Петров В.Г.</u> Кинетика сорбции ионов никеля на почвах Удмуртии</p>	<p>104-115</p> <p>116-125</p> <p>126-138</p> <p>139-145</p> <p>146-154</p> <p>155-164</p> <p>165-172</p> <p>173-182</p>	<p>Platonov I.A., Pavlova L.V., Shafigulin R.V., Mukhanova I.M. The use of subcritical water as a mobile phase in HPLC analysis</p> <p>Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov Ya.O., Selemenov V.F., Kharchenko G.Yu. Express determination of methanol in alcoholic beverages by gas chromatate-mass spectrometry</p> <p>Amelin V.G., Shaoka Z.A.Ch., Bolshakov D.S., Tretyakov A.V. Sorption-fluorimetric determination of fluoroquinolones in natural waters using a smartphone and chemometric analysis</p> <p>Shmelev A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. Adsorption of methyl orange and alizarin red S on mesoporous titanium dioxide doped with lanthanum</p> <p>Korenskaya I.M., Sviridova O.L., Slivkin A.I., Trofimova T.G. Chromato-mass-spectrometric study of patchouli essential oils of different manufacturers</p> <p>Istomina N.M., Kozlov P.V., Usolkin A.N., Dvoryanchikova E.M. A comparison of the efficiency of extraction of americium and plutonium on solid-phase extractants TODGA, DN Resin-B, and TEVA Resin-B from model pulps of accumulated higher activity waste</p> <p>Krysanova T.A., Mironenko N.V., Kirilova V.A., Krysanov V.A. Immobilization of doxycycline hydrochloride on clinoptilolite</p> <p>Shumilova M.A., <u>Petrov V.G.</u> Kinetics of Nickel Ion Sorption on Soils of Udmurtia</p>
--	---	---

Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. Роль адсорбционных характеристик песков в защите окружающей среды от загрязнения ионами никеля (II)	183-192	Yakovleva A.A., Nguyen Ch.T. The role of the adsorption characteristics of sands in environmental protection from contamination with nickel(II) ions
Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Полянский К.К., Михайлин М.И., Вязовов С.А. Исследование поровой структуры ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран УМА-50 и УАМ-100 методами спектроскопии и электронной микроскопии	193-204	Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Polyansky K.K., Mikhailin M.I., Vyazovov S.A. An investigation of the pore structure of ultrafiltration cellulose acetate membranes UMA-50 and UAM-100 by spectroscopy and electron microscopy
Санжанова С.С. Сорбция ионов вольфрама (VI) на цеолитсодержащих туфах месторождений Забайкалья	205-213	Sanzhanova S.S. Sorption of tungsten (VI) ions on zeolite-bearing tuffs of deposits in Transbaikalia
Буракова И.Ю., Гуреев А.П., Аминова Е.Ю., Ржевский С.Г., Попов В.Н. Анализ хроматограмм секвенирования для идентификации грибковых патогенов ясени на территории г. Воронежа	214-223	Burakova I.Yu., Gureev A.P., Amineva E.Yu., Rzhovsky S.G., Popov V.N. Analysis of sequencing chromatograms for the identification of ash fungal pathogens in the territory of Voronezh



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9213

Использование субкритической воды в качестве подвижной фазы при анализе методом ВЭЖХ

**Игорь Артемьевич Платонов, Лариса Викторовна Павлова[✉],
Роман Владимирович Шафигулин, Ирина Михайловна Муханова**

Самарский государственный национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

[✉]lora-pavlova@mail.ru

Аннотация. Целью работы являлось изучение возможности использования в качестве подвижной фазы горячей и субкритической воды при ВЭЖХ анализе смеси ароматических веществ, а также компонентов экстракта расторопши, на колонках со сверхсшитым полистиролом MMN1 и силикагелем, модифицированным октадецильными группами.

ВЭЖХ-анализ модельной смеси бензола и толуола 1:1 по объему на колонке Hypersil GOLD C18 показал сходство элюирующей силы у смеси ацетонитрил : вода 20:80 (% об.) и горячей воды при температуре 90°C. Вода при температуре 125°C по элюационным характеристикам соответствует соотношению ацетонитрил: вода 30:70 (% об.). Число теоретических тарелок при смене водно-ацетонитрильной ПФ на субкритическую воду говорит о снижении ее эффективности примерно на 25-30%. Такая же тенденция прослеживается и при ВЭЖХ анализе других анализов с использованием субкритической воды в качестве ПФ. За счет образования флюидной структуры воды в субкритических условиях происходит изменение давления в системе, обеспечивающее возможность варьирования скорости потока элюента, что отчасти компенсирует размытие пиков. В качестве реального объекта для изучения элюационных характеристик горячей воды на колонке Hypersil GOLD C18 был выбран водный экстракт расторопши, полученный в субкритических условиях при температуре 170°C. Эксперимент проводили при температурах 90°C и 125°C. Температуру анализа в дальнейшем не повышали ввиду ухудшения разделения компонентов анализа, а также из-за низкой термостабильности неподвижной фазы C18. Оптимальные результаты в условиях эксперимента получили при температуре 90°C, при этом полного разделения достичь не удалось.

При ВЭЖХ анализе на колонке Purolite MMN1 в стандартных условиях модельная смесь бензол:толуол:ксилол не элюируется подвижной фазой ацетонитрил:вода 20:80 (об.%). При увеличении концентрации ацетонитрила в ПФ до 80% элюирования компонентов также не произошло. Использование в качестве подвижной фазы субкритической воды при температурах 125°C, 150°C, 170°C не привело к элюированию компонентов с колонки Purolite MMN1. Экстракт расторопши удалось разделить на колонке Purolite с сорбентом MMN1 в стандартных условиях, при этом оптимальные результаты получили с подвижной фазой ацетонитрил : 0,01М фосфатный буфер (pH=3) в соотношении 35:65. Компоненты экстракта расторопши – силибин, силикристин, селидианин, таксифолин, плохо растворимы в воде, имеют в своей структуре бензольные кольца, но размеры и полярность молекул позволяют избежать в условиях анализа необратимых взаимодействий с неподвижной фазой, как в случае с модельной смесью, возможно в данном случае наблюдается молекулярно-ситовой эффект.

Ключевые слова: ВЭЖХ, субкритическая вода, подвижная фаза, ароматические углеводороды, сверхсшитый полистирол, октадецилсиликагель

Для цитирования: Платонов И.А., Павлова Л.В., Шафигулин Р.В., Муханова И.М. Использование субкритической воды в качестве подвижной фазы при анализе методом ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 104-115. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9213>



Original article

The use of subcritical water as a mobile phase in HPLC analysis

Igor A. Platonov, Larissa V. Pavlova[✉], Roman V. Shafigulin, Irina M. Mukhanova

Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation

[✉]lora-pavlova@mail.ru

Abstract. The aim of the study was an investigation into the possibility of using hot and subcritical water as a mobile phase in HPLC analysis of a mixture of aromatic substances, as well as milk thistle extract components, on columns with hypercrosslinked polystyrene MMN1 and silica gel modified with octadecyl groups.

The HPLC analysis of a model mixture of benzene and toluene 1:1 by volume on a Hypersil GOLD C18 column showed similar elution strength for a mixture of acetonitrile : water 20:80 (% vol.) and hot water at a temperature of 90°C. Water at a temperature of 125°C according to the elution characteristics corresponded to the ratio of acetonitrile: water 30:70 (% vol.). The number of theoretical plates when changing the water-acetonitrile mobile phase to subcritical water indicates a decrease in its efficiency by about 25-30%. The same trend was observed in the HPLC analysis of other analytes using subcritical water as the mobile phase. Due to the formation of the fluid structure of water under subcritical conditions, the pressure in the system changed, which allows varying the flow rate of the eluent, which partly compensates for the smearing of the peaks. An aqueous extract of milk thistle, obtained under subcritical conditions at a temperature of 170°C, was chosen as an object for studying the elution characteristics of hot water on a Hypersil GOLD C18 column. The experiment was carried out at temperatures of 90 and 125°C. The analysis temperature was not further increased due to the deterioration of the separation of the analyte components, and also because of the low thermal stability of the C18 stationary phase. Optimum results under the experimental conditions were obtained at a temperature of 90°C, while complete separation could not be achieved.

The model mixture of benzene: toluene: xylene was not eluted with a mobile phase of acetonitrile: water 20:80 (vol.%) by HPLC analysis on a Purolite MMN1 column under standard conditions. With an increase in the concentration of acetonitrile in the mobile phase to 80%, the elution of the components also did not occur. The use of subcritical water as a mobile phase at temperatures of 125, 150, 170°C did not lead to elution of the components from the Purolite MMN1 column. The milk thistle extract was separated on a Purolite column with a MMN1 sorbent under standard conditions, while optimal results were obtained with the mobile phase acetonitrile: 0.01M phosphate buffer (pH=3) at a ratio of 35:65. The components of the milk thistle extract - silybin, silicristin, silydianin, and taxifolin are poorly soluble in water, have benzene rings in their structure, but the size and polarity of the molecules allow to avoid irreversible interactions with the stationary phase under the conditions of analysis, as in the case of a model mixture, possibly in this case a molecular sieve effect is observed.

Keywords: HPLC, subcritical water, mobile phase, aromatic hydrocarbons, hypercrosslinked polystyrene, octadecyl silica gel

For citation: Platonov I.A., Pavlova L.V., Shafigulin R.V., Mukhanova I.M. The use of subcritical water as a mobile phase in HPLC analysis. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 104-115. (In Russ.). [https://doi.org/ 10.17308/sorpchrom.2022.22/9213](https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9213)

Введение

В последнее время особый интерес вызывает субкритическая вода как среда, способная заменить многие экологически небезопасные растворители при ВЭЖХ анализе [1]. Изменение физических свойств воды в докритическом состоянии позволяет ей растворять многие органические соединения [1,2]. С изменением

физико-химических свойств воды при повышенных температурах меняются и характеристики воды как элюента для обращенно-фазовой ВЭЖХ, при этом «хроматографические» свойства воды при 100-250°C аналогичны по свойствам смесям метанол-вода или ацетонитрил-вода [1, 3]. За счет использования в качестве подвижной фазы (ПФ) субкритической



воды открываются новые возможности для ВЭЖХ анализа. Так вместо градиента состава ПФ, можно использовать градиент температур. В ряде работ доказана корреляция между повышением температуры анализа и содержанием органического растворителя в ПФ [4,5]. Изменение температуры воды, используемой в качестве подвижной фазы в ВЭЖХ анализе, позволяет легко изменять элюирующую силу без необходимости менять состав подвижной фазы, что способствует лучшему разделению компонентов и повышает селективность анализа [6-8].

В случае работы при повышенных температурах возникают проблемы с подбором неподвижной фазы колонок. Большинство ВЭЖХ-колонок, стабильных при комнатной температуре, могут проявлять нестабильность в условиях перегретой воды. Так наиболее популярные колонки для обращенно-фазовой ВЭЖХ с привитыми октадецильными группами на силикагеле устойчивы при температурах 80-150°C в зависимости от фирмы производителя [5, 9, 10]. Полимерные фазы на основе сополимера полистирол-дивинилбензола (PLRP-S) являются более термостойкими по сравнению с C18 и работают в диапазоне температур 100-200°C [1,5,9]. Для высокотемпературных процессов в ВЭЖХ применяют также материалы на основе оксида циркония и оксида титана, например, углеродистый цирконий (ZirChrom-CARB) используется даже при 370°C, цирконий, инкапсулированный в полибутадиен (ZirChrom-PDB), стабилен до 200°C, полистирол (ZirChrom-PS), стабилен до 300°C [1, 5-12]. Так же в качестве неподвижной фазы для использования при высоких температурах подходят такие материалы как, пористый графитовый углерод при 180-225°C (Hyperscarb PH), полимерные фазы на основе сополимеров стирола и винилпирролидона – колонки PLRP-S, которые имеют полимерную матрицу без привитых фаз, стабильны в широком диапазоне

значений pH, высокой температуре, колонки Oasis используется при температурах 160-210°C [1,11]. Таким образом, использование субкритической воды в практике аналитического контроля сдерживается необходимостью модификации оборудования и не хваткой информации о поведении неподвижных фаз при температурах 70-250°C. Кроме того, существует недостаточность сведений по поводу поведения аналитов в субкритических условиях на конкретных колонках.

Целью работы являлось изучения возможности использования в качестве подвижной фазы горячей и субкритической воды при ВЭЖХ анализе смеси ароматических веществ, а также компонентов экстракта расторопши, на колонках со сверхсшитым полистиролом (ССПС) MMN1 и силикагелем, модифицированным октадецильными группами.

Экспериментальная часть

Анализ методом ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Biotronic SIC 800 со спектрофотометрическим детектором при длине волны 254 нм (для модельных смесей), 289 нм (экстракт расторопши).

Разделение осуществляли на колонках: Purolite International Ltd (Великобритания) (150 мм×4.6 мм) с сорбентом MMN1 зернением 5 мкм, со скоростью элюирования 0.4 см³/мин; Thermo electron corporation Hypersil GOLD (150 мм×4 мм) с сорбентом C18 зернением 5 мкм при скорости потока подвижной фазы 1 см³/мин.

Условия ВЭЖХ-анализа. Стандартные условия: температура подвижной фазы при разделении (25±2)°C; объемный расход элюента (0.4-1) см³/мин; давление на выходе из колонки 0.1 МПа. Субкритические условия: температура подвижной фазы при разделении (90-170)°C; объемный расход элюента 1 см³/мин; давление на выходе из колонки 5-7 МПа; давление на входе в детектор 0.1 МПа.

Время удерживания не сорбируемого компонента на колонке Hypersil GOLD при скорости потока 0.4 см³/мин $t_{R0} =$

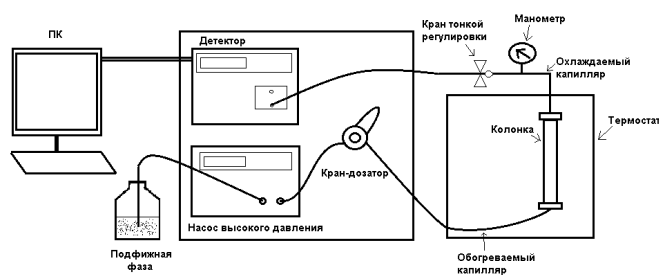


Рис. 1. Схема установки для проведения ВЭЖХ разделения с использованием субкритической воды

Fig. 1. Scheme of the HPLC installation for separation using subcritical water

0.94 мин, при скорости потока $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ $t_{R0}=0.35$ мин, которое оценивали по времени выхода слегка видоизмененного состава ПФ.

Для проведения разделения в субкритических условиях схема прибора была модифицирована термостатом, манометром и краном тонкой регулировки (рис. 1).

Приготовление подвижной фазы. Для анализа смеси ароматических углеводов в стандартных условиях в качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила (компонент А) и воды (компонент В) в соотношении А:В 10:90, 20:80, 30:70 (об.%). Для анализа экстракта расторопши в качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и 0.01 М фосфатного буфера в соотношениях 20:80 и 35:65 [13].

В субкритических условиях в качестве подвижной фазы использовали дистиллированную воду. Все подвижные фазы, включая дистиллированную воду, предварительно дегазировали с помощью ультразвуковой ванны.

Изучение элюационных характеристик колонок при использовании субкритической воды качестве ПФ проводили на примере модельных смесей бензола и толуола в объемном соотношении 1:1 и смеси бензола, толуола, м-ксилола в объемном соотношении 5:3:5. Растворы сорбатов готовили растворением стандартных образцов состава в соответствующей подвижной фазе; объем вводимой пробы составлял 20 мкл.

Получение экстракта расторопши пятнистой. Экстракцию водой из плодов расторопши пятнистой проводили по методике, описанной в работе [13,14]. Готовый экстракт поступал через кран дозатор в ВЭЖХ-систему. Объем вводимой пробы 20 мкл.

Расчет параметров удерживания (таблица 1) проводили по формулам, приведенным в [15].

Обсуждение результатов

При проведении ВЭЖХ-анализа модельной смеси бензола и толуола 1:1 на колонке Nupersil GOLD C18 сходство элюирующей силы наблюдалось у смеси ацетонитрил : вода 20:80 (% об.) и горячей воды при температуре 90°C (рисунок 2) (таблица 1). Вода при температуре 125°C по элюационным характеристикам соответствует уже соотношению ацетонитрил:вода 30:70 (% об.). Соответственно, повышение температуры воды аналогично увеличению содержания органического модификатора в составе подвижной фазы. Число теоретических тарелок при смене водно-ацетонитрильной ПФ на субкритическую воду говорит о снижении ее эффективности примерно на 25-30%. Такая же тенденция прослеживается и при ВЭЖХ анализе других аналитов с использованием субкритической воды в качестве ПФ [10].

Сравнительная оценка полученных хроматограмм (рис. 2) показала, что при использовании горячей воды в качестве подвижной фазы происходит небольшое

Таблица 1. Показатели эффективности разделения смеси бензол : толуол 1:1 на колонке Hypersil GOLD в условиях эксперимента

Table 1. Efficiency indicators for the separation of a mixture of benzene: toluene 1: 1 on a Hypersil GOLD column under experimental conditions

Подвижная фаза	Ацетонитрил : вода (25°C)						Вода при температурах			
	10:90		20:80		30:70		90°C		125°C	
Компонент	бен-зол	то-луол	бен-зол	то-луол	бен-зол	то-луол	бен-зол	то-луол	бен-зол	то-луол
Время удерживания $t \pm \Delta$, при $n = 5$, $P = 0,95$, мин	28.1 ± 0.1	89.3 ± 0.2	18.9 ± 0.1	44.7 ± 0.2	7.90 ± 0.05	16.8 ± 0.1	20.6 ± 0.1	51.1 ± 0.2	12.9 ± 0.1	26.3 ± 0.1
Расстояние между максимумами, мин	61.3		25.8		8.9		30.6		13.4	
Ширина оснований, $w \pm \Delta$, при $n = 5$, $P = 0,95$, мин	2.9 ± 0.05	7.5 ± 0.1	1.9 ± 0.05	3.9 ± 0.1	1.10 ± 0.05	1.8 ± 0.05	2.7 $\pm 0,05$	5.2 ± 0.05	2.1 ± 0.05	3.2 ± 0.05
Число теоретических тарелок, $N \pm \Delta$, при $n = 5$, $P = 0,95$	1502 ± 40	2268 ± 50	1583 ± 64	2101 ± 87	824 ± 60	1393 ± 58	931 ± 25	1545 ± 19	604 ± 22	1081 ± 27
Разрешение пиков, R_S	11.8		8.9		4.9		7.8		5.1	
Коэффициент селективности системы, α	3.3		2.4		2.3		2.5		2.1	

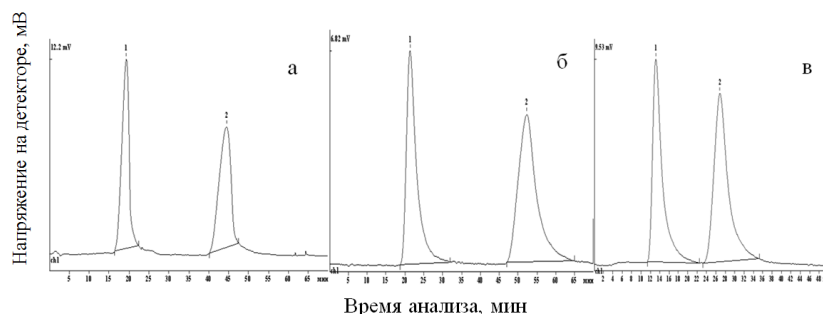


Рис. 2. Хроматограмма ВЭЖХ-анализа смеси бензола (1) и толуола(2) в соотношении по об. (1:1) ПФ – ацетонитрил : вода 20:80 (а), ПФ – вода при $t=90^\circ\text{C}$ (б), ПФ – вода при $t=125^\circ\text{C}$ (в): 1 – бензол; 2 – толуол

уменьшение разрешения пиков (табл. 1), однако селективность системы при смене водно-ацетонитрильной ПФ на водную

остается примерно на одном уровне (таблица 1). Важно отметить и то, что использование воды в качестве ПФ приводит

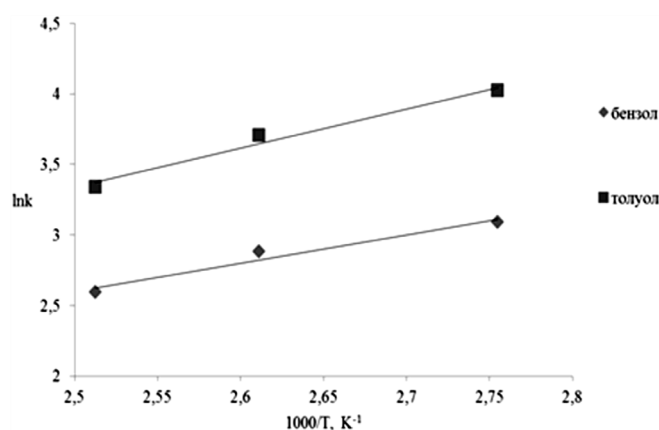


Рис. 3. Температурные зависимости фактора удерживания для исследуемых соединений
 Fig. 3. Temperature dependence of the retention factor for the studied compounds

Таблица 2. Термодинамические параметры для исследуемых модельных смесей
 Table 2. Thermodynamic parameters for the studied model mixtures

Сорбат	Регрессионные уравнения	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$ A $	R^2
Бензол	$y=2.0x-2.4$	16.6	2.4	0.96
Толуол	$y=2.8x-3.6$	23.0	3.6	0.98

к увеличению времени удерживания. Однако в субкритических условиях уменьшается давление в системе, обеспечивающее возможность варьирования потока элюента, что отчасти может компенсировать увеличение времени анализа.

Для более точного исследования механизма сорбции бензола и толуола из объемной фазы сверхкритической воды на октадецилсиликагеле целесообразно изучить термодинамические закономерности сорбции. В небольшом интервале температур хроматографического эксперимента зависимость $\ln k$ от $1/T$ линейная и для расчета стандартных термодинамических характеристик можно использовать следующее уравнение [16]:

$$\ln k = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \varphi$$

где ΔH^0 и ΔS^0 – изменение стандартной энтальпии и энтропии процесса перехода сорбата из объемного раствора в фазу сорбента; φ – фазовое отношение хроматографической колонки, равное отношению объема сорбционной фазы к свободному объему колонки ($\varphi = V_s/V_M$); $\left(\frac{\Delta S^0}{R} + \ln \varphi\right) = A$ – энтропийная составляющая

процесса (величина пропорциональная величине изменения стандартной энтропии).

Зависимости линейные в исследуемом диапазоне температур, что позволяет определить термодинамические параметры с высокой точностью (рис. 3, табл. 2). Установлено, что с увеличением температуры факторы удерживания закономерно уменьшаются, и селективность системы незначительно снижается (табл. 1). Аналогичные закономерности наблюдаются и в классическом варианте обращенно-фазовой ВЭЖХ. В таблице 2 приведены рассчитанные термодинамические характеристики процесса перехода модельных сорбатов из объемной фазы в слой сорбента. Величина изменения энтальпии для толуола выше на 7 кДж/моль, по сравнению с бензолом. Это связано с усилением дисперсионных взаимодействий толуола за счет наличия гидрофобной метильной группы. Энтропийный множитель указывает на более локализованную сорбцию толуола при переходе из сверхкритической воды в фазу октадецилсиликагеля. Диапазон величин энтальпий сопоставим с таковыми

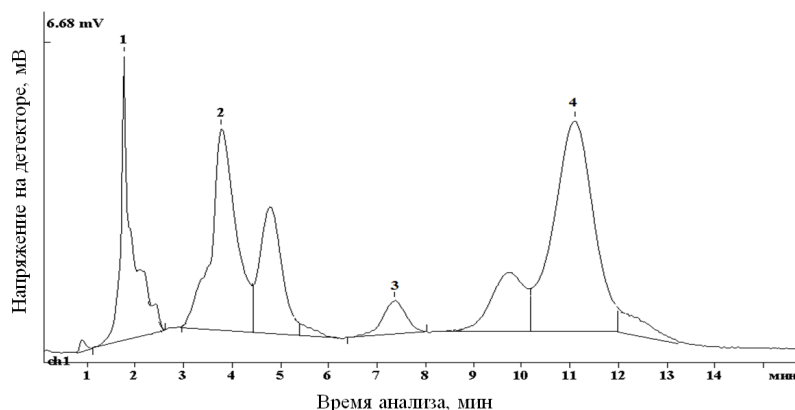


Рис. 4. Хроматограмма, полученная при ВЭЖХ-анализе экстракта расторопши пятнистой на колонке Термо Hypersil GOLD с сорбентом С18, ПФ ацетонитрил : 0.01 М фосфатный буфера (рН=3) 20:80: 1 – таксифолин, 2 – силикрестин, 3 – силидианин, 4 – силибин
Fig. 4. Chromatogram obtained by HPLC analysis of milk thistle extract on a Thermo Hypersil GOLD column with C18 sorbent, the mobile phase is acetonitrile: 0.01 M phosphate buffer (pH=3) 20:80: 1 – taxifolin, 2 – silicristin, 3 – silidianin, 4 – silybin

для систем с классическим вариантом ОФ ВЭЖХ [17, 18], что позволяет сделать предположение о том, что сорбция бензола и толуола из водной фазы в сверхкритическом состоянии на октадецилсиликагеле в основном будет определяться дисперсионными взаимодействиями с неполярным сорбентом.

Помимо модельных смесей эксперимент по оценке элюирующих свойств субкритической воды проводили на примере водного экстракта расторопши, полученного в субкритических условиях. В работах [13,14] было показано, что субкритическая вода извлекает из плодов расторопши пятнистой все основные компоненты [19] расторопши пятнистой – таксифолин, силикрестин, силидианин, силибин, которые относятся к флаволигнанам. Оптимальное деление компонентов в стандартных условиях на используемой в эксперименте колонке Thermo Hypersil GOLD с сорбентом С18 было получено с ПФ ацетонитрил : 0.01 М фосфатный буфер (рН=3) в соотношении 20:80 (%об.) (рисунок 4).

ВЭЖХ-анализ экстракта расторопши на колонке Thermo Hypersil GOLD с сорбентом С18 с использованием горячей воды в качестве ПФ показал близость характеристик разделения компонентов

при использовании в качестве подвижных фаз водно-ацетонитрильных смесей и субкритической воды при различных температурах (рис. 4, 5а). При температуре 125°C не удалось достичь приемлемого разрешения пиков компонентов экстракта расторопши (рисунок 5б), кроме того возросло время анализа, а также произошло уменьшение разрешающей способности и эффективности хроматографической колонки. Понижение температуры ПФ до 90°C привело к улучшению разрешения компонентов экстракта расторопши, однако увеличило время анализа, при этом полного разделения достичь не удалось в условиях проведения эксперимента.

Эксперимент на колонке Thermo Hypersil GOLD с сорбентом С18 проводили в диапазоне температур 25-125°C, выше температуру не поднимали во избежание деградации неподвижной фазы колонки [1, 5, 9, 10]. После работы с горячей и субкритической водой для проверки основных элюационных характеристик колонки проводили контрольный эксперимент с модельной смесью бензол : толуол в стандартных условиях, который показал, что эффективность и разрешающая

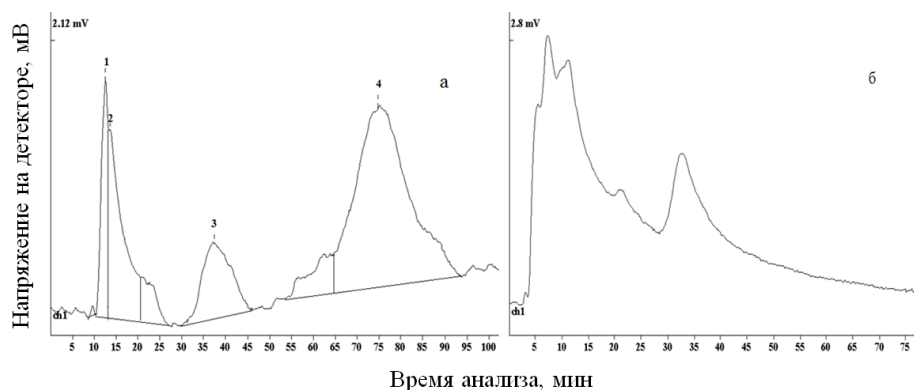


Рис. 5. Хроматограмма, полученная при ВЭЖХ анализе экстракта расторопши на колонке Termo Hypersil GOLD с сорбентом C18, ПФ субкритическая вода при температуре 90°C (а) и 125°C (б): 1 – таксифолин, 2 – силикрестин, 3 – силидианин, 4 – силибин

Fig. 5. Chromatogram obtained during HPLC analysis of milk thistle extract on a Termo Hypersil GOLD column with C18 sorbent, the mobile phase is subcritical water at a temperature of 90°C (a) and 125°C (b): 1 – taxifolin, 2 – silicristin, 3 – silydianin, 4 – silybin

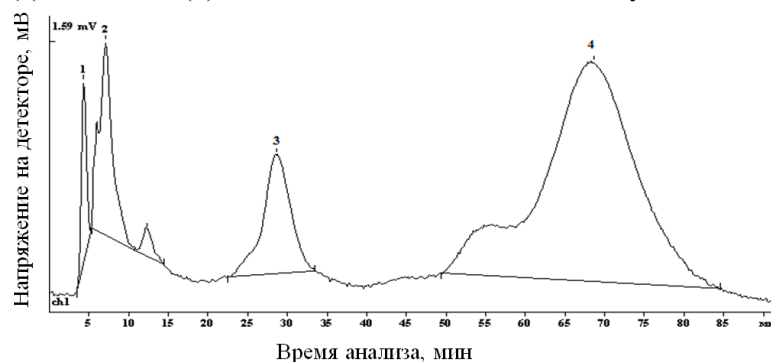


Рис. 6. Хроматограмма, полученная при ВЭЖХ-анализе экстракта расторопши пятнистой на колонке Purolite с сорбентом MMN1, ПФ – ацетонитрил с 0,01М водным раствором фосфатного буфера (рН = 3) в соотношении 35:65: 1-таксифолин, 2 – силикрестин, 3 – силидианин, 4 – силибин

Fig. 6. Chromatogram obtained by HPLC analysis of the milk thistle extract on a Purolite column with MMN1 sorbent, the mobile phase is acetonitrile with 0.01 M aqueous phosphate buffer solution (pH = 3) in a ratio of 35:65: 1 – taxifolin, 2 – silicristin, 3 – silydianin, 4 – silybin

способность воспроизводятся. Изменение времени удерживания и ширины основания пика от анализа к анализу не превышает 1% (таблица 1), эффективность колонки изменяется не значительно, это говорит о том, что в условиях эксперимента изменения параметров удерживания не значительны, что также свидетельствует о стабильности неподвижной фазы колонки.

При ВЭЖХ анализе смеси бензол-толуол-ксилол на колонке Purolite MMN1 в стандартных условиях с ПФ ацетонитрил

: вода 20:80 (об.%) модельная смесь бензол : толуол : ксилол не элюируется. При увеличении концентрации ацетонитрила в ПФ до 80 % элюирования компонентов также не произошло. Использование в качестве подвижной фазы субкритической воды при температурах 125°C, 150°C, 170°C не привело к элюированию компонентов с колонки Purolite MMN1. При сорбции ароматических углеводородов модельной смеси на ССПС MMN1 присутствуют все типы взаимодействий сорбат-сорбент: $\pi \leftrightarrow \pi$, индукционные и

дисперсионные, что приводит к фактически безвозвратному удерживанию данных компонентов на ССПС MMN1. ССПС MMN1 характеризуется наличием микро- и мезо пор [20], согласно литературным данным, позволяет разделять фенольные соединения, изатины [21], которые имеют в своей структуре бензольные кольца. Согласно [21], чем более гидрофобна молекула, тем сильнее она удерживается на данной неподвижной фазе. Учитывая также то, что размеры исследуемых молекул значительно меньше исследуемых в публикациях [20, 21], то в данном случае сильны $\pi \leftrightarrow \pi$ взаимодействия в микропорах. Таким образом, сверхкритическая вода при температурах до 170°C обладает недостаточной элюирующей силой для использования ее в качестве подвижной фазы для анализа ароматических углеводородов на ССПС MNN1. В качестве технических особенностей эксперимента следует заметить, что при повышении температуры анализа, в системе отмечено падение давления, что позволило повысить скорость ПФ с 0.4 до 1 см³/мин, этот эффект можно объяснить понижением вязкости воды [1].

На колонке Purolite с сорбентом MMN1 оптимальные результаты анализа экстракта расторопши в стандартных условиях получили с подвижной фазой ацетонитрил : 0,01М фосфатный буфер (рН = 3) в соотношении 35:65 (рисунок 6). Компоненты экстракта расторопши – силибин, силикристин, селидианин, таксифолин, плохо растворимы в воде, имеют в своей структуре бензольные кольца, но размеры и полярность молекул позволяет избежать в условиях анализа необратимых взаимодействий с неподвижной фазой, как в случае с модельной смесью. Возможно, в данном случае наблюдается молекулярно-ситовый эффект. На хроматограмме, полученной при анализе экстракта расторопши на колонке Purolite, заметно уширение оснований пиков для селидианина и силибина по сравнению с

анализом на колонке с C18. Выход последнего компонента осуществляется в течение 30 мин, что, конечно, свидетельствует о сильных взаимодействиях сорбат-сорбент. При этом таксифолин и силикристин практически не разделились. Основной особенностью сорбента на основе ССПС по сравнению с кремнеземным является большая величина его удельной поверхности (1000-1500 м²/г). Факторы удерживания исследованных соединений для ССПС оказываются примерно в 3-4 раза больше, чем на C18 [22].

Анализ экстракта расторопши на колонке Purolite с сорбентом MMN1 с горячей водой в качестве подвижной фазы проводили при температуре 100, 125, 150, 170°C. Установлено, что элюирующей силы субкритической воды ни при одной из температур оказалась недостаточно для вымывания компонентов расторопши пятнистой.

Заключение

В результате проведенной работы было установлено, что субкритическая вода может использоваться в качестве подвижной фазы для разделения бензола и его производных на колонке с фазой C18. Результаты, полученные при температуре анализа 90°C и давлении 5МПа сопоставимы с результатами разделения в стандартных условиях с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрила с водой в соотношении 20:80.

Оптимальные результаты по разделению модельной смеси ароматических углеводородов получены при элюировании субкритической водой при температуре 125°C.

Установлено, что субкритическую воду возможно использовать в качестве подвижной фазы при анализе экстракта расторопши методом ВЭЖХ на колонке с сорбентом C18 при температуре 90°C, при этом наблюдается значительное увеличение времени анализа.

Колонка со сверхсшитым полистиролом MMN1 может использоваться скорее



для извлечения бензола и его производных из смеси, чем для ВЭЖХ-анализа с использованием субкритической воды в качестве подвижной фазы.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72. № 8. С. 699-713.
2. Bahari, A. A thesis submitted to the University of Birmingham for the degree of doctor of philosophy: 11.2010 . University of Birmingham, 2010. 235 p.
3. Smith R.M. Superheated water: the ultimate green solvent for separation science // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006. Vol. 385(3). P. 419-421.
4. Kondo T., Yang Yu, Lamm L. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 460. P. 185-191.
5. Dembek M., Vocian S. Pure water as a mobile phase in liquid chromatography techniques // *Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 123. 115793.
6. Edge T., Wilson I.D., Shillingford S. Thermal Gradients for the Control of Elution in RP-LC: Application to the Separation of Model Drugs // *J. Chromatographia*. 2007. Vol. 66(11). P. 831-836.
7. Allmon S.D., Dorsey J.G. Properties of subcritical water as an eluent for reversed-phase liquid chromatography-Disruption of the hydrogen-bond network at elevated temperature and its consequences // *J. Chromatography A*. 2010. Vol. 1217. P. 5769-5775.
8. Tiisonen J., Peuha E.-L., Latva-Kokko M., Silander S., Paatero E. Water as an eluent for chromatographic separation of carbohydrates using ion exchangers // *Separation*

and Purification Technology. 2005. Vol. 44. P. 166-174.

9. Saha S., Smith R.M., Lenz E., Wilson I.D. Analysis of a ginger extract by high-performance liquid chromatography coupled to nuclear magnetic resonance spectroscopy using superheated deuterium oxide as the mobile phase // *J. Chromatogr. A*. 2003. Vol. 991(1). P.143.

10. Ninad Doctor, Yang Yu. Molecules Separation and Analysis of Aspirin and Metformin HCl Using Green Subcritical Water Chromatography // *Molecules*. 2018. Vol. 23. 2258.

11. Hartonen K., Riekkola M.-L. Liquid chromatography at elevated temperatures with pure water as the mobile phase // *Trends in Analytical Chemistry*. 2008. Vol. 27(1). P. 1-14.

12. Fields S.M., Ye C.Q., Zhang D.D., Branch B.R., Zhang X.J., Okafo N. Superheated water as eluent in high-temperature high-performance liquid chromatographic separations of steroids on a polymer-coated zirconia column // *J. Chromatogr. A*. 2001. Vol. 913. P. 197-204.

13. Никитченко Н.В. Дисс.канд.хим. наук. Самара. 2012. 138 с.

14. Никитченко Н.В., Платонов И.А. Современные экстракционные способы подготовки проб растительных материалов к анализу. Самара: ООО «Портопринт». 2016. 105 с.

15. Вигдергауз М.С., Платонов И.А. Новикова Е.А., Платонов В.И. Азбука хроматографии. Самара: ООО «Портопринт». 2012. 72 с.

16. Pietrogrande M.C., Benvenuti A., Dondi F. Temperature effect on HPLC retention of PCBs on porous graphitic carbon // *J.Chromatographia*. 2000. Vol. 51. no 3/4. P. 193.

17. Shafigulin R.V., Bulanova A.V. Thermodynamics of the Sorption of Benzimidazoles on Octadecyl Silica Gel from Water–Methanol Eluents // *Russ. J. Phys. Chem*. 2018. Vol. 92. P. 220-225.



18. Сайфутдинов Б.Р. Зависимости среда-свойство и компенсационный эффект при адсорбции гетероароматических соединений из водно-ацетонитрильных растворов // Изв. АН. Сер.хим. 2014. № 12. С. 2609.

19. Куркин В.А. Фармакогнозия. Самара: ООО «Офорт» ГОУВПО «СамГМУ Росздрава». 2007. 1239 с.

20. Platonov I.A., Novikova E.A., Nikitchenko N. V., Roschupkina I.Y. Caprolactam and nitrobenzene desorption from polymeric sorbents by subcritical water // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2013. Vol. 7. Iss. 8. P. 938-942.

21. Власова Ю.В., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Пурьгин П.П., Туманин А.Н. Сорбция производных изатина сверхкритическими полистиролами из водно-органических растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 5. С 725-731.

22. Прокопов С.В., Фролова И.В., Курбатова С.В. Влияние состава элюента на удерживание сверхкритическим полистиролом в ОФ ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 3. С. 370-379.

References

1. Borisova D.R., Statkus M.A., Tsizin G.I., Zolotov Yu.A. Voda v subkriticheskom sostoyanii: primeneniye v khimicheskom analize. *J. of Analytical Chemistry*. 2017; 72(8): 699-713. (In Russ.).

2. Bahari A. A thesis submitted to the University of Birmingham for the degree of doctor of philosophy: 11.2010 . University of Birmingham. 2010. 235 p.

3. Smith R.M., Superheated water: the ultimate green solvent for separation science. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006; 385(3): 419-421. <https://hdl.handle.net/2134/2272>

4. Kondo T., Yang Yu, Lamm L., Separation of polar and non-polar analytes using dimethyl sulfoxide-modified subcritical water. *Analytica Chimica Acta*. 2002; 460: 185-191.

5. Dembek M., Bocian S., Pure water as a mobile phase in liquid chromatography techniques. *Trends in Analytical Chemistry*, 2020; 123: 115793. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115793>.

6. Edge T., Wilson I.D., Shillingford S. Thermal Gradients for the Control of Elution in RP-LC: Application to the Separation of Model Drugs *J. Chromatographia*. 2007; 66(11); 831-836. <https://doi.org/10.1365/s10337-007-0433-1>

7. Allmon S.D., Dorsey J.G. Properties of subcritical water as an eluent for reversed-phase liquid chromatography-Disruption of the hydrogen-bond network at elevated temperature and its consequences. *J. Chromatography A*. 2010; 1217: 5769-5775. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.07.030>.

8. Tiihonen J., Peuha E.-L., Latva-Kokko M., Silander S., Paatero E. Water as an eluent for chromatographic separation of carbohydrates using ion exchangers. *Separation and Purification Technology*. 2005; 44: 166-174.

9. Saha S., Smith R.M., Lenz E., Wilson I.D. Analysis of a ginger extract by high-performance liquid chromatography coupled to nuclear magnetic resonance spectroscopy using superheated deuterium oxide as the mobile phase. *J. Chromatogr. A*. 2003; 991(1): 143.

10. Ninad Doctor, Yang Yu. Molecules Separation and Analysis of Aspirin and Metformin HCl Using Green Subcritical Water Chromatography. *Molecules*. 2018; 23: 2258 [doi:10.3390/molecules23092258](https://doi.org/10.3390/molecules23092258)

11. Hartonen K., Riekkola M.-L., Liquid chromatography at elevated temperatures with pure water as the mobile phase. *Trends in Analytical Chemistry*. 2008; 27(1): 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.10.010>.

12. Fields S.M., Ye C.Q., Zhang D.D., Branch B.R., Zhang X.J., Okafo N. Superheated water as eluent in high-temperature high-performance liquid chromatographic separations of steroids on a polymer-coated zirconia column. *J. Chromatogr. A*. 2001; 913: 197-204. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)01246-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)01246-2).



13. Nikitchenko N.V. Diss. cand. chem. nauk. Samara. 2012. 138 p. (In Russ.).
14. Nikitchenko N.V., Platonov I.A. Sovremennyye ekstraktsionnyye sposoby podgotovki prob rastitel'nykh materialov k analizu. Samara. ООО «Porto-print» Publ. 2016, 105 p. (In Russ.).
15. Vigdergauz M.S., Platonov I.A., Novikova E.A., Platonov V.I. ABC of Chromatography Samara. ООО «Porto-Print» Publ. 2012. 72 p. (In Russ.).
16. Pietrogrande M.C., Benvenuti A., Dondi F. Temperature effect on HPLC retention of PCBs on porous graphitic carbon. *Chromatographia*. 2000; 51(3/4): 193.
17. Shafigulin R.V., Bulanova A.V. Thermodynamics of the Sorption of Benzimidazoles on Octadecyl Silica Gel from Water-Methanol Eluent. *Russ.J.Phys.Chem.* 2018; 92: 220-225. <https://doi.org/10.1134/S003602441802019X>
18. Saifutdinov B.R. Zavisimosti sreda-svoystvo i kompensatsionnyy effekt pri adsorbtsii geteroaromaticheskikh soyedineniy iz vodno-atsetonitril'nykh rastvorov. *Izv. AN. Ser.chem.* 2014; 12: 2609. (In Russ.).
19. Kurkin V.A. Farmakognoziya. Samara. ООО «Ofort» Publ. GOUVPO «SamGMU Roszdrava». 2007. 1239 p. (In Russ.).
20. Platonov I.A., Novikova E.A., Nikitchenko N.V., Roschupkina I.Y. Caprolactam and nitrobenzene desorption from polymeric sorbents by subcritical water. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2013; 7(8): 938-942.
21. Vlasova Yu.V., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., Purygin P.P., Tumanin A.N. Sorbtsiya proizvodnykh izatina sverkhsshitymi polistiroлами iz vodno-organicheskikh rastvorov. *Sorbtsionnye I kromatograficheskiye protsessy*. 2011; 11(5): 725-731. (In Russ.).
22. Prokopov S.V., Frolova I.V., Kurbatova S.V. Vliyaniye sostava elyuyenta na uderzhivaniye sverkhsshitym polistiroлом v OF VEZHKH. *Sorbtsionnye I kromatograficheskiye protsessy*. 2012; 12(3): 370-379. (In Russ.).

Информации об авторах / Information about the authors

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

Л.В. Павлова – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Р.В. Шафигулин – к.х.н., доцент кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

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

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

L.V. Pavlova – Ph.D (chemistry), associate prof., Department of chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: lora-pavlova@mail.ru

R.V. Shafigulin – Ph.D (chemistry), associate prof., Department of physical chemistry and chromatography, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: shafiro@mail.ru

I.M. Mukhanova – Ph.D (chemistry), associate prof., Department of chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: mim042004@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24.01.2022; одобрена после рецензирования 23.03.2022; принята к публикации 29.03.2022.

The article was submitted 24.01.2022; approved after reviewing 23.03.2022; accepted for publication 29.03.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:663.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9214

Экспрессное определение метанола в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии

**Олег Борисович Рудаков¹✉, Наталья Викторовна Шелехова²,
Ярослав Олегович Рудаков³, Владимир Федорович Селеменев³,
Галина Юрьевна Харченко⁴**

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва, Россия

³Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

⁴Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

✉robi57@mail.ru

Аннотация. В статье представлен экспрессный способ определения метанола в спиртных напитках с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) дистиллятов, полученных при перегонке этанола из анализируемого напитка. Разработка направлена на решение задачи совершенствования аналитического контроля качества и безопасности алкогольной продукции. Метод ГХ-МС в настоящее время становится приоритетным инструментальным методом, применяемым в аккредитованных аналитических лабораториях в идентификации примесей контаминантов в алкогольной продукции. В связи с достаточно большим количеством случаев острого отравления метанолом в результате употребления фальсифицированных спиртных напитков, суррогатов и других спиртосодержащих жидкостей, разработка экспрессных методик выполнения измерений на хромато-масс-спектрометрическом оборудовании является актуальной проблемой.

Метанол – токсичное соединение, его минорные количества характерны для коньячных спиртов, в меньшем количестве его следы имеются в питьевом этиловом спирте, но его содержание строго регламентируется. Следует отметить, что по запаху и вкусу метанол не отличим от этанола, что способствует его ошибочному употреблению. При анализе дистиллятов, виски, рома, текилы и аперитивов обнаружено хроматографическое наложение пиков метанола и этилацетата. В целях селективного определения подобраны условия, обеспечивающие достаточное разделение целевых аналитов. Анализ выполняли методом ГХ-МС на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащённом масс-селективным детектором модель 5977В, капиллярной колонкой высокой полярности HP-FFAP длиной колонки 50 м. В результате планирования эксперимента были подобраны оптимальные режимы для определения метанола, при этом одновременно возможно определение этилацетата. Разработанный способ определения метанола в алкогольных напитках с применением ГХ-МС может быть рекомендован для применения в контроле качества и безопасности алкогольной продукции, а также в судебно-медицинской экспертизе в качестве референтной методики для подтверждения достоверности идентификации метилового спирта.

Ключевые слова: метанол, спиртные напитки, газовая хромато-масс-спектрометрия

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

Для цитирования: Рудаков О.Б., Шелехова Н.В., Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Харченко Г.Ю. Экспрессное определение метанола в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 2. С. 116-125.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9214>



Original article

Express determination of methanol in alcoholic beverages by gas chromatate-mass spectrometry

Oleg B. Rudakov¹✉, Natalya V. Shelekhova², Yaroslav O. Rudakov³, Vladimir F. Selemenev³, Galina Yu. Kharchenko⁴

¹Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation

²Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russian Federation

³Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

⁴Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation

✉robi57@mail.ru

Abstract. The article presents an express method for the determination of methanol in alcoholic beverages using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) of distillates obtained by the distillation of ethanol from the analysed beverage. The development is aimed at solving the problem of improving the analytical quality control and safety of alcoholic beverages. The GC-MS method is now becoming a priority instrumental method used in accredited analytical laboratories for identification of impurities of contaminants in alcoholic products. Due to a rather large number of cases of acute methanol poisoning as a result of the use of falsified alcoholic drinks, surrogates, and other alcohol-containing liquids, the development of express methods for performing measurements on chromatate-mass-spectrometric equipment is an urgent problem.

Methanol is a toxic compound, its minimum amounts are typical for cognac spirits, its traces are present in drinkable ethyl alcohol in a smaller amount, but its content is strictly regulated. It should be noted that the smell and taste of methanol is indistinguishable from ethanol, which contributes to its abuse. The analysis of distillates, whiskey, rum, tequila and aperitifs revealed a chromatographic overlapping of methanol and ethyl acetate peaks. Conditions that ensure the sufficient separation of the target analytes were selected for the selective determination.

The analysis was performed using GC-MS on an Agilent 8890 gas chromatograph equipped with a model 5977B mass selective detector and a high polarity HP-FFAP capillary column with a column length of 50 m. As a result of the planning of the experiment, the optimal modes for the determination of methanol were selected, while the determination of ethyl acetate was possible at the same time. The developed method for the determination of methanol in alcoholic beverages using GC-MS can be recommended for use in quality control and safety of alcoholic products, as well as in forensic medical examination as a reference method for confirming the reliability of methyl alcohol identification.

Keywords: methanol, spirits, gas chromatography-mass spectrometry

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state task for universities in the area of scientific research for 2020-2022, project No. FZGU-2020-0044. Part of the experimental studies was carried out using the scientific equipment of Yu.M. Borisov Centre for collective use of equipment of Voronezh State Technical University, partially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 2021-2296-512-0001-060.

For citation: Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov Ya.O., Selemenev V.F., Kharchenko G.Yu. Express determination of methanol in alcoholic beverages by gas chromatate-mass spectrometry. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 116-125. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9214>

Введение

В комплексном аналитическом контроле этанола, получаемого из пищевого сырья, дистиллятов, спиртных напитков, фармакологической спиртосодержащей продукции алиментарного применения,

первостепенной задачей перед аналитиками ставится обеспечение их безопасности, а именно, идентификация и определение содержания вредных примесей. Второй задачей является распознавание сорта, контрафакта, бракованной и фальсифицированной продукции [1-4]. Содер-



жание наиболее вредных для здоровья человека примесных компонентов (альдегиды, высшие спирты, метанол) строго регламентируется (ГОСТ 5962-2013, ГОСТ 32036-2013 и др.), при этом постоянно совершенствуется нормативная документация, ужесточаются требования к составу микропримесей пищевого этилового спирта. Параллельно этому развивается приборная база аналитического контроля качества и безопасности спиртовой продукции. Современное хроматографическое оснащение позволяет существенно снизить пределы обнаружения минорных примесей.

Перспективным направлением исследований является выявление характерных наборов микропримесей, присутствующих пищевому, гидролизному и синтетическому этанолу из различных видов сырья [1].

Объектом исследования настоящей работы является метанол, как наиболее опасный контаминант, встречающийся в спиртных напитках, особенно в фальсифицированной алкогольной продукции.

Метанол CH_3OH , как известно, бесцветная ядовитая жидкость 2 класса опасности. Предельно допустимая концентрация метанола в спиртных напитках в соответствии с СанПиН 2.3.2.1078-01 составляет 0.5 мг/см^3 . Статистика публикаций, посвященных динамике острых отравлений метанолом в России и особенностям оказания экстренной медицинской помощи, зарегистрированных в РИНЦ – более 3500, указывает на высокую актуальность исследований, посвященных разработке и внедрению в аналитическую практику самых передовых методик контроля этого контаминанта в спиртосодержащей продукции [5-10]. На злободневность проблемы указывают и многочисленные случаи отравлением фальсифицированными спиртными напитками, суррогатами, о которых становится известно из прессы. В СМИ и отчетах Роспотребнадзора РФ отмечается, что в России ежегодно фиксируются до 1200

отравлений метанолом, причем многие из них со смертельным исходом.

ГХ-МС стал наиболее перспективным в контроле качества и безопасности пищевого этанола. Гибридный метод ГХ-МС позволяет с высокой степенью достоверности идентифицировать по имеющейся базе данных по временам удерживания и масс-спектрам более 250 соединений, в том числе и даже в первую очередь, метанол. Однако следует помнить при разработке методик, что возможны совпадения с высокой степенью вероятности не только времен удерживания, но и масс-спектров изомерных соединений [4], поэтому необходима проверка наложения хроматографических пиков и оптимизация условий хроматографирования.

Известен ГОСТ 33833-2016 «Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта», разработанный ВНИИПБТ. Данный межгосударственный стандарт принятый на территории Армении, Беларуси, Молдовы и России, распространяется на спиртные напитки с объемной долей этилового спирта от 7.0 до 60%: аперитивы, коктейли, бальзамы, джины, пунши, наливки, настойки (горькие, полусладкие, сладкие), десертные напитки, спиртные газированные и негазированные напитки, ликеры (крепкие, десертные, эмульсионные), кремы, ром, виски, текилу, спиртные зерновые дистиллированные напитки; и устанавливает газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта. Он основан на методе газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) дистиллятов, полученных при перегонке этанола из исходного напитка.

Количественное определение метилового спирта проводят методом абсолютной градуировки, идентификацию осуществляют по времени удерживания. Точность количественного анализа определяется воспроизводимостью площади

пика. В диапазоне измеряемых концентраций от 0.003-0.006% об. предел повторяемости при доверительной вероятности $P=0.95$ составляет 25%, в диапазоне свыше 0.006 до 0.120% об. включительно – 19%. Приблизительное время удерживания метанола до данной методики составляет 4.5-5 мин, в зависимости от выбранных параметров хроматографирования.

Следует отметить, что метод ГХ-МС обладает некоторым преимуществом перед вышеописанным методом, так как он не требует при идентификации использования градуировочных растворов, а идентифицирует соединение путем определения его состава и строения и дальнейшим сравнением полученного масс-спектра со спектром из имеющихся библиотек. Кроме того, метод ГХ-МС позволяет различать вещества с перекрывающимися хроматографическими пиками. Таким образом, разработка референтной методики с применением ГХ-МС является важной задачей аналитической химии. Она особенно важна идентификация метанола не столько в спиртных напитках, сколько в суррогатах алкоголя, в случаях острых отравлений с летальным исходом.

В 2008 г. были разработаны и аттестованы методические рекомендации Роспотребнадзора РФ «Хромато-масс-спектрометрическое определение метанола в стеклоомывающих жидкостях. Методические рекомендации МР 01.035-08», которые максимально близко соответствуют цели, поставленной в настоящей работе, а именно, разработке экспрессного способа контроля содержания метанола в алкогольной продукции с применением ГХ-МС в качестве референтного для способа ГХ-ПИД (ГОСТ 33833-2016). Количественный метод определения содержания метанола по МР 01.035-08 в стеклоомывающих жидкостях основан на переводе метанола из стеклоомывающих жидкостей в равновесную паровую фазу с последующим ее анализом на газовом хроматографе с капиллярной колонкой и

масс-селективным детектором. Нижний предел обнаружения в объеме пробы – 0.1 мг/см³. Определению не мешают вода, этанол и изопропанол. Ориентировочное время удерживания метанола составляет 3.4 мин. Критерием идентификации метанола является расхождение между временами удерживания пиков метанола в анализируемой пробе и в растворах стандартов не более 0.05 мин, а также совпадение библиотечного масс-спектра метанола с масс-спектром пика метанола в анализируемой пробе. Данная методика распространяется только на стеклоомывающие жидкости. Учитывая, что определению метанола в алкогольной продукции может мешать этилацетат, имеющий близкое время удерживания с метанолом, целесообразным является применение более длинных колонок, не 30 м, как в методике МР 01.035-08, а, например, 50 м. Кроме того в описанной выше методике градуировку выполняли для водных растворов, в случае алкогольной продукции целесообразно выполнять градуировку водно-спиртовых смесей. Спиртные напитки, в отличие от стеклоомывающих жидкостей имеют более сложный многокомпонентный состав летучих и нелетучих соединений (углеводы, пигменты, например), которые будут загрязнять хроматограф и детектор), поэтому необходима пробоподготовка (дистилляция/отгонка), как по методике ГОСТ 33833-2016. Известны работы Савчука и др. [11]. Упомянутые исследования проведены в режиме скрининга, при этом в них использовали условия анализа ГХ-МС не экспрессные, так как их цель – выявление всего профиля примесей, характерных для непищевого спирта. Метанол рассматривался как один из возможных контаминантов.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка нового научно-методического подхода к идентификации метанола в различных спиртных напитках на основе метода газовой хромато-масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ 5962, метанол и этилацетат (х.ч.) для газовой хроматографии с массовой долей основного вещества не менее 98%. Для отработки условий хроматографирования и масс-спектрометрического детектирования готовили водно-спиртовые модельные растворы метанола с объемной долей метилового спирта 0.120%, 0.0062% и 0.0030% об. Границы относительной погрешности приготовления при доверительной вероятности $P=0.95$ составляли не более 3.5%.

Приготовление проводили в вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности, учитывая требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007. Анализ методом хромато-масс-спектрометрии проводили на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащенный капиллярной колонкой (50 м×0.32 мм×0.50 мкм) и масс-селективным детектором Agilent 5977В (США). Идентификацию проводили сопоставлением полученных масс-спектров с соответствующими данными библиотеки NIST 20. В качестве объектов исследования использовали спиртные напитки, приобретенные методом случайной выборки в розничных торговых сетях и приготовленные в ходе настоящего исследования водно-спиртовые модельные растворы.

Пробоподготовка. Определение объемной доли метилового спирта проводили в дистиллятах анализируемых спиртных напитков.

Режим ГХ-МС. Ввод пробы осуществляли с помощью автосемплера в режиме Split с делением потока 1:20, объем пробы 1 мкл. В качестве газа-носителя использовали гелий, скорость потока через колонку 1.0 см³/мин. Для хроматографического разделения веществ использо-

вали капиллярную колонку высокой полярности HP-FFAP с фазой полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой и рабочим диапазоном температур от 75 до 220°C. Режим программирования температуры колонки: начальная температура 75°C, изотерма 7 мин, продолжительность анализа 7 мин. Масс-спектрометрический анализ выполняли в режиме полного сканирования (SCAN) для скринингового анализа. Задержка на выход пика растворителя составляла 3.0 мин. Диапазон сканируемых ионов 19-450 а.е.м., температура источника ионов 230°C, температура масс-анализатора 150°C. Выбрали стандартное значение для ионизации электронным ударом 70 эВ. Для идентификации по масс-спектрам использовали библиотеку NIST 20, содержащей базу масс-спектров органических соединений (www.nist.gov/programs-projects/nist20-updates-nist-tandem-and-electron-ionization-spectral-libraries, дата обращения 03.03.2022).

Обсуждение результатов

Для подбора оптимальных режимов использовали модельные растворы с объемной долей метанола 0.120, 0.0062 и 0.0030% об. в пересчете на безводный спирт. За основу взяли следующие условия анализа: режим программирования температуры колонки: начальная температура 60°C, изотерма 10 мин, продолжительность анализа 10 мин. В ходе экспериментальных исследований варьировали параметры хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования, оказывающие влияние на идентификацию метанола. Подобранные условия приведены в экспериментальной части. На рис. 1 приведена хроматограмма модельного раствора метанола, из которой видно, что метанол регистрируется пиком симметричной формы на 5.9 мин. Следует отметить, что у гауссовых пиков высота прямо пропорциональна концентрации вещества в

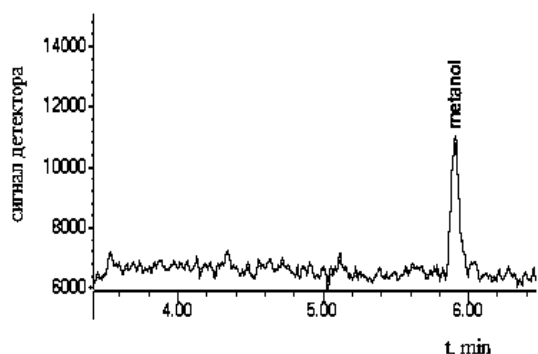


Рис.1. Хроматограмма модельного раствора метанола
 Fig.1. Chromatogram of a model solution of methanol

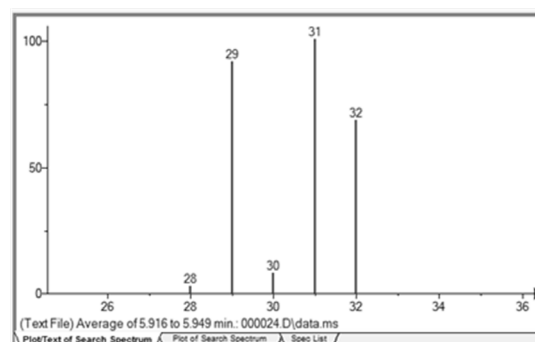


Рис.2. Масс-спектр метанола, полученный в данной работе (фрагмент)
 Fig.2. Mass spectrum of methanol obtained in this study (fragment)

пробе. Таким образом, предложенный режим перспективен для разработки методики количественного определения содержания метанола.

На рис. 2 представлен масс-спектр метанола, полученный в режиме SCAN, а на рис. 3 его масс-спектр из библиотеки NIST 20. На рис. 4 экспериментальный и библиотечный спектры сопоставлены между собой, наблюдается хорошее совпадение – 90%.

В связи с тем, что спиртные напитки имеют вариативный многокомпонентный состав и могут содержать нелетучие компоненты, для предотвращения загрязнения масс-спектрометрической системы определение объемной доли метанола

проводили в дистиллятах (отгонах), полученных после предварительной перегонки спирта из анализируемого спиртного напитка [1].

В ходе экспериментальных исследований при анализе дистиллятов, виски, рома, текилы и аперитивов выявлено хроматографическое наложение пиков метилового спирта и этилацетата, который может образовываться в результате реакции этерификации этилового спирта и уксусной кислоты. В экспериментальной части приведены именно откорректированные режимы анализа с учетом наличия этилацетата в анализируемых пробах. Для корректировки применяли водно-спиртовые модельные растворы, объемной долей

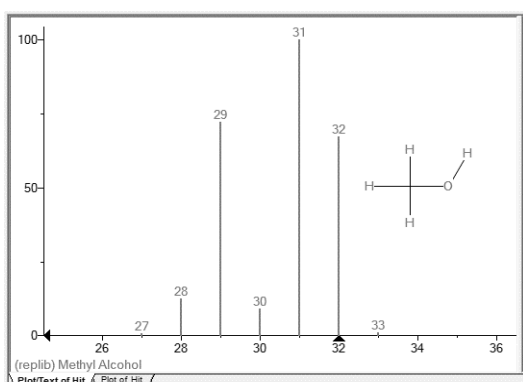


Рис. 3. Масс-спектр метанола из библиотеки NIST 20 (фрагмент)
 Fig. 3. Mass spectrum of methanol from the NIST 20 library (fragment)

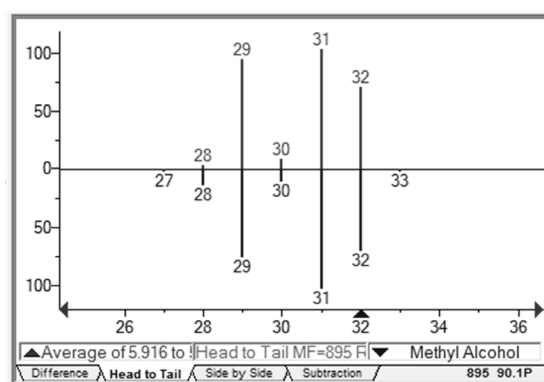


Рис. 4. Сравнение масс-спектров (нижний - библиотечный, верхний —эксперимент)
 Fig. 4. Comparison of mass spectra (lower – library spectrum, upper – experimental spectrum)

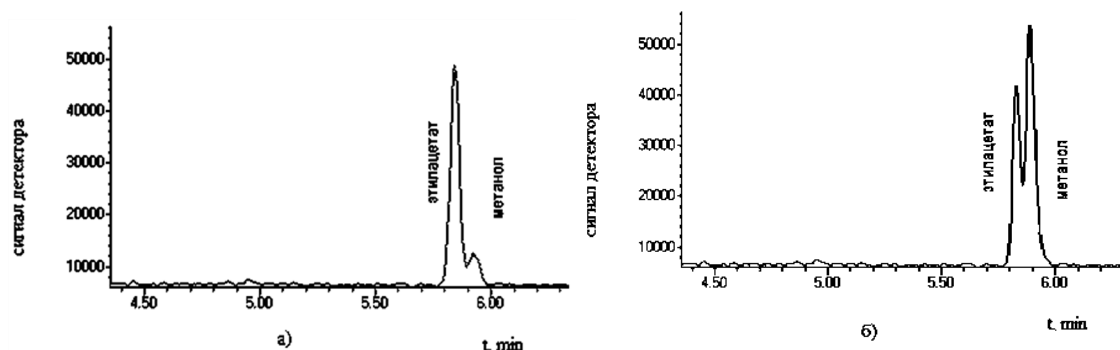


Рис. 5. Хроматограммы отгонов: а) настойки горькой; б) текилы
 Fig. 5. Chromatograms of distillates: a) bitter tincture; b) tequila

этилового спирта от 7.0 до 70% содержащие метанол и этилацетат. Аналогично алгоритму сопоставления масс-спектров метанола было выполнено сопоставление масс-спектров этилацетата, полученного в ходе настоящего эксперимента с использованием масс-спектрометрической системы и библиотечного масс-спектра коммерческой библиотеки NIST 20, установлено совпадение масс-спектра этилацетата 89%.

На рис. 5 приведены для примера хроматограммы реальных объектов анализа – настойки горькой и текилы. Как видно их хроматограмм, несмотря на близкие времена удерживания этилацетата и метанола, подобранные режимы хроматографирования позволяют определять наличие метанола в присутствии этилацетата.

В ходе исследований оценена возможность количественного определения метилового спирта. Хромато-масс-спектрометрическую систему градуировали методом абсолютной градуировки с использованием трех уровней модельных растворов с объемной долей метилового спирта 0.120, 0.0062 и 0.0030% об. Метиловый спирт регистрировали по времени удерживания. Определяли площадь хроматографических пиков с применением программного обеспечения, входящего в комплект системы. Градуировочную зависимость считали приемлемой, если расхождение между двумя параллельными определениями не превышало 20%:

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i,$$

где 2 – число параллельных определений; C_{i1} , C_{i2} – результаты параллельных определений объемной доли метанола в анализируемой пробе, % об.; r_i – значение предела повторяемости, 20 %; 100 – множитель для пересчета в проценты.

Анализ полученного градуировочного графика выявил линейную зависимость содержания метанола от отклика сигнала детектора ($R^2=0.987$). В подобранных условиях проанализировали 12 образцов спиртных напитков, в том числе: джины, коктейль, ром, и виски (см. табл.). Измерения выполняли не менее, чем в двух повторностях в условиях повторяемости. Регистрировали площади пиков в области времени удерживания, кроме этого идентификацию проводили сопоставляя величины совпадения масс-спектров, во всех случаях совпадение составляло 89-92%. За результат принимали среднеарифметическое двух параллельных определений, если выполнялось условие приемлемости по приведенной выше формуле.

Показано, что диапазон объемных долей метанола в пересчете на безводный спирт в исследованных образцах колебался в диапазоне от 0.0005 до 0.06 % об., наибольшее содержание метанола отмечено в морсе вишни свежей спиртованный.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что выбранные режимные

Таблица. Результаты определения метанола в спиртных напитках методом ГХ-МС
Table. The results of the determination of methanol in alcoholic beverages by GC-MS

№	Наименование	Объемная доля метанола, % в пересчете на безводный спирт
1.	Ром «Bacardi», Carta Blanca,	0.00578±0.0012
2.	«Морс вишни свежей спиртованный»	0.06102±0.0122
3.	Джин «Edinburgh Gin Classic»	0.00677±0.0013
4.	Виски «The Legendary Silkie, Dark Irish Whiskey»	0.00956±0.0019
5.	«Самогон Армянский», ТМ Персик	0.03471±0,0068
6.	Ликер «Fruko Schulz Amaretto»	0.00050±0.0001
7.	Коктейль «Лимон»	0.00393±0.0077
8.	Бальзам Рижский, Черный Курант	0.00520±0.0009
9.	Настойка «Сладкая Рябина на Коньяке»	0.00384±0.0076
10.	Ликер «Jagermeister»	0.00220±0.0004
11.	Настойка «Алкон древнерусский»	0.00475±0.0009
12.	Виски «Clynelish, 14 years»	0.00254±0.0005

параметры хроматографирования позволяют идентифицировать и количественно определять метанол в различных спиртных напитках. Границы относительной погрешности составляют не более 20%. Подобранные условия ГХ-МС пригодны для разработки экспрессной методики определения объёмной доли метанола в алкогольных напитках.

Заключение

Предложен новый способ определения метанола в спиртных напитках, отличающийся от известных экспрессностью и высокой степенью надежности идентификации с применением газовой хромато-масс-спектрометрии. Экспери-

ментально подтверждено, что предложенный способ может быть использован для определения объемной доли метанола в отгонах спиртных напитков в качестве референтного для подтверждения наличия или отсутствия метанола в напитке или спиртосодержащих жидкостях.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Шелехова Н.В., Римарева Л.В., Шелехова Т.М. и др. Методика определения метанола в спиртных напитках // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2017. №2. С-33-35.
2. Шелехова Н.В., Шелехова Т.М., Скворцова Л.И., Полтавская Н.В. Методы газовой хроматографии, капиллярного электрофореза, хромато-масс-спектрометрии в аналитическом контроле спиртных напитков // *Пищевая промышленность*. 2021. № 9. С. 63-64. <http://dx.doi.org/10.52653/PPI.2021.9.9.028>

3. Рудаков О.Б., Никитина С.Ю. Тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21. № 3. С. 180-196.
4. Никитина С.Ю., Шахов С.В., Пыльный Д.В., Рудаков О.Б. Аналитический контроль качества ректифицированного этанола, водок и спиртовых дистиллятов // *Пищевая промышленность*. 2018. № 6. С. 56-60.
5. Букаев О.Н., Сайгина О.А., Малкина Н.В. и др. Динамика острых отравлений метанолом и особенности оказания



экстренной медицинской помощи в Республике Мордовия // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2019. № 10-2. С. 278-282.

6. Козычева О.П., Лебедев М.Л., Филляков А.И. и др. Отравления метанолом: диагностика, терапия и исходы // *Вестник клинической больницы №51*. 2012. №1-2. С.27-31.

7. Богомолов А.Н., Олецкий В.Э., Григорьев И.М. и др. Острые отравления суррогатами алкоголя: метанолом и этиленгликолем // *Медицинский журнал*. 2019. № 3(69). С. 43-49.

8. Пугачев Г.В., Пугачева И.В., Бегунов В.А., Васина Н.Н. Анализ острых отравлений метанолом в отделении токсикологии за 2010-2016 г. // *Актуальные вопросы диагностики, лечения и реабилитации больных*: Мат. XIX юбилейной межрегиональной научно-практической конференции, посвященной 40-летию ПИУВ – филиала ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России, Пенза, 23 июня 2017 г. Пенза: ПГУ. 2017. С. 355-357.

References

1. Shelekhova N.V., Rimareva L.V., Shelekhova T.M. et al. Metodika opredeleniya metanola v spirtnykh napitkakh. *KHranenie i pererabotka sel'khozsyrya*. 2017; 2: 33-35. (In Russ.)

2. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvortsova L.I., Poltavskaya N.V. Metody gazovoy khromatografii, kapillyarnogo ehlektroforeza, khromato-mass-spektrometrii v analiticheskom kontrole spirtnykh napitkov. *Pishhevaya promyshlennost'*. 2021; 9: 63-64. (In Russ.) <http://dx.doi.org/10.52653/PPI.2021.9.9.028>

3. Rudakov O.B., Nikitina S.Yu. Trendy v analiticheskom kontrole kachestva pit'evogo ehtanola. *Analitika i kontrol'*. 2017; 21(3): 180-196. (In Russ.)

4. Nikitina S.Yu., Shakhov S.V., Pyl'nyj D.V., Rudakov O.B. Analiticheskij kontrol' kachestva rektifikovannogo ehtanola, vodok i spirtnykh distillyatov. *Pishhevaya promyshlennost'*. 2018; 6: 56-60. (In Russ.)

9. Кнауб В.А., Беляева Н.В., Ефремова Т.Н., Сурина Е.А. Анализ отравлений метанолом в Алтайском крае в 2017 году // *Судебная медицина: вопросы, проблемы, экспертная практика*: Мат. научно-практической конференции, посвященной 25-летию Межрегионального общественного объединения (ассоциации) «Судебные медики Сибири», Новосибирск, 07-08 июня 2018 года. Новосибирск: ООО «СТТ», 2018. С. 77-82.

10. Кузнецов О.А. Федоров А.В. Острое отравление метанолом с благоприятным исходом (серия клинических наблюдений) // *Наркология*. 2019. Т. 18. № 4. С. 64-67. <http://dx.doi.org/10.25557/1682-8313.2019.04.64-67>

11. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожнец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе // *Хроматографический анализ спиртных напитков*. М. Ленанд. 2017. 184 с.

5. Bukaev O.N., Sajgina O.A., Malkina N.V. et al. Dinamika ostrykh otravlenij metanolom i osobennosti okazaniya ehkstretnoj meditsinskoj pomoshhi v Respublike Mordoviya. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanij*. 2019; 10-2: 278-282. (In Russ.)

6. Kozycheva O.P., Lebedev M.L., Filyakov A.I. et al. Otravleniya metanolom: diagnostika, terapiya i iskhody. *Vestnik klinicheskoy bol'nitsy No 51*. 2012; 1-2: 27-31. (In Russ.)

7. Bogomolov A.N., Oletskij V.Eh., Grigor'ev I.M. et al. Ostrye otravleniya surrogatami alkogolya: metanolom i ehhtilenglikolem. *Meditsinskij zhurnal*. 2019; 3(69): 43-49. (In Russ.)

8. Pugachev G.V., Pugacheva I.V., Begunov V.A., Vasina N.N. Analiz ostrykh otravlenij metanolom v otdelenii toksikologii za 2010-2016 g. *Aktual'nye voprosy diagnostiki, lecheniya i rehabilitatsii bol'nykh*: Мат. XIX yubilejnoj mezhregional'noj nauchno-prakticheskoy konferentsii,



posvyashhennoj 40-letiyu PIUV - filiala FGBOU DPO RMANPO Minzdrava Rossii, Penza, 23 iyunya 2017 g. Penza: PGU. 2017. P. 355-357.

9. Knaub V.A., Belyaeva N.V., Efremova T.N., Surina E.A. Analiz otravlenij metanolom v Altajskom krae v 2017 godu. Sudebnaya meditsina: voprosy, problemy, ehkspertnaya praktika: Mat. nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashhennoj 25-letiyu Mezhhregional'nogo obshhestvennogo ob"edineniya (assotsiatsii) "Sudebnye mediki Sibiri". Novosibirsk. 07-08 iyunya

2018 goda. Novosibirsk. OOO "STT". 2018. P. 77-82.

10. Kuznetsov O.A. Fedorov A.V. Ostroe otravlenie metanolom s blagopriyatnym iskhodom (seriya klinicheskikh nablyudenij). Narkologiya. 2019; 18(4): 64-67. <http://dx.doi.org/10.25557/1682-8313.2019.04.64-67>.

11. Savchuk S.A., Nuzhnyj V.P., Rozhanets V.V. Khimiya i toksikologiya ehtilovogo spirita i napitkov, izgotovlennykh na ego osnove. Khromatograficheskij analiz spirtnykh napitkov. M. Lenand. 2017. 184 p.

Информации об авторах / Information about the authors

О.Б. Рудаков – д.х.н., зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия

Н.В. Шелехова – д.т.н., заведующая лабораторией хроматографии ВНИИПБТ, филиала ФИЦ питания и биотехнологии, Москва, Россия

Я.О. Рудаков – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

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

Г.Ю. Харченко – к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

O.B. Rudakov – Dr. Sci (Chemistry), head of Department of chemistry and chemical technology of materials of Voronezh state technical University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: robi57@mail.ru

N.V. Shelekhova – Dr. 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, Russian Federation, e-mail: 4953610101@mail.ru

Ya.O. Rudakov – Post-graduate Student of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

V.F. Selemenev – DSci in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: common@chem.vsu.ru

G.Yu. Kharchenko associate professor, department of Chemistry, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: harchenko.g.u@mail.ru

Статья поступила в редакцию 07.03.2022; одобрена после рецензирования 25.04.2022; принята к публикации 29.04.2022.

The article was submitted 07.03.2022; approved after reviewing 25.04.2022; accepted for publication 29.04.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.426:543.062:577.182.99:543.068.8

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9215

Сорбционно-флуориметрическое определение фторхинолонов в природных водах с использованием смартфона и хеометрического анализа

**Василий Григорьевич Амелин^{1,2✉}, Зин Алабдин Чалави Шаока¹,
Дмитрий Сергеевич Большаков³, Алексей Викторович Третьяков²**

¹Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Россия

²Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия

³Центр гигиены и эпидемиологии в Владимирской области, Владимир, Россия

✉amelinvg@mail.ru

Аннотация. Рассмотрен простой, экспрессный и доступный способ идентификации и определения антибактериальных веществ фторхинолонового ряда в природных водах сорбционно-флуориметрическим методом с использованием смартфона и хеометрического анализа. Предложенный подход основан на статической сорбции фторхинолонов силикагелем из водных растворов. При облучении сорбата монохроматическим ультрафиолетовым светом (365 нм) наблюдается синяя или бирюзовая флуоресценция, измерение интенсивности которой осуществляли с помощью смартфона. В качестве аналитического сигнала использовали значения базисных компонентов цветиметрической системы RGB с последующим расчетом итогового цвета. Показана возможность использования хеометрического анализа, позволяющего сократить время анализа и визуализировать данные исследования. Обработку массива данных проводили методами главных компонент, иерархического кластерного анализа и метода k-means с применением программного обеспечения XLSTAT. Проведена идентификация и оценка количественного содержания антибиотиков фторхинолонового ряда в природной воде с использованием хеометрического анализа. Диапазоны определяемых содержаний – 0.002-0.2 мкг/см³. Предложен способ определения фторхинолонов в природных водах. Относительная погрешность результатов анализа не превышает 20%.

Ключевые слова: фторхинолоны, сорбция, силикагель, цифровая цветиметрия, флуориметрия, смартфон, природные воды, хеометрический анализ.

Для цитирования: Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Сорбционно-флуориметрическое определение фторхинолонов в природных водах с использованием смартфона и хеометрического анализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 126-138. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9215>



Original article

Sorption-fluorimetric determination of fluoroquinolones in natural waters using a smartphone and chemometric analysis

Vasily G. Amelin^{1,2✉}, Zen Alabden Chalawi Shaoka¹,
Dmitry S. Bolshakov³, Alexey V. Tretyakov²

¹Vladimir State University named after Alexander and Nikolai Stoletov, Vladimir, Russian Federation

²All-Russian State Centre for the Quality and Standardization of Medicines for Animals and Feed, Moscow, Russian Federation

³Centre for Hygiene and Epidemiology in the Vladimir Region, Vladimir, Russian Federation

✉amelinvg@mail.ru

Abstract. A simple, quick, and affordable method for the identification and determination of antibacterial substances of the fluoroquinolone series in natural waters by the sorption-fluorimetric method using a smartphone and chemometric analysis is considered. The proposed approach is based on the static sorption of fluoroquinolones by silica gel from aqueous solutions. When the sorbate is irradiated with monochromatic ultraviolet light (365 nm), blue or turquoise fluorescence is observed, the intensity of which was measured using a smartphone. The values of the basic components of the RGB colorimetric system were used as an analytical signal, followed by the calculation of the final colour. The possibility of using chemometric analysis, which allows reducing the analysis time and visualise the study data, is shown. The data array was processed by principal component analysis, hierarchical cluster analysis, and the k-means method using the XLSTAT software. The identification and assessment of the quantitative content of fluoroquinolones in natural water was carried out using chemometric analysis. Ranges of determined contents were 0.002-0.2 µg/cm³. A method for the determination of fluoroquinolones in natural waters is proposed. The relative error of the analysis results did not exceed 20%.

Keywords: fluoroquinolones, sorption, silica gel, digital colorimetry, fluorimetry, smartphone, natural waters, chemometric analysis

For citation: Amelin V.G., Shaoka Z.A.Ch., Bolshakov D.S., Tretyakov A.V. Sorption-fluorimetric determination of fluoroquinolones in natural waters using a smartphone and chemometric analysis. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 126-138. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9215>

Введение

Фторхинолоны (рис. 1) – один из наиболее важных классов синтетических антибактериальных средств. Они эффективны для борьбы с широким спектром грамположительных и отрицательных бактерий, поэтому часто используются при лечении различных заболеваний.

Значительное распространение антибактериальных препаратов в медицине, ветеринарии и повседневной жизни приводит к загрязнению объектов окружающей среды, главным образом водных ресурсов. Со сточными водами медицинских учреждений, животноводческих хозяйств и ферм контаминанты попадают в водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, пастбища и прочие сельскохозяйственные

угодья. Вследствие чего антибиотики (и их метаболиты) могут накапливаться в продукции животного происхождения (молоко, мясо) и аквакультуры (рыба, икра), что приводит к негативным последствиям для здоровья человека. Основной проблемой настоящего времени является развитие антибиотикорезистентности микроорганизмов, для борьбы с которыми необходимо использовать либо высокие дозы коммерчески доступных препаратов, либо альтернативные лекарственные средства.

Для контроля содержания остаточных количеств антибактериальных веществ фторхинолонового ряда в природных и сточных водах предложены различные подходы, большинство из которых основаны на явлении собственной или сенси

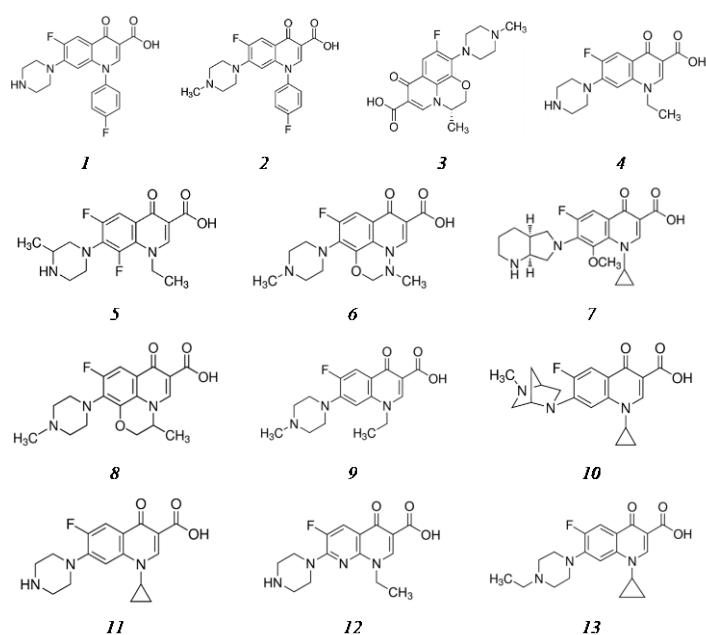


Рис. 1. Структурные формулы сарафлоксацина (1), дифлоксацина (2), левофлоксацина (3), норфлоксацина (4), ломефлоксацина (5), марбофлоксацина (6), моксифлоксацина (7), офлоксацина (8), пefлоксацина (9), данофлоксацина (10), ципрофлоксацина (11), эноксацина (12), энрофлоксацина (13).

Fig. 1. Structural formulas of sarafloxacin (1), difloxacin (2), levofloxacin (3), norfloxacin (4), lomefloxacin (5), marbofloxacin (6), moxifloxacin (7), ofloxacin (8), pefloxacin (9), danofloxacin (10), ciprofloxacin (11), enoxacin (12), enrofloxacin (13)

билизированной фторхинолонами флуоресценции ионов лантаноидов [1-3] и методе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [4-12].

В работе [1] предложена методика флуориметрического определения левофлоксацина в природной воде и готовом лекарственном препарате. В основе используемого принципа лежит реакция комплексообразования определяемого фторхинолона с ионами Y^{3+} в среде мицелл додецилсульфата натрия при одновременном присутствии наночастиц серебра. Это позволяет увеличить сигнал эмиссии в четыре раза вследствие самоорганизации супрамолекулярных структур в растворе, тем самым значительно повысить чувствительность определения левофлоксацина. Диапазон определяемых содержаний (ДОС) левофлоксацина составил $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ М, предел обнаружения $3.0 \cdot 10^{-10}$ М.

Для определения ципрофлоксацина, норфлоксацина и энрофлоксацина в водных растворах и лекарственных препаратах разработана простая и чувствительная методика на основе метода синхронной флуориметрии [2]. Сущность метода заключается в измерении спектра флуоресценции при одновременном изменении длин волн возбуждающего и регистрируемого излучений. В процессе такого сканирования поддерживается постоянная разность между энергиями возбуждающего и регистрируемого излучений [3]. Оптимизированные интервалы длин волн для ципрофлоксацина, норфлоксацина и энрофлоксацина составили 170, 160 и 170 нм соответственно. Методику отличает простая пробоподготовка, которая заключалась в растворении точной навески лекарственного препарата в дистиллированной воде. Водные растворы анализировали непосредственно. ДОС составили 0.01-1.20 мг/дм³,



0.005-0.45 мг/дм³ и 0.005-0.60 мг/дм³ соответственно для ципрофлоксацина, норфлоксацина и энрофлоксацина. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 1.9% ($n=9$).

Метод ВЭЖХ с различными вариантами детектирования получил гораздо большее распространение для определения фторхинолонов в водных объектах [4-12]. Для извлечения определяемых компонентов и уменьшения матричного эффекта предложено несколько вариантов подготовки пробы, основанных на методах твердофазной экстракции (ТФЭ) [5-12] и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) [4].

Сочетание методов ВЭЖХ при детектировании в УФ области спектра и ДЖЖМЭ с диспергированием экстрагирующего растворителя ультразвуком используют для определения норфлоксацина, ципрофлоксацина и моксифлоксацина в моче человека и образцах воды [4]. В работе выбраны оптимальные условия для проведения микроэкстракционного концентрирования фторхинолонов. При объеме пробы 10 см³ извлечение антибактериальных веществ проводили 300 мм³ додеканола-1 при диспергировании 200 мм³ метанола. Смесь растворителей вводили шприцем, затем пробу подвергали обработке ультразвуком в течение 10 мин. После центрифугирования выделение экстракта проводили вымораживанием в ледяной бане. Пределы обнаружения аналитов составили 0.03 мкг/см³ при степени извлечения 66-102%.

В работах [11, 12] для концентрирования антибиотиков фторхинолонового ряда из образцов воды различного происхождения предложено использовать магнитную твердофазную экстракцию (МТФЭ). Аналиты в данном случае адсорбируются на поверхности магнитных частиц, которые затем отделяют от раствора при помощи внешнего магнитного поля [13]. Идентификацию и оценку количественного содержания антибиотиков

после МТФЭ осуществляют методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием различного типа (MALDI-TOF [11] и QTRAP [12]). В оптимальных условиях эксперимента пределы определения 10-ти фторхинолонов находились в диапазоне 0.005-0.01 мкг/дм³ при коэффициентах концентрирования образцов воды 21.0-23.8. Относительное стандартное отклонение составило 6.8-10.6% ($n=7$) [12].

С использованием метода капиллярного электрофореза при детектировании с лазерно-индуцированной флуоресценцией проводят определение фторхинолонов медицинского (офлоксацин, ломефлоксацин, норфлоксацин) и ветеринарного (данофлоксацин, энрофлоксацин, сарафлоксацин) назначения в различных типах вод [14]. Электрофоретическое разделение выполняли в немодифицированном кварцевом капилляре эффективной длиной 55 см и внутренним диаметром 75 мкм. В качестве фонового электролита применяли смесь 125 мМ фосфатного буферного раствора (рН 2.8) и 36 об.% метанола. Концентрирование антибактериальных веществ фторхинолонового ряда из анализируемых образцов воды и очистку полученных экстрактов проводили методом ТФЭ на картриджах «Strata-X». При выбранных условиях пределы обнаружения аналитов варьировались от 0.3 до 1.9 нг/дм³.

Данные методы, несмотря на их очевидные достоинства, требуют использования сложной и дорогостоящей аппаратуры, высококвалифицированного персонала и в связи с этим не всегда доступны для рядовых аналитических лабораторий и мониторингового контроля. Альтернативным направлением в развитии методологии экспресс-методов является цифровая цветометрия в сочетании с хемометрическим анализом. Потенциал данных методов обусловлен доступностью цифровой оптической техники (в том числе смартфонов) и специализирован-

ного программного обеспечения, позволяющего ускорить процесс обработки полученных данных.

Цель данной работы состояла в изучении способа идентификации и определения антибиотиков фторхинолонового ряда в природных водах по собственной флуоресценции после сорбции их на силикагеле с использованием смартфона в качестве цветорегистрирующего устройства и обработки массива данных хемометрическим методом (методами главных компонент, иерархического кластерного анализа и к-среднего).

Экспериментальная часть

Аппаратура. Для изучения оптических и цветометрических характеристик в качестве цветорегистрирующего устройства использовали смартфон «iPhone X» (Apple, США), оснащенный специализированным программным обеспечением «RGBer». Возбуждение флуоресценции проводили с помощью источника монохроматического излучения (365 нм) осветителя люминесцентного диагностического «Лампа Вуда ОЛДД-01» (Россия). Значения pH контролировали иономером «Эксперт 001» (Россия).

В работе применяли аналитические весы «Pioneer PA 214C» специального класса точности с пределом взвешивания 0.1 мг (Ohaus Corporation, USA), дозаторы «Proline Biohit» 1-канальные механические переменного объема 2-20 мм³, 100-1000 мм³, 1000-5000 мм³ (Biohit, Финляндия), политетрафторэтиленовые мембранные фильтры 25 мм с диаметром пор 0.45 мкм (Pall Corporation, США), пробирки полипропиленовые емкостью 15 и 50 см³ (SPL Life Sciences Co., Корея).

Реактивы. В работе использовали стандартные образцы фторхинолонов (98-100%, Sigma-Aldrich, США). Исходные стандартные растворы (1 мг/см³) готовили растворением точной навески препаратов в метаноле. Рабочие растворы

готовили разбавлением исходных деионизированной водой (15-18 МОм·см, ОСТ 11 029.003-80).

Применяли силикагель для колоночной хроматографии (high purity grade, 70-230 меш, 63-200 мкм, SIAL, Sigma), трис(гидроксиметил)аминометан (99.8%, Sigma), ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) (99%, ХИММЕД, Россия), соляную кислоту (х.ч., ХИМПРЕАКТИВ, Россия), метанол (Fisher Scientific UK, Великобритания).

Трис-буфер готовили растворением 10 г трис(гидроксиметил)аминометана и 0.1 г ЭДТА в 100 см³ деионизированной воды. Значение pH 8.0 регулировали 1 М раствором HCl.

Построение градуировочной зависимости. В пробирку емкостью 50 см³ добавляли 5, 10, 50, 100, 200, 500 и 1000 мм³ исходного раствора фторхинолонов (10 мкг/см³), 0.5 см³ Трис-буфера (pH 8.0), до 50 см³ приливали деионизированную воду, добавляли 30 мг силикагеля и перемешивали в течение 5 мин. После оседания (5 мин) силикагеля и облучения УФ (365 нм), измеряли интенсивность синей или бирюзовой флуоресценции с помощью смартфона. Аналитический сигнал (A_T) в системе RGB рассчитывали по формуле:

$$A_T = \sqrt{(R_0 - R_x)^2 + (G_0 - G_x)^2 + (B_0 - B_x)^2}$$
, где R_0 , G_0 , B_0 , R_x , G_x , B_x – цифровые значения интенсивностей красного, зеленого, синего цветов холостой и анализируемой пробы соответственно.

Анализ природных вод. Воду фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм. В полипропиленовую центрифужную пробирку емкостью 50 см³ помещали 50 см³ исследуемой воды, добавляли 0.5 см³ Трис-буфера (pH 8.0) и 30 мг силикагеля. Закрывали крышкой и встряхивали вручную в течение 4-5 мин. После оседания силикагеля (5 мин) и облучения УФ (365 нм) измеряли интенсивность синей или бирюзовой флуоресценции сорбата с помощью смартфона. Содержание

фторхинолонов определяли по градуировочным зависимостям.

Оценка матричного эффекта. Матричный эффект (МЭ) рассчитывали по формуле $MЭ(\%) = (C/D - 1) \cdot 100$, где C, D – значения наклонов градуировочных зависимостей, полученных на матрице и деионизированной воде соответственно. МЭ обусловлен влиянием присутствующих в воде соадсорбируемых на силикагеле флуоресцирующих соединений и ионов металлов, способных образовывать с фторхинолонами комплексы. В данных условиях они могут как усиливать, так и понижать интенсивность сигнала аналита. Установлено, что МЭ для природной воды (вода р. Клязьма) незначителен и не превышает 18.9%. Для связывания ионов металлов в прочные комплексы в буферный раствор вводили ЭДТА в количестве 0.1%.

Пределы обнаружения и определения. Предел обнаружения ($s_{мин}$) и предел определения ($s_{п}$) рассчитывали по формулам $3.3 \cdot s/k$ и $10 \cdot s/k$ соответственно (s – стандартное отклонение аналитического сигнала для холостого опыта, k – тангенс угла наклона градуировочной зависимости). Стандартное отклонение для A_T холостого опыта составило 0.21 ± 0.03 ($n=15$, $P=0.95$). Пределы обнаружения и определения составили 0.001 и 0.002 мкг/см³ соответственно для всех рассматриваемых

аналитов. Диапазоны определяемых содержаний – 0.002-0.2 мкг/см³. Градуировочные зависимости линейны, коэффициенты корреляции ≥ 0.99 .

Хемометрический анализ. Для идентификации и определения антибиотиков фторхинолонового ряда в природных водах применяли метод главных компонент (principal component analysis, PCA), иерархический кластерный анализ (hierarchical clustering analysis, HCA) и метод k-среднего (k-means) с использованием программного обеспечения XLSTAT (v. 2021.3.1).

Обсуждение результатов

Среди всего многообразия сорбентов (полярные и неполярные силикагели, цеолит, кремнезем, включая химически модифицированные) для реализации твердофазной флуоресценции фторхинолонов в работе использовали силикагель с зернением 63-200 мкм. Выбор обусловлен доступностью, экологичностью, низкой себестоимостью и способностью быстро (в течение 3-5 мин) оседать на дно пробирки. При использовании силикагеля с меньшим зернением (40 мкм) после сорбции необходимо центрифугирование для отделения от раствора.

При облучении сорбатов ультрафиолетовым светом (365 нм) наблюдается

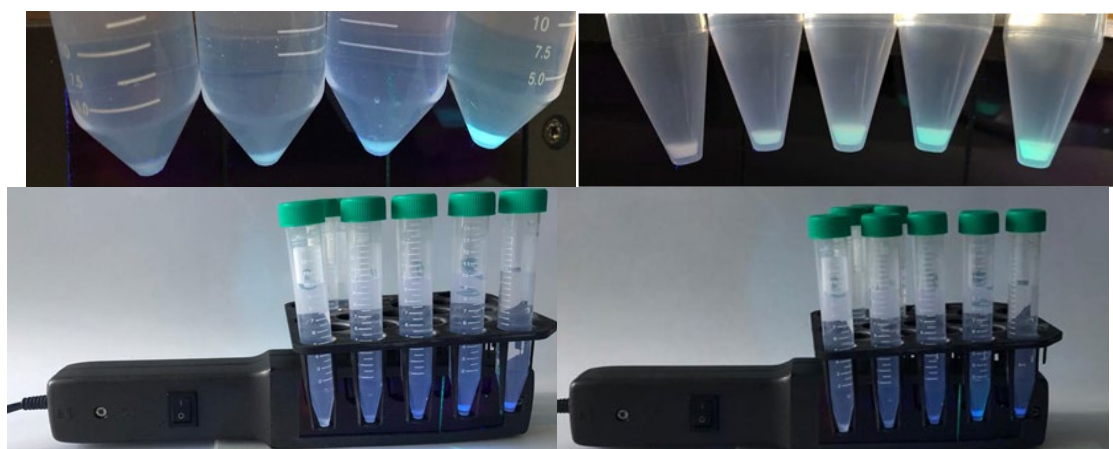


Рис. 2. Флуоресценция сорбатов фторхинолонов на силикагеле.
Fig. 2. Fluorescence of fluorquinolone sorbates on silica gel.

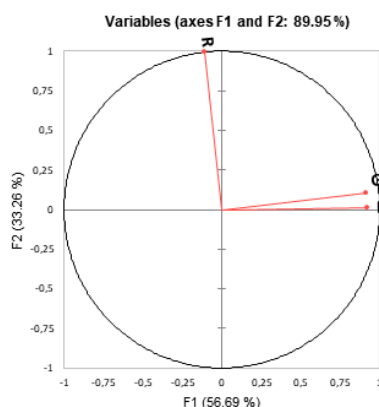


Рис. 3. График нагрузок для трех переменных (RGB).

Fig. 3. Load curve for three variables (RGB).

синяя или бирюзовая флуоресценция, измерение интенсивности которой осуществляли с помощью смартфона (рис. 2).

Влияние pH. Для создания определенного значения pH использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы и Трис-буфер с добавлением 1 М раствора HCl. Наибольшую интенсивность собственной флуоресценции фторхинолонов на силикагеле наблюдали при pH 7.7-9.0.

Методом цифровой цветометрии проанализированы 13 сорбатов фторхинолонов при различных концентрациях. Цветометрические данные (параметры R, G и B) для семи концентраций были обработаны методом PCA, получены матрицы

счетов и нагрузок. Установлено, что четкое различие антибактериальных веществ (89.95%) получено для первых двух главных компонент (F1, F2) (рис. 3).

На рис. 4 показаны графики PCA для первых двух главных компонент при различных концентрациях фторхинолонов. Как видно из рисунка наблюдается дискриминация антибиотиков фторхинолонового ряда в зависимости от концентрации. При малых концентрациях идентифицируемые вещества находятся в квадрантах 1 и 3, при больших – в квадрантах 2 и 4. График нагрузок показал ответственность компоненты R для квадрантов 1, 3 и G, B – для 2, 4 (рис. 3).

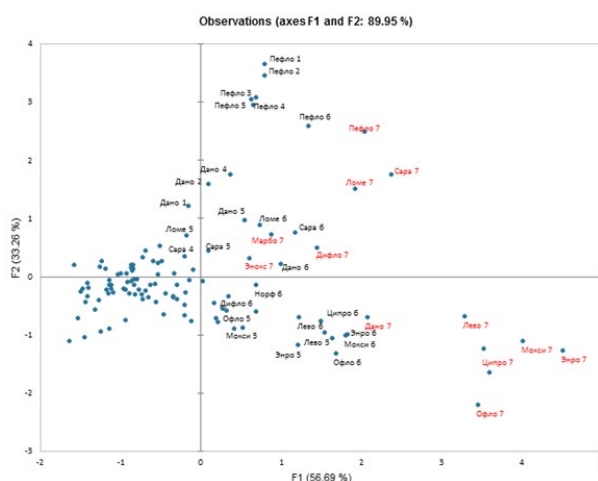


Рис. 4. График PCA для идентификации фторхинолонов методом твердофазной экстракции в 7-ми последовательных концентрациях:

0.001, 0.002, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1 и 0.2 мкг/см³

Fig. 4. XRD plot for the identification of fluoroquinolones by solid phase extraction in 7 consecutive concentrations: 0.001, 0.002, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1 и 0.2 μg/cm³.

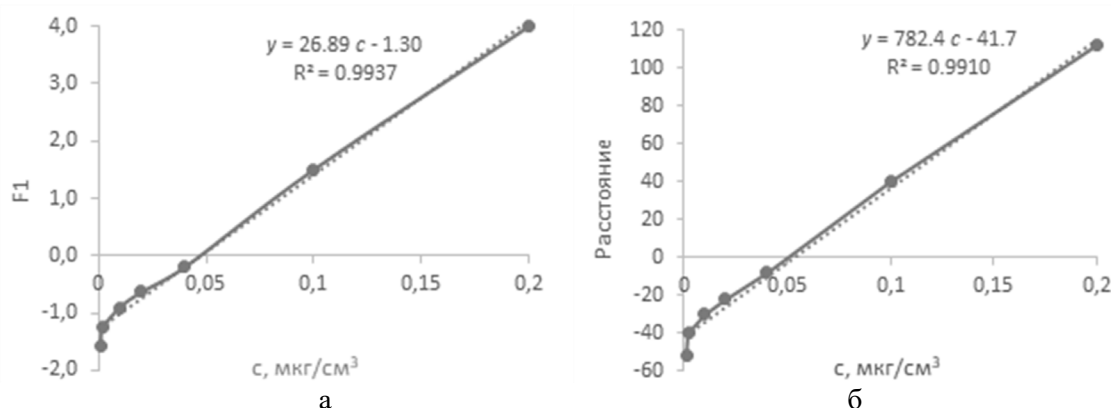


Рис. 5. Градуировочные зависимости для ципрофлоксацина в методе PCA (а) и для данофлоксацина в методе k-means (б).

Fig. 5. Calibration dependences for ciprofloxacin by the XRD method (a) and for danofloxacin by k-means method (b).

Наблюдается прямолинейная зависимость между компонентой F1 и концентрацией аналитов в диапазоне 0.001-0.2 мкг/см³ с коэффициентом корреляции $R^2 \geq 0.99$ (рис. 5 А, табл. 1). Данную зависимость использовали в качестве градуировочной при установлении концентрации фторхинолонов.

Использование метода иерархического кластерного анализа позволило идентифицировать и установить концентрацию фторхинолонов (рис. 6). На дендрограмме отдельные кластеры образуют антибиотики с различными концентрациями. Идентифицируемые компоненты (X, Y, Z) выделены в кластеры с нулевым или

Таблица 1. Уравнения градуировочных зависимостей для определения фторхинолонов, полученные методом PCA и k-means в диапазоне определяемых содержаний 0.001-0.2 мкг/см³ ($n=3, P=0.95$)

Table 1. Equations of calibration dependences for the determination of fluoroquinolones obtained by the XRD method and k-means in the range of determined contents of 0.001-0.2 µg/cm³ ($n=3, R=0.95$)

Фторхинолон	Уравнение градуировочной зависимости расстояния от центроида до центра кластера от концентрации аналита (метод k-means)	R ²	Уравнение градуировочной зависимости компоненты F1 от концентрации аналита (метод PCA)	R ²
Моксифлоксацин	$y = 813.0 c - 28.6$	0.9906	$y = 25.79 c - 0.89$	0.9901
Левифлоксацин	$y = 820.7 c - 40.3$	0.9919	$y = 26.18 c - 1.33$	0.9951
Энрофлоксацин	$y = 856.2 c - 28.2$	0.9914	$y = 26.86 c - 0.84$	0.9916
Марбофлоксацин	$y = 513.6 c - 46.0$	0.9910	$y = 11.15 c - 1.36$	0.9999
Пефлоксацин	$y = 953.8 c - 87.5$	0.9959	$y = 14.36 c - 0.77$	0.9964
Дифлоксацин	$y = 492.5 c - 39.4$	0.9916	$y = 14.27 c - 1.21$	0.9905
Ломефлоксацин	$y = 695.4 c - 32.6$	0.9932	$y = 15.87 c - 0.86$	0.9953
Эноксацин	$y = 591.9 c - 50.8$	0.9913	$y = 10.17 c - 1.40$	0.9939
Норфлоксацин	$y = 733.7 c - 33.0$	0.9917	$y = 15.64 c - 1.03$	0.9916
Офлоксацин	$y = 721.8 c - 24.9$	0.9918	$y = 23.50 c - 0.74$	0.9948
Сарафлоксацин	$y = 669.8 c - 32.2$	0.9911	$y = 20.64 c - 0.96$	0.9939
Ципрофлоксацин	$y = 855.3 c - 32.6$	0.9923	$y = 26.89 c - 1.30$	0.9937
Данофлоксацин	$y = 782.4 c - 41.7$	0.9910	$y = 9.92 c + 0.07$	0.9901

небольшим расстоянием (Linkage distance) от аналогичных, использованных для обучающей выборки. Концентрацию фторхинолонов определяли по градуировочной зависимости F1–с (табл.1).

Идентификацию и определение анализов проводили также методом k-среднего

(k-means) по расстоянию от центра до фторхинолона. В этом случае градуировочные графики представляли собой зависимость расстояния от центра (норфлоксацин 5) до центральной точки кластера анализа с определенной концентрацией. Для антибиотиков с концентрациями в квадрантах 1 и 3 расстояние от

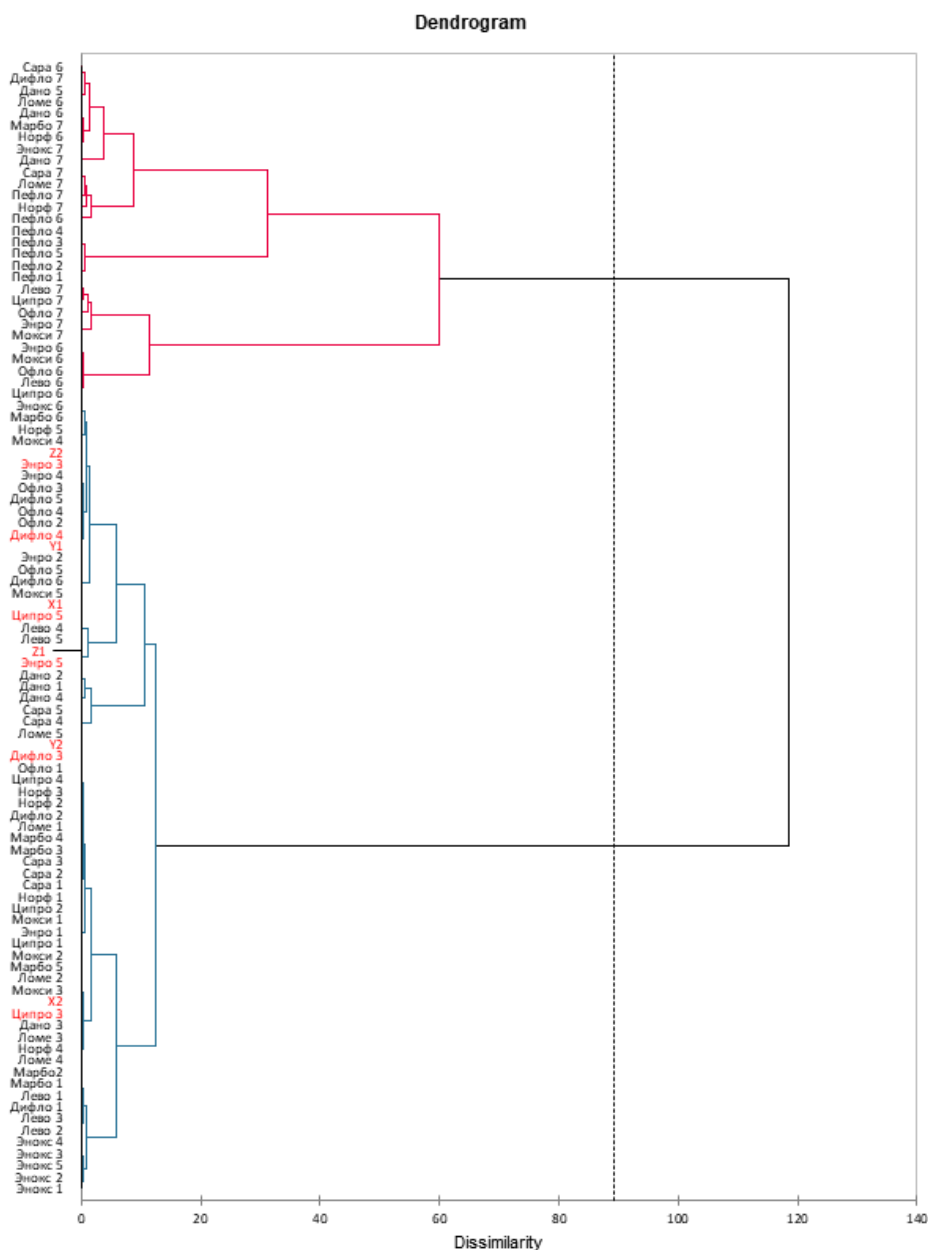


Рис. 6. Дендрограмма для фторхинолонов в 7-ми последовательных концентрациях:
 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.01, 4 – 0.02, 5 – 0.04, 6 – 0.1, 7 – 0.2 мкг/см³,
 (X – идентифицируемые фторхинолоны).

Fig. 6. Dendrogram for fluoroquinolones in 7 consecutive concentrations:
 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.01, 4 – 0.02, 5 – 0.04, 6 – 0.1, 7 – 0.2 µg/cm³
 (X – identifiable fluoroquinolones).

Таблица 2. Идентификация и определение фторхинолонов методом НСА (числитель) и k-среднего (знаменатель) в речной воде (р. Клязьма) ($n=3, P=0.95$)

Table 2. Identification and determination of fluoroquinolones by the XRD method (numerator) and k-mean (denominator) in river water (the Klyazma River) ($n=3, R=0.95$)

Фторхинолон	F1		Идентифицировано (расстояние от центра, усл. ед)	Введено, мкг/см ³	Найдено, мкг/см ³	Относительная погрешность %
	Расстояние от центра, усл. ед.					
X1	-0.30	24.3	Ципро 5 (24.5)	0.04	0.035	-13
					0.034	-15
X2	-0.70	-23.3	Ципро 3 (-24.0)	0.01	0.009	-10
					0.008	-20
Y1	-0.80	27.5	Дифло 4 (27.0)	0.02	0.023	20
					0.019	-5
Y2	-0.89	-29.0	Дифло 3 (-29.9)	0.01	0.009	-10
					0.008	-20
Z1	0.35	41.7	Энро 5 (41.7)	0.04	0.034	-15
					0.034	-15
Z2	-0.59	-23.2	Энро 3 (-23.0)	0.01	0.008	-20
					0.009	-10

центра брали со знаком минус. Градуировочные зависимости имеют прямолинейный вид с коэффициентом корреляции $R^2 \geq 0.99$ (рис. 5 Б, табл. 1). Как видно из табл. 2 расхождения в расстояниях от центра фторхинолонов X, Y, Z и фторхинолонов, использованных для обучающей выборки, незначительны, что приводит к 100%-ной идентификации.

Заключение

Таким образом, в работе предложен оригинальный и экспрессный способ идентификации и определения антибактериальных веществ фторхинолонового ряда в природных водах посредством цифровой цветиметрии (флуориметрии) с последующей обработкой полученных данных хемометрическим методом. Для расчета аналитического сигнала в цветиметрической системе RGB использовали

собственную флуоресценцию фторхинолонов, сорбированных на силикагеле, после обработки монохроматическим УФ излучением. Показана возможность использования различных методов хемометрического анализа с целью увеличения наглядности и достоверности данных исследования. Правильность предложенного способа оценена с использованием метода добавок. Диапазон определяемых содержаний составил 0.002-0.2 мкг/см³. Относительная погрешность результатов анализа не превышает 20%.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г., Русанова Т.Ю., Симбирева Н.А. Влияние серебряных наночастиц на флуоресцентные свойства левофлоксацина в присутствии ионов иттрия(III) в водных и мицеллярных средах поверхностно-активных веществ // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 1. С. 67-73.
2. Yao T., Wang H., Si X., Yin S., Wu T., Wang P. Determination of trace fluoroquinolones in water solutions and in medicinal preparations by conventional and synchronous fluorescence spectrometry // *Open Chem*. 2018. Vol. 16. P. 1122-1128.
3. Камочкина И.Я., Рехарская Е.М., Чухаркина А.П., Борзенко А.Г. Определение пefлоксацина в моче методом синхронной флуориметрии // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2007. Т. 48. № 2. С. 97-100.
4. Lv S., Sun Y., Yang Y., Niu Z., Wen Y. Determination of quinolones in human urine and water samples by ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed high performance liquid chromatography // *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci*. 2019. Vol. 6 (5). P. 13-18.
5. Nakata H., Kannan K., Jones P.D., Giesy J.P. Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection // *Chemosphere*. 2005. Vol. 58. P. 759-766.
6. Lee H.B., Peart T.E., Svoboda M.L. Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection // *J. Chromatogr. A*. 2007. Vol. 1139. P. 45-52.
7. Zhang J., Liu D., Shi Y., Sun C., Niu M., Wang R., Hu F., Xiao D., He H. Determination of quinolones in wastewater by Porous β -cyclodextrin polymer based solid-phase extraction coupled with HPLC // *J. Chromatogr. B*. 2017. Vol. 1068-1069. P. 24-32.
8. Turiel E., Bordin G., Rodriguez A.R. Determination of quinolones and fluoroquinolones in hospital sewage water by off-line and on-line solid-phase extraction procedures coupled to HPLC-UV // *J. Sep. Sci*. 2005. Vol. 28. P. 257-267.
9. Seifrtova M., Aufartova J., Vytlacilova J., Pena A., Solich P., Novakova L. Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater using ultra high-performance liquid chromatography with mass spectrometry and fluorescence detection // *J. Sep. Sci*. 2010. Vol. 33. P. 2094-2108.
10. Prat M.D., Benito J., Compano R., Hernandez-Arteseros J.A., Granados M. Determination of quinolones in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorimetric detection // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1041. P. 27-33.
11. Tang H.Z., Wang Y.H., Li S., Wu J., Li J.W., Zhou H.Y., Gao Z.X. Graphene oxide composites for magnetic solid-phase extraction of twelve quinolones in water samples followed by MALDI-TOF MS // *Anal. Bioanal. Chem*. 2019. Vol. 411 (26). P. 7039-7049.
12. Wang H., Zhao X., Xu J., Shang Y., Wang H., Wang P., He X., Tan J. Graphene oxide composites for magnetic solid-phase extraction of twelve quinolones in water samples followed by MALDI-TOF MS // *J. Chromatogr. A*. 2021. Vol. 1651. P. 462286.
13. Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я. Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 3. С. 163-172.
14. Lombardo-Agui M., Gamiz-Gracia L., Garcia-Campana A.M., Cruces-Blanco C. Sensitive determination of fluoroquinolone residues in waters by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection // *Anal. Bioanal. Chem*. 2010. Vol. 396. P. 1551-1557.



References

1. Smirnova T.D., Danilina T.G., Rusanova T.YU., Simbireva N.A. Vliyanie serebryanykh nanochastic na fluorescentnyye svoystva levofloksacina v prisutstvii ionov ittriya(III) v vodnykh i micellyarnykh sredakh poverhnostno-aktivnykh veshchestv. *ZHurn. analit. Himii*. 2021; 76(1): 67-73 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S004445022101014X>.
2. Yao T., Wang H., Si X., Yin S., Wu T., Wang P. Vliyanie serebryanykh nanochastic na fluorescentnyye svoystva levofloksacina v prisutstvii ionov ittriya(III) v vodnykh i micellyarnykh sredakh poverhnostno-aktivnykh veshchestv. *Open Chem*. 2018; 16: 1122-1128. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0125>.
3. Kamochkina I.YA., Rekharskaya E.M., CHuharkina A.P., Borzenko A.G. Opreделение pefloksacina v moche metodom sinhronnoj fluorimetrii. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Himiya*. 2007; 48(2): 97-100 (in Russian).
4. Lv S., Sun Y., Yang Y., Niu Z., Wen Y., *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* Determination of quinolones in human urine and water samples by ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed high performance liquid chromatography. 2019; 6 (5): 13-18. <https://doi.org/10.20431/2349-0403.0605003>.
5. Nakata H., Kannan K., Jones P.D., Giesy J.P. Determination of quinolones in human urine and water samples by ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, 2005, Vol. 58, pp. 759-766. DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.08.097
6. Lee H.B., Peart T.E., Svoboda M.L. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2007; 1139: 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.068>
7. Zhang J., Liu D., Shi Y., Sun C., Niu M., Wang R., Hu F., Xiao D., He H. Determination of quinolones in wastewater by Porous β -cyclodextrin polymer based solid-phase extraction coupled with HPLC. *J. Chromatogr. B*. 2017; 1068-1069: 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.09.046>.
8. Turiel E., Bordin G., Rodriguez A.R. Determination of quinolones and fluoroquinolones in hospital sewage water by off-line and on-line solid-phase extraction procedures coupled to HPLC-UV. *J. Sep. Sci.* 2005; 28: 257-267. <https://doi.org/10.1002/jssc.200400018>.
9. Seifrtova M., Aufartova J., Vytlacilova J., Pena A., Solich P., Novakova L. Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater using ultra high-performance liquid chromatography with mass spectrometry and fluorescence detection. *J. Sep. Sci.* 2010; 33: 2094-2108. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000215>.
10. Prat M.D., Benito J., Compano R., Hernandez-Arteseros J.A., Granados M. Determination of quinolones in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorimetric detection. *J. Chromatogr. A*. 2004; 1041: 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.04.042>.
11. Tang H.Z., Wang Y.H., Li S., Wu J., Li J.W., Zhou H.Y., Gao Z.X. Graphene oxide composites for magnetic solid-phase extraction of twelve quinolones in water samples followed by MALDI-TOF MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 2019; 411 (26): 7039-7049. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02081-w>.
12. Wang H., Zhao X., Xu J., Shang Y., Wang H., Wang P., He X., Tan J. Determination of quinolones in environmental water and fish by magnetic metal organic frameworks based magnetic solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2021; 1651: 462286. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462286>.



13. Fedotov P.S., Malofeeva G.I., Savonina E.YU., Spivakov B.YA. Tverdofaznaya ekstrakciya organicheskikh veshchestv: netradicionnye metody i podhody. *ZHurn. analit. Himii*. 2019; 74(3): 163-172 (in Russ.).

14. Lombardo-Agui M., Gamiz-Gracia L., Garcia-Campana A.M., Cruces-Blanco C. Tverdofaznaya ekstrakciya organicheskikh veshchestv: netradicionnye metody i podhody. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010; 396: 1551-1557. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3309-4>.

Информации об авторах / Information about the authors

В.Г. Амелин – д.х.н., профессор, профессор кафедры химии Института биологии и экологии, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ), гл. науч. сотр. отделения фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов, Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Владимир, Россия

З.А.Ч. Шаок – аспирант кафедры химии Института биологии и экологии, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ), Владимир, Россия

Д.С. Большаков – к.х.н., химик-эксперт медицинской организации лаборатории санитарно-гигиенических исследований, Центр гигиены и эпидемиологии в Владимирской области, Владимир, Россия

А.В. Третьяков – к.х.н., доц., заведующий отделением фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов, Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия

A.G. Amelin – doctor of chemical sciences, professor, professor of the department of chemistry of the institute of biology and ecology Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, chief researcher of department of pharmacological medicines, food and feed safety The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, Vladimir, Russian Federation, e-mail: amelinv@mail.ru

Z.A.Ch. Shogah – graduate student of the department of chemistry of the institute and biology and ecology Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Vladimir, Russian Federation, e-mail: zeanalaabideen4@gmail.com

D.S. Bolshakov – PhD in Chemistry, expert chemist of the medical organization of the laboratory of sanitary and hygienic research Center for Hygiene and Epidemiology in the Vladimir Region, Vladimir, Russian Federation, e-mail: bolshakovina@mail.ru

A.V. Tretyakov – PhD in Chemistry, head of the department of pharmaceutical medicines, food and feed safety The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, Moscow, Russian Federation, e-mail: tretyakov81@gmail.com

Статья поступила в редакцию 14.12.2021; одобрена после рецензирования 25.03.2022; принята к публикации 29.03.2022.

The article was submitted 14.12.2021; approved after reviewing 25.03.2022; accepted for publication 29.03.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9216

Адсорбция метилового оранжевого и ализаринового красного С на мезопористом диоксиде титана, допированном лантаном

**Александр Александрович Шмелев[✉],
Роман Владимирович Шафигулин, Анджела Владимировна Буланова**

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, Россия

[✉]shmelsasha@yandex.ru

Аннотация. Одним из эффективных методов очистки водных сред от загрязнителей является адсорбция. Актуальной задачей является модифицирование и допирование структуры TiO_2 , что позволяет улучшить его адсорбционные характеристики. Целью работы являлось изучение влияния лантана на адсорбционные характеристики диоксида титана при адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С.

Методом темплатного синтеза были получены образцы мезопористого диоксида титана, допированного различным количеством лантана – 2.2 масс.%, 9.5 масс.% и 17.9 масс.% - $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$ соответственно, и образец недопированного TiO_2 . Полученные материалы были изучены при помощи методов рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Адсорбционные свойства полученных диоксидов титана изучали на примере адсорбции из водных растворов метилового оранжевого и ализаринового красного С.

На дифрактограммах синтезированных образцов присутствовали только рефлексы, характерные для фазы TiO_2 типа анатаза. Показано, что при допировании TiO_2 лантаном происходит уменьшение размера кристаллитов по сравнению с размером недопированного образца. Допирование образца лантаном позволило увеличить удельную площадь поверхности материалов с $67 \text{ м}^2/\text{г}$ у недопированного образца, до $104\text{-}108 \text{ м}^2/\text{г}$ у допированных образцов. Допирование лантаном улучшило адсорбционные свойства полученных допированных образцов La/TiO_2 , по сравнению с недопированным TiO_2 . Метилоранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образце $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, что согласуется с его наибольшим, по сравнению с другими образцами, объемом пор. Адсорбция на $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, адсорбция ализаринового красного С из его водного раствора произошла полностью через 2 часа от начала процесса.

Ключевые слова: мезопористый диоксид титана, допирование редкоземельными металлами, адсорбция красителей из водных растворов, лантан

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ.

Для цитирования: Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Адсорбция метилового оранжевого и ализаринового красного С на мезопористом диоксиде титана, допированном лантаном // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 139-145. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9216>

Original article

Adsorption of methyl orange and alizarin red S on mesoporous titanium dioxide doped with lanthanum

Alexander A. Shmelev[✉], Roman V. Shafigulin, Andzhela V. Bulanova

Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation

[✉]shmelsasha@yandex.ru

Abstract. Adsorption is one of the effective methods for the purification of aqueous media from pollutants. An urgent problem is the modification and doping of the structure of TiO_2 , which improves its adsorption characteristics. The aim of this study was the investigation of the effect of lanthanum on the adsorption characteristics of titanium dioxide during the adsorption of methyl orange and alizarin red S.

Using the template synthesis method, samples of mesoporous titanium dioxide doped with various amounts of lanthanum were obtained – 2.2 wt.%, 9.5 wt.% and 17.9 wt.% – $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$ respectively, and a sample of undoped TiO_2 was used. The obtained materials were studied using X-ray phase analysis and the low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The adsorption properties of the obtained titanium dioxides were studied based on the example of adsorption from aqueous solutions of methyl orange and alizarin red S.

The diffraction patterns of the synthesized samples contained only reflexes characteristic of the TiO_2 phase of anatase type. It was shown that the doping of TiO_2 with lanthanum led to a decrease in the size of crystallites in comparison with the size of the undoped sample. Doping the sample with lanthanum allowed increasing the specific surface area of materials from $67 \text{ m}^2/\text{g}$ for an undoped sample, up to $104\text{-}108 \text{ m}^2/\text{g}$ for doped samples. Doping with lanthanum improved the adsorption properties of the resulting doped La/TiO_2 samples, compared to undoped TiO_2 . The best adsorption of methyl orange and alizarin red S was revealed for the $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ sample, which is consistent with its highest pore volume compared to other samples. The adsorption of methyl orange on $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ after 3 hours was 66%, the complete adsorption of alizarin red S from its aqueous solution occurred after 2 hours from the start of the process.

Keywords: mesoporous titanium dioxide, doping with rare earth metals, adsorption of dyes from aqueous solutions, lanthanum

Acknowledgments: The study was supported by grant FSSS-2020-0016 as part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation..

For citation: Shmelev A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. Adsorption of methyl orange and alizarin red S on mesoporous titanium dioxide doped with lanthanum. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2022. 22(2): 139-145.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9216>

Введение

Задача удаления из водных сред промышленных загрязнителей в течение долгого времени является актуальной. Главными загрязнителями воды являются нефть и нефтепродукты [1, 2], кислоты [3], щелочи, соли, фенолы [4, 5], пестициды [6, 7], синтетические поверхностные вещества [8], тяжелые металлы [9, 10], фармацевтические препараты [11] и красители [12, 13]. Органические красители являются одними из наиболее значимых загрязнителей водных сред, они используются в различных отраслях промышленности, таких как текстильная [14], косметическая [15], целлюлозно-бумажная и др. Большинство синтетических красителей являются токсичными для человека, так как они могут вызывать дерматиты [16], аллергии [17], онкологические заболевания [18] и генетические мутации. Эти красители также способны подавлять фотосинтез и могут быть токсичными для водных организмов.

Одним из эффективных методов очистки водных сред является адсорбция.

Исследование адсорбционных свойств диоксида титана (TiO_2) является важной задачей, поскольку он обладает рядом преимуществ перед другими адсорбентами, такими как химическая стойкость, широкая распространенность, высокая удельная поверхность, низкая стоимость и токсичность. Одной из актуальных задач является модифицирование и допирование структуры TiO_2 , что позволяет улучшить его адсорбционные характеристики. Целью работы являлось изучение влияния лантана на адсорбционные характеристики диоксида титана при адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С.

Экспериментальная часть

Образцы мезопористого диоксида титана, и диоксида титана, допированного лантаном были получены при помощи темплатного золь-гель синтеза. Навеску цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) растворяли в этиловом спирте, после чего, к раствору при постоянном перемешивании последовательно добавляли уксусную кислоту и этюксид титана. Для

синтеза образцов допированных лантаном к реакционной смеси добавляли водный раствор нитрата лантана. Полученный раствор перемешивали в течение 3 часов, после чего выдерживали на воздухе в течение 10 дней до получения ксерогеля, который впоследствии подвергали температурной обработке в муфельной печи в течение 3 часов при температуре 500°C. В результате, был получен образец TiO₂, недопированный лантаном, и три допированных образца с различным количеством лантана – 2.2 масс.%, 9.5 масс.% и 17.9 масс.% – образцы La(2.2)/TiO₂, La(9.5)/TiO₂, La(17.9)/TiO₂ соответственно.

Текстурные характеристики исследуемых материалов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с помощью адсорбционного порозиметра Quantochrom Autosorb-1. Для определения удельной площади поверхности использовали модель БЭТ; общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели ВЖН.

Дифрактограммы полученных образцов снимали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600, оснащенный детектором с графитовым монохроматором и медным

антикатодом, Cu-Kα излучение ($\lambda=1.54187\text{Å}$). Для обработки дифрактограмм использовали метод Ритвельда и программу Maud. Размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера [19]. Параметры решетки были рассчитаны с использованием индексов Миллера.

Адсорбционные свойства полученных диоксидов титана изучали на примере адсорбции из водных растворов метилового оранжевого и ализаринового красного С. Для проведения испытания навеску исследуемого адсорбента помещали в водные растворы метилового оранжевого с концентрацией 2 ppm, и ализаринового красного С с концентрацией 25 ppm. Полученные смеси перемешивали в стеклянном стакане при помощи магнитной мешалки без доступа постороннего света. Отбор проб проводили через 1; 1.5; 2, 3 часа от начала процесса. Пробы фильтровали на целлюлозном фильтре с диаметром пор 0.45 мкм. Изменение концентрации адсорбируемых веществ определяли при помощи однолучевого сканирующего спектрофотометра Unicо 2800. Оптическую плотность растворов определяли при 464 нм для метилового оранжевого и 420 нм для ализаринового красного С.

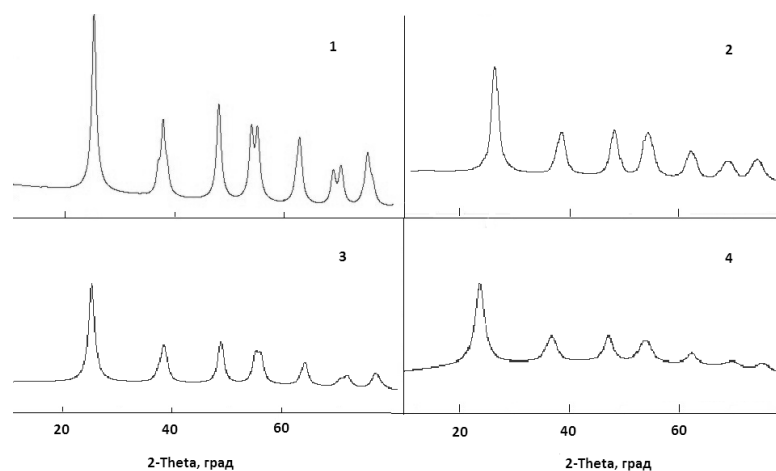


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Fig. 1. Diffractograms of the synthesized samples (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Таблица 1. Параметры решетки и размеры частиц синтезированных образцов
 Table 1. Lattice Parameters and Particle Sizes of the Synthesized Samples

Образец	Размер частиц, нм	Параметры a=b	Параметр c
TiO ₂	16.9	3.7860	9.4948
La(2.2)/TiO ₂	11.8	3.7861	9.4616
La(9.5)/TiO ₂	10.0	3.7918	9.4800
La(17.9)/TiO ₂	6.5	3.8139	9.5370

Обсуждение результатов

Для исследования структуры полученных допированных и недопированных лантаном образцов TiO₂ использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Полученные дифрактограммы приведены на рис. 1.

На всех дифрактограммах полученных образцов присутствуют только пики, характерные для фазы анатаза при углах (2θ) 25.3°, 37.9°, 47.9°, 54.0°, 55.0°, 62.7°, 68.9°, 70.1°, 75.9°. На дифрактограммах не обнаружено рефлексов, характерных для фазы La₂O₃. На основе полученных дифрактограмм, используя уравнение Шеррера, были рассчитаны размеры частиц. Параметры кристаллических решеток, синтезированных образцов, рассчитывали с использованием индексов Миллера. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Размер кристаллитов допированных образцов уменьшается при введении лантана в структуру TiO₂. С увеличением количества лантана происходит уменьшение размера кристаллитов. Уменьшение размеров кристаллитов может быть связано с наличием ионов La³⁺, которые могут препятствовать росту кристаллитов. Наличие лантана в структуре TiO₂ изменяет параметры кристаллической решетки.

Для изучения текстурных характеристик синтезированных образцов использовали метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. На рис. 2 и 3 приведены изотермы адсорбции – десорбции и распределение пор по размерам исследуемых материалов. В таблице 2 приведены значения удельных площадей поверхности и размеры пор.

На изотермах всех исследуемых образцов присутствуют петли гистерезиса, что

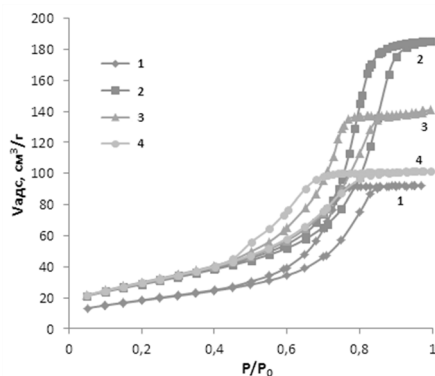


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции образцов недопированного TiO₂ и TiO₂, допированного лантаном (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Fig. 2. Adsorption and desorption isotherms of undoped TiO₂ and TiO₂doped with lanthanum (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂)

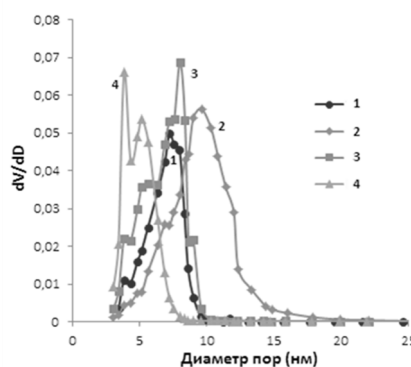


Рис. 3. Распределение пор по размерам для образцов (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Fig. 3. Pore size distribution for samples (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

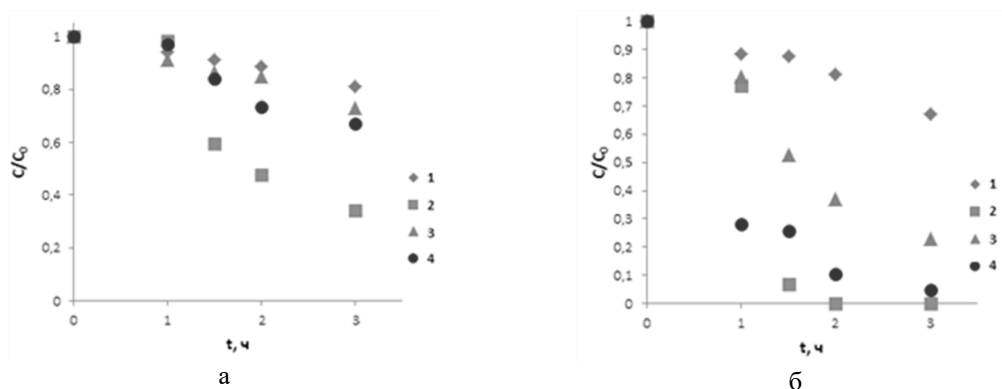


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции на образцах (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$):
 а) метилового оранжевого; б) ализаринового красного С.
 Fig. 4. Kinetic curves of adsorption on samples (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$) of a) methyl orange; b) alizarin red S.

является признаком изотерм Ленгмюра IV типа и указывает на то, что полученные материалы являются мезопористыми. Площадь удельной поверхности допированных образцов увеличивается, по сравнению с площадью недопированного образца. Объем пор допированных образцов также увеличивается по сравнению с объемом пор недопированного TiO_2 . При увеличении количества лантана объем пор допированных TiO_2 уменьшается. Максимальный эффективный диаметр пор наблюдается у образца $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ и составляет 9.6 нм.

На рис. 4 приведены кинетические кривые адсорбции метилового оранжевого и ализарина красного С из водных растворов в отсутствие света. Изменение их концентрации с течением времени определяли методом спектрофотометрии. Полученные результаты приведены на рис. 4.

Самые слабые адсорбционные свойства при адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С прояв-

ляет недопированный TiO_2 , что согласуется с его наименьшей площадью поверхности и наименьшим объемом пор. Через 3 часа адсорбция метилового оранжевого на недопированном образце достигает 19%, адсорбция ализаринового красного С 33%. Наибольшую адсорбционную способность проявили образцы $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ и $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$, как по отношению к метиловому оранжевому, так и ализарину красному С. Метиловый оранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образце $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, что согласуется с его наибольшим, по сравнению с другими образцами, объемом пор. Адсорбция на $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, адсорбция ализаринового красного С из его водного раствора произошла полностью через 2 часа от начала процесса. Меньшую адсорбционную способность образца $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ можно объяснить тем, что морфология его поверхности такова, что не все активные центры доступны для сорбатов.

Таблица 2. Значения удельных площадей поверхности и характеристик пор
 Table 2. Values of Specific Surface Areas and Pore Characteristics

Образец	S по BET ($\text{m}^2/\text{г}$)	$V_{\text{пор}}$ по ВЖ des ($\text{cm}^3/\text{г}$)	$D_{\text{эф}}$ по ВЖ des (нм)
TiO_2	67	0.154	7.221
$\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$	104	0.296	9.608
$\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$	108	0.229	7.997
$\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$	108	0.163	3.833

Заклучение

В синтезированных образцах TiO_2 находится в форме анатаза. Рефлексы, соответствующие фазе оксида лантана не обнаружены, что может говорить о статистическом расположении ионов La^{3+} в структурной сетке TiO_2 .

Показано, что допирование лантаном улучшило адсорбционные свойства полученных допированных образцов La/TiO_2 , по сравнению с недопированным TiO_2 . Метилловый оранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образцах $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ и $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$. Самая высокая адсорбция наблюдалась на образце $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, что согласуется с его наибольшим, по сравнению с дру-

гими образцами, объемом пор. Адсорбция на $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, адсорбция ализаринового красного С из его водного раствора произошла полностью через 2 часа от начала процесса. Меньшую адсорбцию метилового оранжевого и ализаринового красного С на образце $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ можно объяснить недоступностью некоторых адсорбционных центров для адсорбатов.

Конфликт интересов

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

Список литературы/References

1. Tursi A., De Vietro N., Beneduci A., Milella A., Chidichimo F., Fracassi F., Chidichimo G. Low pressure plasma functionalized cellulose fiber for the remediation of petroleum hydrocarbons polluted water. *J. Hazard. Mater.* 2019; 373: 773-782. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.022>
2. Sippel I.Y., Akhmetgaleeva G.A., Removal of Petroleum Products from Water Surface by Chemically Modified Wood Waste. *J. Comput. Theor. Nanos.* 2019; 16: 5261-5264. <https://doi.org/10.1166/jctn.2019.8597>
3. Lin Z.-J., Zheng H.-Q., Zeng Y.-N., Wang Y.-L., Chen J., Cao G.-J., Gu J.-F., Chen B. Effective and selective adsorption of organoarsenic acids from water over a Zr-based metal-organic framework. *Chem. Eng. J.* 2019; 378: 122196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122196>
4. Namini A.S., Delbari S.A., Mousavi M., Ghasemi J.B. Synthesis and characterization of novel $\text{ZnO}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$ nanocomposite for water purification by degradation of tetracycline and phenol under visible light irradiation. *Mater. Res. Bull.* 2021; 139: 111247. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111247>
5. Chi Y., Tian C., Li H., Zhao Y. Polymerized Titanium Salts for Algae-Laden Surface Water Treatment and the Algae-Rich Sludge Recycle toward Chromium and Phenol Degradation from Aqueous Solution. *ACS Sustainable Chem.*

- 2019; 7: 12964-12972. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02016>
6. Syafrudin M., Kristanti R.A., Yuniarto A., Hadibarata T., Rhee J., Al-onazi W.A., Algarni T.S., Almarri A.H., Al-Mohaimed A.M. *J. Pesticides in Drinking Water - A Review. Environ. Res. Public Health.* 2022; 19: 2840. <https://doi.org/10.3390/ijerph.18020468>
7. Paramasivan T., Sivarajasekar N., Muthusaravanan S., Subashini R., Prakashmaran J., Sivamani S., Ajmal Koya P. Graphene Family Materials for the Removal of Pesticides from Water. *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology.* 2018; 309-327. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_13
8. Palmer M., Hatley H. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: a critical review. *Water Res.* 2018; 147: 60-72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.039>
9. Ain Q.-U., Farooq M.U., Jalees M.I. J. Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection. *Water Process Eng.* 2020; 33: 101044. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101044>
10. Nayal S. Water purification: Removal of Heavy metals Using Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Metal-Organic Frameworks in Biomedical and Environmental Field.* 2021; 239-268. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63380-6_7



11. An H.J., Bhadra B.N., Khan N.A., Jhung A.H. Adsorptive removal of wide range of pharmaceutical and personal care products from water by using metal azolate framework-6-derived porous carbon. *Chem. Eng. J.* 2018; 343: 447-454. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.025>
12. Liu Y., Zhang F., Zhu W., Su D., Sang Z., Yan X., Li S., Liang J., Dou S.X. A multifunctional hierarchical porous SiO₂/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal. *Carbon.* 2020; 160: pp. 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.002>
13. Wei Y., Zhu Y., Jiang Y. Photocatalytic self-cleaning carbon nitride nanotube intercalated reduced graphene oxide membranes for enhanced water purification. *Chem. Eng. J.* 2019; 356: 915-925. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.108>
14. Singh R.P., Singh P.K., Gupta R., Singh R.L. Treatment and Recycling of Wastewater from Textile Industry. *Advances in Biological Treatment of Industrial Waste Water and their Recycling for a Sustainable Future.* 2019; 225-266. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1468-1_8
15. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci. Total Environ.* 2020; 717: 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
16. Svedman C., Engfeldt M., Malinauskiene L. Textile Contact Dermatitis: How Fabrics Can Induce Dermatitis. *Current Treatment Options in Allergy.* 2019; 6: 103-111. <https://doi.org/10.1007/s40521-019-0197-5>
17. Ahrensboell-Friis U., Simonsen A.B., Dahlin J., Isaksson M., Zachariae C., Johansen J.D. Allergic contact dermatitis from dyes used in the temple of spectacles. *Contact Dermatitis.* 2021; 86: 25-28. <https://doi.org/10.1111/cod.13989>
18. Jacob S.L., Cornell E., Kwa M., Funk W.E., Xu S. Cosmetics and Cancer: Adverse Event Reports Submitted to the Food and Drug Administration. *JNCI Cancer Spectrum.* 2018; 2: pky012. <https://doi.org/10.1093/jncics/pky012>
19. Mathew S., Ganguly P., Kumaravel V., Harrison J., Hinder J.S., Bartlett J., Pillai S.C. Effect of chalcogens (S, Se, and Te) on the anatase phase stability and photocatalytic antimicrobial activity of TiO₂. *Matr. Today: Proc.* 2020; 33: 2458-2464. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.336>

Информации об авторах / Information about the authors

А.А. Шмелев – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара, Россия

Р.В. Шафигулин – доцент кафедры физической химии и хроматографии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара, Россия

А.В. Буланова – профессор кафедры физической химии и хроматографии, д.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара, Россия

A.A. Shmelev – Ph.D. student, department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russian Federation

R.V. Shafigulin – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russian Federation, e-mail: shafiro@mail.ru

A.V. Bulanova – prof., grand Ph.D (chemistry), department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russian Federation, e-mail: av.bul@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 10.03.2022; одобрена после рецензирования 20.04.2022; принята к публикации 29.04.2022.

The article was submitted 10.03.2022; approved after reviewing 20.04.2022; accepted for publication 29.04.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 582.975:547.913

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9219

Хромато-масс-спектрометрическое исследование эфирных масел пачули разных производителей

Ирина Михайловна Коренская[✉], Ольга Леонидовна Свиридова,
Алексей Иванович Сливкин, Татьяна Геннадьевна Трофимова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

[✉]irmich65@yandex.ru

Аннотация. В аптечных организациях реализуется множество эфирных масел различных производителей и разной ценовой категории. Некоторые из этих масел производятся из видов, которые не произрастают в России. К таким маслам относится и эфирное масло пачули. Пачули (лат. *Pogostemon cablin*) травянистый полукустарник семейства *Lamiaceae*, который культивируется в Индии, Китае, Индонезии. Эфирное масло обладает множеством различных фармакологических эффектов, среди которых такие как противоязвенный, антимикробный, антиоксидантный, противовоспалительный и многие другие. Как известно, необходимое качество препаратов, достигается при наличии достаточно точно воспроизводимого компонентного состава. Благодаря современным методам анализа, также можно обнаружить различные примеси и другие моменты фальсификации при изменении состава некоторыми производителями в корыстных целях. К таким современным методам анализа относится газовая хромато-масс-спектрометрия. Определен компонентный состав четырех образцов натурального эфирного масла пачули, реализуемого в аптечной организации. Данные эфирные масла получены методом паровой дистилляции, из листьев тропического растения. Компонентный анализ химического состава эфирных масел проведен на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7890B GC System с масс-селективным детектором 5977A MSD тип ионизации – электронный удар с энергией излучения 70 эВ. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (TIC) в диапазоне масс 20-550 m/z. Обработка данных осуществлялась на основании баз данных NIST11 (19 мая 2011 года), использовалось программное обеспечение MassHunter v.V.06.00 и NIST MS Search 2.0. Все эфирные масла заявлены производителями как 100% натуральные, дополнительные растворители не указаны. Во всех образцах исследования было выявлено от 70 до 92 различных органических соединений. У трех образцов масла пачули выявлено доминирование соединений сесквитерпеновой природы, у одного образца – монотерпеновой. Кроме того, у двух образцов идентифицировано соединение копаен, редко встречаемый в природе сесквитерпеновый трициклический углеводород, содержащийся в эфирном масле пачули в количествах меньше 1%. В работе было идентифицировано его содержание более 20%, что может указывать на примесный характер. В одном образце определен изопропилмиристат (около 70%). На основании проведенного анализа компонентного состава эфирных масел определен их хемотип: все исследуемые масла можно отнести к хемотипу пачулола.

Ключевые слова: пачули, эфирные масла, хромато-масс-спектрометрия, пачулол, изопропилмиристат, копаен

Для цитирования: Коренская И.М., Свиридова О.Л., Сливкин А.И., Трофимова Т.Г. Хромато-масс-спектрометрическое исследование эфирных масел пачули разных производителей // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 146-154. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9219>



Original article

Chromato-mass-spectrometric study of patchouli essential oils of different manufacturers

Irina M. Korenskaya[✉], Olga L. Sviridova,
Alexey I. Slivkin, Tatiana G. Trofimova

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

[✉]irmich65@yandex.ru

Abstract. In pharmacies, many essential oils are sold by various manufacturers and in different price categories. Some of these oils are produced from species that do not grow in Russia. One of these oils is patchouli essential oil. Patchouli (lat. *Pogostemon cablin*) is an herbaceous shrub of the family *Lamiaceae*, cultivated in India, China, and Indonesia. Essential oils have many different pharmacological effects, including anti-ulcer, antimicrobial, antioxidant, anti-inflammatory, and many others. It is known, that the required quality of preparations is achieved in the presence of a fairly accurately reproducible component composition. It is possible to detect various impurities and other falsifications when the composition is changed by some manufacturers by using modern methods of analysis. Such modern methods of analysis include gas chromatography-mass spectrometry. The component compositions of four samples of patchouli natural essential oils sold in pharmacies were determined. These essential oils were obtained by steam distillation from the leaves of a tropical plant. Component analysis of the chemical composition of essential oils was carried out using an Agilent Technologies 7890B GC System chromatography-mass spectrometer complex with a 5977A MSD mass-selective detector, ionization type - electron impact with a radiation energy of 70 eV. The signal was recorded using the total ion current (TIC) in the mass range of 20-550 m/z. Data processing was carried out based on the NIST11 databases (May 19, 2011). MassHunter vB06.00 and NIST MS Search 2.0 software was used. All essential oils were declared by the manufacturers as 100% natural, additional solvents were not indicated. From 70 to 92 different organic compounds were identified in all studied samples. In three samples of patchouli oil, the dominance of compounds of a sesquiterpene nature was revealed, in one sample the dominance of monoterpene compounds was detected. In addition, copaene, a rare naturally occurring sesquiterpene tricyclic hydrocarbon found in patchouli essential oil in amounts less than 1%, was identified in two samples. In the study, it was found with a content of more than 20%, which may indicate impurity. In one sample, isopropyl myristate was determined (about 70%). Based on the analysis of the component composition of essential oils, their chemical type was determined: all the studied oils can be attributed to the patchouli chemical type.

Keywords: patchouli, essential oils, chromato-mass spectrometry, patchoulol, isopropyl myristate, copaene

For citation: Korenskaya I.M., Sviridova O.L., Slivkin A.I., Trofimova T.G. Chromato-mass-spectrometric study of patchouli essential oils of different manufacturers *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 146-154. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9219>

Введение

В настоящее время терапия с применением средств растительного происхождения приобретает все большую популярность. Это обусловлено стремлением использовать для лечения и профилактики заболеваний экологически безопасные фитопрепараты [1]. Особое место занимают эфирные масла, богатые моно- и сесквитерпенами, ароматическими и алифатическими фенольными производными,

обладающие широким спектром фармакологической активности.

Эфирное масло пачули, получают из листьев многолетнего травянистого полкустарника семейства *Lamiaceae*, Индийский пачули (лат. *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.) [2, 3]. Эфирное масло пачули (ЭМП) относится к тяжелым эфирным маслам, его активно используют в производстве фармацевтических и косметических средств [3–5]. Кроме того, оно

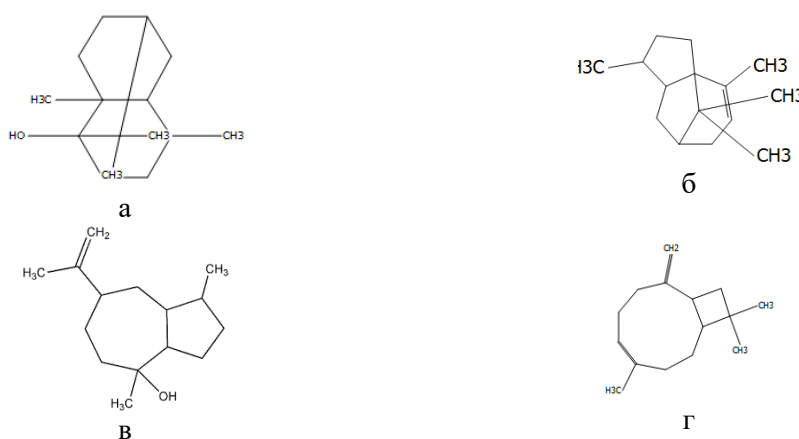


Рис.1. Структуры основных компонентов эфирного масла пачули: а) пачулол, б) пачулен, в) погостол, г) кариофиллен.

Fig.1. Structures of the main components of patchouli essential oil: a) patchoulol, b) patchoulene, c) pogostol, d) caryophyllene.

проявляет мощное инсектицидное действие [6].

Согласно литературным данным [7, 8], основным компонентом данного масла является пачулол (рис.1). Кроме него в состав эфирного масла входят кариофиллен, погостол, α -, β -, γ - и δ -пачулен, сейшеллен, циклосейхеллен, α - и β -булнсен, α - и β -гвайен, и норпачуленол.

Такой компонентный состав ЭМП обуславливает широкий перечень фармакологических эффектов. Выявлено, что пачулол проявляет антимикробную [9], антиоксидантную [10], анальгезирующую [11], гипотензивную активности [12]. Пачулен обладает противовоспалительным и гастропротекторным действием [13]. Погостол оказывает противоязвенное действие [14]. В работах вьетнамских ученых [14, 15] отмечено, что ЭМП обладает противогрибковым и противовирусным, противорвотным, фибринолитическим, антитромботическим действием. В народной медицине в Юго-Восточной Азии используется как антидепрессивное, противотревожное и антистрессовое средство.

Под фальсификацией натуральных эфирных масел следует понимать преднамеренное изменение состава натурального эфирного масла при подмешивании различных примесей, выделение более

ценных компонентов эфирного масла при сохранении видимости товарного качества продукта. Многие производители с целью получения выгоды заменяют компоненты синтетическими душистыми веществами, добавляют наполнители для увеличения объема продукта, используют синтетические вещества, растворители и фиксаторы аромата [16].

Целью настоящей работы было проведение компонентного анализа эфирного масла пачули четырех разных производителей с помощью метода хромато-масс-спектрометрии для определения примесей, фактов фальсификации и контроля качества образцов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись «Эфирное масло пачули» (ЭМП) четырех производителей невысокой ценовой категории. Все объекты были приобретены в аптечных организациях. Маркировка объектов распределилась следующим образом: образец 1 – ООО «Oleos», образец 2 – ООО «Медикомед», образец 3 – ООО «Mirrolla», образец 4 – «Aroma touch». Все ЭМП заявлены производителями как 100% натуральные согласно декларации соответствия [17], дополнительные растворители не указаны.

Газохроматографический анализ проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7890B GC System с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977A MSD. Тип ионизации – электронный удар с энергией излучения 70 эВ. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (TIC) в диапазоне масс 20-550 m/z. Обработка данных осуществлялась на основании баз данных NIST11 (19 мая 2011 года), использовалось программное обеспечение MassHunter v.B.06.00 и NIST MS Search 2.0. Температура узла ввода пробы – 280°C, аналитического интерфейса – 150/230°C. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5ms UI с неподвижной фазой (5% фенил)-метилполисилоксан (30мх0.250ммх0.25µм).

Для оценки компонентного состава и наличия фальсификации ЭМП избран метод сравнения идентифицированных соединений, входящих в состав исследуемых образцов по качественному и количественному показателям.

Обсуждение результатов

При внешней оценке образцов ЭМП не выявлено нарушений по заявленным стандартам по упаковке и маркировке, а именно, отмечалось присутствие кольца первого вскрытия, внутренней притертой полиэтиленовой пробки, которые необходимы для предупреждения нарушения герметичности. Это позволяет маслам сохранять свои физико-химические и заявленные терапевтические свойства при хранении.

На первом этапе исследования проведен контроль доброкачественности исследуемых ЭМП по органолептическим признакам и наличию примесей [18]. Все образцы представляли собой маслянистые жидкости, желтовато-оранжевого цвета, остро-жгучие на вкус и с характерным древесным, экзотическим запахом. У образца 4 отмечено наличие в запахе цитрусовых нот. Примесей (этиловый

спирт и жирное растительное масло) обнаружено не было.

На втором этапе определяли компонентный состав ЭМП. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа представлены на рисунках 2-5 и в таблице 1.

При сравнении интегрированных сканированных хроматограмм отмечены различия и особенности качественного и количественного содержания летучих компонентов. Во всех исследованных ЭМП идентифицированы компоненты, которые относятся к терпеновым соединениям, а именно сесквитерпеновые спирты (пачулол, погостол, норпачулол и др.), сесквитерпены (пачулен, карриофилен, элемен и др.). У некоторых ЭМП помимо этих соединений были выявлены следовые количества моно- и бициклических монотерпенов и ароматических соединений, которые согласно литературным источникам могут встречаться в составе данного масла [19]. Для сравнения компонентного состава четырех образцов масла отобрано 41 идентифицированных соединений, массовая доля которых от общей суммы более 0.3 %. Результаты представлены в таблице 1.

В ЭМП (образец 1) обнаружено присутствие синтетических веществ, таких как изо изопропиллаурат, изопропилмиририлат, изопропилпальмитат. Их общее содержание составило около более 68%. Данные соединения не являются компонентами натуральных эфирных масел. Изопропилмиририлат (67.96%) являющийся смягчающим средством, который достаточно часто используется в косметических и местных фармацевтических препаратах в качестве растворителя, а также как консервант и стабилизатор запаха [16]. Следует отметить что, в других образцах данные соединения отсутствуют. У ЭМП (образец 4) определен лимонен, моноциклический монотерпен (около 27%), отсутствующий у других опытных образцов ЭМП. При органолеп

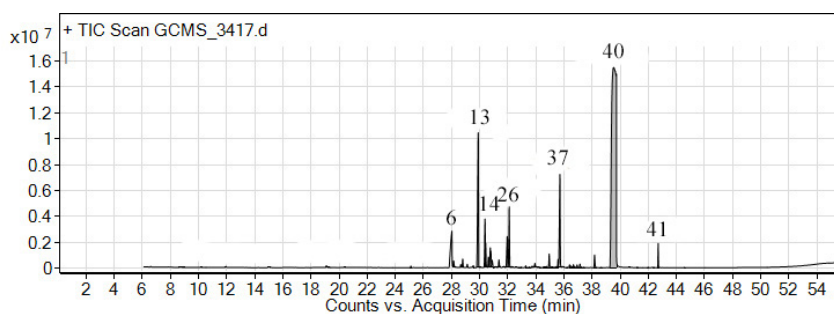


Рис. 2. Хроматограмма летучих соединений эфирного масла образца 1*
 Fig. 2. Chromatogram of volatile compounds of essential oil sample 1*

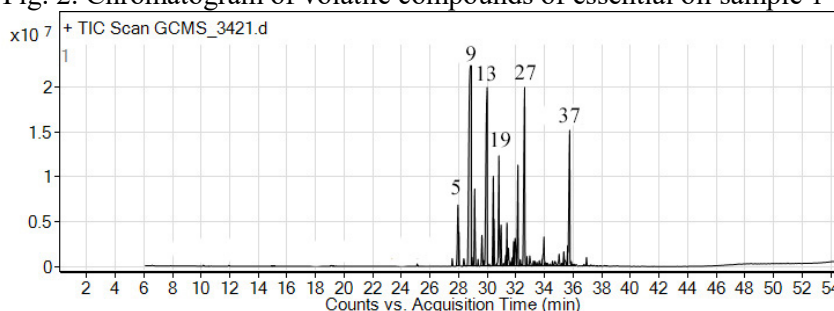


Рис. 3. Хроматограмма летучих соединений эфирного масла образца 2*
 Fig. 3. Chromatogram of volatile compounds of essential oil sample 2*

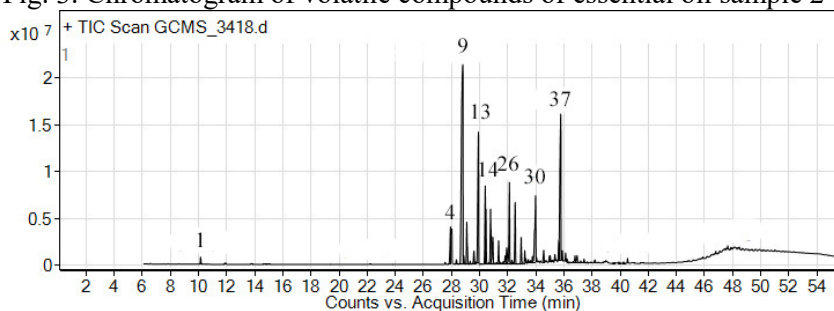


Рис. 4. Хроматограмма летучих соединений эфирного масла образца 3*
 Fig. 4. Chromatogram of volatile compounds of essential oil sample 3*

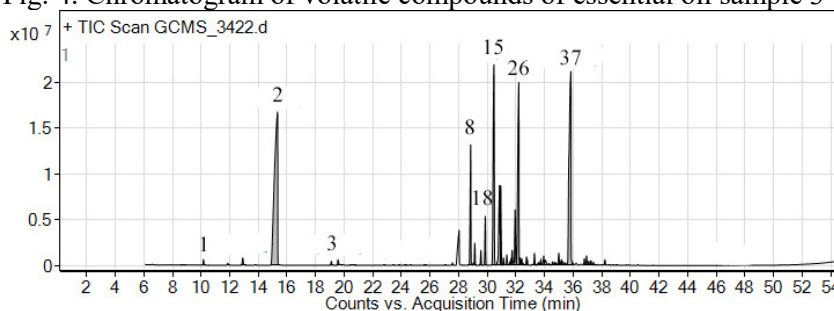


Рис. 5. Хроматограмма летучих соединений эфирного масла образца 4*
 Fig. 5. Chromatogram of volatile compounds of essential oil sample 4*

*Примечание: в рисунках 2-5 используется нумерация пиков соединений согласно номеру этих компонентов в таблице 1.

*Note: Figures 2-5 use the numbering of compound peaks according to the number of these components in Table 1.

тическом контроле у этого образца проявились в запахе лимонной ноты. Согласно литературным данным лимонен присутствует в натуральных ЭМП только

в следовых количествах [19], большое содержание его может указывать на использование его в качестве ароматизатора или быть результатом загрязнения во время

Таблица 1. Содержание некоторых компонентов в исследуемых образцах эфирного масла пачули
Table 1. The content of some components in the studied samples of patchouli essential oils

№/№	Компонент	Время удерживания, мин	Достоверность (Q), %	Массовая доля в образце (от общей суммы), %			
				Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
1.	β -Pinene	12.902	97.68	-	-	-	0.41
2.	Limonene	15.339	95.37	-	-	-	26.82
3.	Phenylethyl Alcohol	19.561	99.05	-	-	-	0.31
4.	β -copaene	27.926	74.24	-	-	3.06	-
5.	α -Cubebene	27.945	93.90	-	3.47	-	-
6.	Eugenol	28.145	99.00	0.3	-	-	-
7.	Cyclosativene	28.357	98.74	-	0.38	-	-
8.	β -Patchoulene	28.787	97.14	0.4	-	0.5	4.96
9.	Copaene	28.83	96.90	-	27.11	26.55	-
10.	β -Cubebene	29.116	96.92	-	4.27	2.87	-
11.	β -Elemen	29.12	98.51	-	-	-	0.78
12.	cis-Thujopsene	29.545	89.99	-	-	-	0.57
13.	Caryophyllene	29.892	98.85	8.5	14.11	9.16	1.87
14.	α -Guaiene	30.372	97.35	2.58	-	4.52	0.51
15.	Seychellene	30.421	97.68	0.8	-	2.37	12.52
16.	α -himachalene	30.621	98.32	0.54	-	-	-
17.	α -Patchoulene	30.751	93.59	1.62	-	-	4.7
18.	α -Gurgujene	30.881	94.94	0.47	1.39	2.27	3.98
19.	Alloaromadendren	30.958	97.30	-	1.99	1.9	-
20.	γ -Muurolene	31.344	97.63	-	-	1.33	-
21.	γ -Cadinene	31.366	97.28	-	1.67	-	-
22.	γ -Selinene	31.808	92.82	-	-	0.5	-
23.	Ledene	31.838	92.96	-	1.26	-	-
24.	α -Muurolene	31.938	93.76	-	1.6	-	-
25.	β -Himachalene	31.956	97.01	1.95	-	-	-
26.	δ -Guaijene	32.099	98.35	2.98	3.94	4.64	11.95
27.	δ -Cadinene	32.601	97.17	-	10.74	3.69	-
28.	β -Vatirenene	32.961	78.49	-	0.53	-	-
29.	Isoaromadendrene epoxide	33.204	91.85	-	-	0.66	-
30.	Caryophyllene oxide	33.924	96.85	0.26	2.02	6.89	0.48
31.	Spathulenol	34.05	84.36	-	-	-	0.42
32.	Isopropyl laurate	34.939	89.31	0.7	-	-	-
33.	4-epi-cubedol	35.012	89.06	-	0.64	-	-
34.	tau.-Muurolol	35.34	93.37	-	0.69	-	-
35.	Ledol	35.572	92.63	0.4	-	-	0.89
36.	γ -Gurjunene	35.606	91.42	-	0.72	0.86	-
37.	Patchoulol	35.702	97.07	5.46	7.34	13	19.48
38.	Tumerone	36.391	88.75	0.3	-	-	-
39.	Phloracetophenone	36.928	74.96	-	-	-	0.38
40.	Isopropyl myristate	39.521	95.64	67.96	-	-	-
41.	Isopropyl palmitate	42.694	95.27	0.8	-	-	-

сбора урожая, дистилляции или производства. В ЭМП (образцы 2 и 3) определены высокие значения копаена (около

27%). Как известно, копаен – трициклический сесквитерпен, используется на заводах при производстве эфирных масел, содержание которого в ЭМП должно

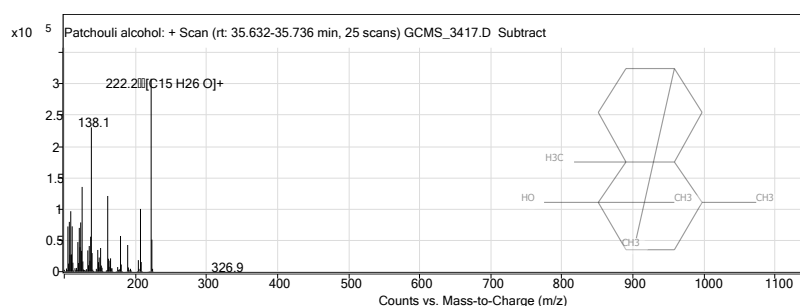


Рис. 6. Масс-спектр пачулиевого спирта (пачулола)
Fig. 6. Mass spectrum of patchouli alcohol (pachoulool)

быть не более 0.5% [20]. В данных маслах зафиксирована высокая концентрация этого соединения, что может указывать на ошибки технологического процесса, неправильное хранение, возможное преднамеренное загрязнение и фальсификацию.

В ряду идентифицированных веществ общими для всех анализируемых ЭМП являются 5 соединений: пачулол, оксид кариофиллена, δ -гуайен, α -гурджинен, кариофиллен. Пачулол (пачулиевый спирт) относится к сесквитерпеновым спиртам, именно он обуславливает характерный древесный запах данного эфирного масла (рис. 6). Максимальное содержание этого соединения (более 19%) установлено у образца 4, в тоже время, в трех других экспериментальных образцах – в 1.5-4 раза меньше. Однако, содержание этой доминанты, отвечающей за фармакологическое действие во всех исследуемых образцах ниже рекомендуемого значения Китайской Фармакопеей, а именно, не менее 26% [19].

Как известно, химический состав ЭМП варьирует в зависимости от растительного сырья, собранного в разных географических точках произрастания и культивирования [22, 23]. Ряд исследователей указывает на тот факт, что по основному соединению можно определить место заготовки сырья для получения ЭМП: доминанта пачулол – сырье из Вьетнама [23], доминанта погостон – сырье из Китая [24], доминанта гермакрен – сырье с Филиппинских островов [25]. Проведен-

ный ХМС-анализ, позволяет отнести проанализированные ЭМП к хемотипу пачулола, что косвенно указывает на вьетнамское происхождение эфирного масла.

Заключение

В результате хромато-масс-спектрометрического анализа эфирного масла пачули, различных производителей, установлено, что компонентный состав образцов не идентичен и зависит, скорее всего, от фирмы-производителя, географического происхождения растительного сырья, особенностей технологического процесса, условий хранения. Общими для всех анализируемых образцов эфирного масла являются 5 соединений: пачулол, оксид кариофиллена, δ -гуайен, α -гурджинен, кариофиллен. Отмечено, что массовая доля основного компонента данного масла – пачулола (5.46-19.38%), во всех образцах ниже рекомендуемого значения Китайской Фармакопеей (не менее 26%). Проанализированные образцы эфирного масла пачули по доминанте можно отнести к хемотипу пачулола, что косвенно указывает на вьетнамское происхождение эфирного масла. Выявлено, что только в составе образца 1 присутствует изопропилмиририлат, который часто используется в качестве разбавителя. В образцах 2 и 3 обнаружены примеси копаена, а в образце 4 – лимонена. Это может указывать на ошибки технологического процесса, неправильное хранение, возможное преднамеренное загрязнение и фальсификацию.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы/References

1. Newman D.J., Cragg G.M. Natural Products as Sources of New Drugs from 1981 to 2014. *Journal of natural products*. 2016; 79 (3): 629-661. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.5b01055>
2. Smolyanova A.M., Ksendza A.T. Efiromaslichnye kul'tury. *Kolos*. 1976; 229-254. (In Russ.).
3. Robbins S.R.J. Natural essential oils: Current trends in production, marketing and demand. *Perfumer and Flavorist*. 1983; 8: 75-82. [https://doi.org/0272-2d-5dh33/w03-7501\\$04.0lwy3-o](https://doi.org/0272-2d-5dh33/w03-7501$04.0lwy3-o)
4. Swamy M.K., Sinniah U.R. A comprehensive review on the phytochemical constituents and pharmacological activities of Pogostemon cablin Benth.: an aromatic medicinal plant of industrial importance. *Molecules*. 2015; 20(5): 8521-8547. <https://doi.org/10.3390/molecules20058521>
5. Murugan R., Mallavarapu G.R. α -Bisabolol, the main constituent of the essential oil of Pogostemon speciosus. *Industrial Crops and Products*. 2013; 49: 237-239. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.047>
6. Zhu B.C.R., Henderson G., Yu Y., Laine R.A. Toxicity and repellency of patchouli oil and patchouli alcohol against Formosan subterranean termites *Coptotermes formosanus* Shiraki (Isoptera: Rhinotermitidae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003; 51(16): 4585-4588. <https://doi.org/10.1021/jf0301495>
7. Liu Y., Liu W., Peng Q.X., Peng J.L., Yu L.Z., Hu J.L. Protective effect of huoxiang zhengqi oral liquid on intestinal mucosal mechanical barrier of rats with postinfectious irritable bowel syndrome induced by acetic acid. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2014; Article ID 218383 <https://doi.org/10.1155/2014/218383>
8. Vakum D., Akhila A. Chromatography-Mass Spectroscopy Analysis of the

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

- Essential Oil of Pogostemon cablin (Patchouli Oil). *International Conference Syiah Kuala University*. 2007; 1(1): 22-27. <https://doi.org/10.1166/asl.2017.8736>
9. Xu Y.F., Lian D.W., Chen Y.Q., Cai Y.F., Zheng Y.F., Fan P.L., Huang P. In vitro and in vivo antibacterial activities of patchouli alcohol, a naturally occurring tricyclic sesquiterpene, against *Helicobacter pylori* infection. *Antimicrobial agents and chemotherapy*. 2017; 61(6): 12-17. <https://doi.org/10.1128/AAC.00122-17>
 10. Wang X.Y., Chen Y.Y., Bao J.K. Study on the molecular mechanism of pogostone against *Staphylococcus aureus*. *Chin. J. Antibiotics*. 2018; 43: 59-764. <https://doi.org/10.1002/rep.201800063>
 11. Zhang L., Tao J. Antioxidant activity of essential oil of Patchouli. *Chinese Wild Plant Resources*. 2016; 35: 31-34. <https://doi.org/10.1080/14786419.2011.633082>
 12. Yu X., Wang X.P., Yan X.J., Jiang J.F., Lei F., Xing D.M., Du L.J. Anti-nociceptive effect of patchouli alcohol: involving attenuation of cyclooxygenase 2 and modulation of mu-opioid receptor. *Chinese journal of integrative medicine*. 2019; 25(6): 454-461. <https://doi.org/10.1007/s11655-017-2952-4>
 13. Liang J.L. et al. Patchoulene epoxide isolated from patchouli oil suppresses acute inflammation through inhibition of NF- κ B and downregulation of COX-2/iNOS. *Mediators of inflammation*. 2017; 1-14. <https://doi.org/10.1155/2017/1089028>
 14. Chen H. et al. Protective effects of pogostone from Pogostemonis Herba against ethanol-induced gastric ulcer in rat. *Fitoterapia*. 2015; 100: 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2014.11.017>
 15. Chen X.Y. et al. The gastroprotective effect of pogostone from Pogostemonis Herba against indomethacin-induced gastric



ulcer in rats. *Experimental Biology and Medicine*. 2016; 241(2): 193-204. <https://doi.org/10.1177/1535370215600099>

16. Ataeva A.K. et al. Otsenka kachestva efirnykh masel s pomoshch'yu analiza GKh-MS. *Medsitsina i ekologiya*. 2020; 1 (94): 64-76. (In Russ.)

17. Bordina G.E., Lopina N.P., Nekrasova E.G. et al. Opredelenie kachestva efirnykh masel. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*. 2016; 7 (49) Chast' 4: 104-107. (In Russ.)

18. Edinyi reestr sertifikatov sootvetstviya i deklaratsii o sootvetstvii URL: <https://pub.fsa.gov.ru/rds/declaration> (data obrashcheniya: 10.02.2022).

19. Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese Pharmacopoeia of the People's Republic of China, Patchouli oil. Vol. 1. 10th ed. Beijing: China Medical Science and Technology Press. 2015. pp. 397.

20. Van Beek T.A., Joulain D. The essential oil of patchouli, Pogostemon cablin: A review. *Flavour and Fragrance Journal*. 2018; 33(1): 6-51. <https://doi.org/10.1002/ffj.3418>

21. Luo J.P. et al. Two chemotypes of Pogostemon cablin and influence of region

of cultivation and harvesting time on volatile oil composition. *Acta pharmaceutica Sinica*. 2003; 38(4): 307-310.

22. Hussin N., Mondello L., Costa R., Dugo P., Yusoff N.I., Yarmo M.A., Ab-Wahab A., Said M. Quantitative and physical evaluation of Patchouli essential oils obtained from different sources of Pogostemon cablin. *Natural product communications*. 2012; 7: 927-930. <https://doi.org/10.1177/1934578X1200700732>

23. Dũng N.X., Leclercq P.A., Thai T.H., Moi L.D. Chemical Composition of Patchouli Oil from Vietnam. *Journal of Essential Oil Research*. 1989; 1(2): 99-100. <https://doi.org/10.1080/10412905.1989.9697758>

24. Feng Y., Guo X., Luo J. GC-MS analysis of volatile oil of Herba Pogostemonis. collected from Gaoyao county. Zhong Yao Cai. *Journal of Chinese Medicinal Materials*. 1999; 22(5): 241-243.

25. Hasegawa Y., Tajima K., Toi N., Sugimura Y. An additional constituent occurring in the oil from a Patchouli cultivar. *Flavour and fragrance journal*. 1992; 7(6): 333-335. <https://doi.org/10.1002/ffj.2730070608>

Информации об авторах / Information about the authors

И.М. Коренская – к.фарм.н., доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

О.Л. Свиридова – студентка 4 курса фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.И. Сливкин – д.фарм.н., профессор, зав. кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Т.Г. Трофимова – доцент кафедры фармакологии и клинической фармакологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

I.M. Korenskaya – PhD., Assistant Professor of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: irmich65@yandex.ru

O.L. Sviridova – 4th year student of Pharmaceutical faculty Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: Olya.sviridova.1999@mail.ru

A.I. Slivkin – PhD, DSci., Full Professor, Head of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: slivkin@pharm.vsu.ru

T.G. Trofimova – PhD., Assistant Professor of the Department of Pharmacology and Clinical Pharmacology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: tgtrof@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 13.02.2022; одобрена после рецензирования 24.03.2022; принята к публикации 29.04.2022.

The article was submitted 13.02.2022; approved after reviewing 24.03.2022; accepted for publication 29.04.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 621.039.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9220

Сравнение эффективности извлечения америция и плутония на твердофазных экстрагентах ТОДГА, DN Resin-B и TEVA Resin-B из модельных пульп накопленных высокоактивных отходов

Наталья Михайловна Истомина, Павел Васильевич Козлов[✉],
Анатолий Николаевич Усолкин, Елена Максимовна Дворянчикова

ПО «Маяк», Озерск, Россия

[✉]cpl@po-mayak.ru

Аннотация. Исследование посвящено разработке технологии выделения из растворенных осадков накопленных высокоактивных отходов (ВАО) сложного состава радионуклидов америция и плутония с целью выведения их в отдельный поток, направляемый на остекловывание. Подобное решение позволит отвердить оставшийся раствор, содержащий основное количество макрокомпонентов, более простым и доступным методом цементирования. Для обеспечения возможности цементирования растворенных пульп накопленных ВАО необходимо достичь следующих коэффициентов очистки от основных альфа-излучающих радионуклидов: от америция ~300, от плутония ~150. Содержание урана в растворенных пульпах не ограничивает степень включения данного раствора в цементный компаунд. Для имитации присутствия в растворе америция и плутония в экспериментах использовали их химические аналоги – Nd и Th, соответственно.

Изучена эффективность совместного извлечения неодима и тория из модельного раствора, имитирующего растворенные осадки накопленных высокоактивных отходов, на твердофазных экстрагентах отечественного и импортного производства на основе N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида (ТОДГА и DN RESIN-B). Для селективного извлечения тория применяли ТФЭ на основе четвертичного аммониевого основания TEVA Resin-B. Показана возможность достижения требуемых коэффициентов очистки. По эффективности сорбции на ТФЭ DN Resin-B и ТОДГА компоненты раствора можно расположить в следующем порядке: Th>Nd>U.

Проведены испытания двухстадийной схемы с предварительным выделением тория на твердофазном экстрагенте TEVA RESIN-B и последующим извлечением неодима на твердофазном экстрагенте DN Resin-B. Установлено, что предварительное выделение тория позволяет увеличить эффективность очистки от неодима в 3 раза. Однако эффективность извлечения тория на ТФЭ TEVA Resin-B ниже, чем на ТФЭ ТОДГА и DN Resin-B. С учетом этого, предпочтительной выглядит схема с двумя последовательными ступенями очистки на ТФЭ DN Resin-B. Снижение содержания урана в модельном растворе с 3.2 г/дм³ до 0.9 мг/дм³ позволило значительно увеличить эффективность извлечения неодима и тория.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, осадки, америций, плутоний, неодим, торий, коэффициент распределения, коэффициент очистки, твердофазный экстрагент

Для цитирования: Истомина Н.М., Козлов П.В., Усолкин А.Н., Сравнение эффективности извлечения америция и плутония на твердофазных экстрагентах ТОДГА, DN Resin-B и TEVA Resin-B из модельных пульп накопленных высокоактивных отходов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 2. С. 155-164. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9220>



Original article

A comparison of the efficiency of extraction of americium and plutonium on solid-phase extractants TODGA, DN Resin-B, and TEVA Resin-B from model pulps of accumulated higher activity waste

Natalia M. Istomina, Pavel V. Kozlov[✉], Anatolii N. Usolkin, Elena M. Dvoryanchikova

Production Association "Mayak", Ozersk, Russian Federation

[✉]cpl@po-mayak.ru

Abstract. The study is devoted to the development of a technology for the separation of accumulated higher activity waste (HAW) of a complex composition of americium and plutonium radionuclides from dissolved sediments for their removal into a separate stream for vitrification. Such a solution will make it possible to harden the remaining solution, containing the main amount of macrocomponents, by a simpler and more accessible method of cementing. For the provision of the possibility of cementing of dissolved pulps accumulated by HAW, it is necessary to achieve the following purification factors from the main alpha-emitting radionuclides: for americium ~ 300, for plutonium ~ 150. The content of uranium in dissolved pulps does not limit the degree of inclusion of this solution in the cement compound. For the simulation of the presence of americium and plutonium in the solution, their chemical analogues, Nd and Th, respectively, were used in the experiments. The efficiency of combined extraction of neodymium and thorium from a model solution simulating dissolved sediments of accumulated higher activity waste was studied using solid-phase extractants of domestic and foreign production based on N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA and DN RESIN-B). For the selective extraction of thorium, solid phase extraction based on the quaternary ammonium base TEVA Resin-B was used. The possibility of achieving the required purification coefficients was shown.

According to the efficiency of sorption on TFE DN Resin-B and TODGA, the components of the solution can be arranged in the following order: Th>Nd>U.

A two-stage scheme was tested with preliminary separation of thorium on a solid-phase extractant TEVA RESIN-B and subsequent extraction of neodymium on a solid-phase extractant DN Resin-B. It was established that the preliminary separation of thorium allows increasing the efficiency of neodymium removal by 3 times. However, the efficiency of thorium recovery by solid phase extraction using TEVA Resin-B SPE was lower than for TODGA and DN Resin-B SPE. Therefore, the scheme with two successive stages of purification on SPE DN Resin-B is more preferable.

The reduction of the uranium content in the model solution from 3.2 g/dm³ up to 0.9 mg/dm³ allowed significantly increasing the efficiency of extraction of neodymium and thorium.

Keywords: higher activity waste, sediments, americium, plutonium, neodymium, thorium, distribution coefficient, purification coefficient, solid phase extractant

For citation: Istomina N.M., Kozlov P.V., Usolkin A.N., Dvoryanchikova E.M. A comparison of the efficiency of extraction of americium and plutonium on solid-phase extractants TODGA, DN Resin-B, and TEVA Resin-B from model pulps of accumulated higher activity waste. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 155-164. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9220>

Введение

В результате реализации оборонной программы на ФГУП «ПО «Маяк» накоплено значительное количество гетерогенных высокоактивных отходов (далее – ВАО), представляющих плотный осадок и осветленный раствор. Отходы находятся на хранении более 50 лет и представляют серьезную радиационную опасность вследствие естественного износа

емкостей-хранилищ [1]. С точки зрения приведения жидких и пульпообразных отходов к критериям приемлемости для последующего захоронения в специализированных пунктах, данные отходы должны быть отверждены с получением устойчивого стекло- или цементоподобного компаунда. Разработанная на предприятии концепция предполагает раздельное обращение с осадком и осветленным раствором [2].



Переработка осадков емкостей-хранилищ представляет наибольшую сложность, как с химической, так и с радиохимической точек зрения. Растворенные осадки обладают сложным химическим составом и содержат значительное количество «проблемных» для остекловывания стабильных элементов (Fe, Cr, Ni, S). По этой причине они не могут быть эффективным образом напрямую отверждены в стеклоподобную матрицу, являющейся общепризнанной формой размещения ВАО (РАО 1 класса в соответствии с [3]). Объем полученного компаунда будет неприемлемо велик, что непомерно увеличит объем отчислений за его захоронение. Кроме того, переработка данной группы отходов практически полностью займет производительность печей остекловывания и объемы хранения в промежуточном хранилище на предприятии, существенно снизив возможности по отверждению ВАО от текущей переработки облученного ядерного топлива.

В то же время, в связи со значительным содержанием в осадках долгоживущих альфа-излучающих радионуклидов, подобные субстанции не могут быть напрямую отверждены в цементную матрицу на технически более простых и производительных установках цементирования. Для получения цементного компаунда, по уровню активности относящегося к радиоактивным отходам 3 класса, с возможностью его захоронения в приповерхностных пунктах захоронения, удельная активность трансурановых элементов в отверждаемых отходах не должна превышать $3 \cdot 10^5$ Бк/дм³ [3].

В основе одного из вариантов обращения с осадками лежит принцип фракционирования, то есть разделения исходных ВАО на два потока: ВАО и САО. После растворения осадков емкостей-хранилищ в азотной кислоте предполагается осуществить выделение основной части радионуклидов (Am, Pu, U, Cs, Sr) и их отверждение с получением минимального объема высокоактивного стекла (РАО

1 класса). Отходы, оставшиеся после выделения указанных фракций радионуклидов и содержащие основное количество стабильных макрокомпонентов, по уровню активности будут относиться к САО и могут быть отверждены методом цементирования (РАО 3 класса). Финансовое преимущество подобного подхода выражается в том, что тариф за захоронение 1 м³ РАО 3 класса в 9 раз ниже, чем за РАО 1 класса.

Теоретическая часть

Одним из эффективных методов извлечения радионуклидов из растворов является метод экстракционной хроматографии. Данный метод сочетает в себе достоинства экстракционных и сорбционных процессов и характеризуется высокой степенью концентрирования радионуклидов, простотой нанесения экстрагента на поверхность сорбента, исключение использования органических растворителей [4].

В процессах экстракции радиоактивных редкоземельных и трансплутониевых элементов широко используются экстрагенты на основе диаминов дигликолевой кислоты [5]. Наилучшими экстракционными свойствами среди них обладает N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамид (ТОДГА). Структурная формула ТОДГА представлена на рисунке 1.

ТОДГА применяется в качестве компонента неподвижной фазы в коммерчески доступном сорбенте импрегнированного типа DN Resin-B фирмы «Triskem International», полученном импрегнированием матрицы стиролдивинилбензолного сополимера жидким дигликольамидом. Этот твердофазный экстрагент (ТФЭ) успешно применяется для разделения РЗЭ и ТПЭ [6]. Описаны результаты исследований возможностей применения ТФЭ на основе ТОДГА для выделения макроколичеств Am(III), РЗЭ(III), Th(IV) [5,7].

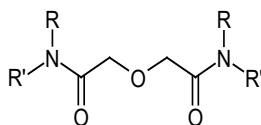


Рис. 1. Структурная формула N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида
Fig. 1. Structural formula of N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide

В настоящей работе для решения задачи извлечения альфа-излучающих радионуклидов (Am, Pu), применяли ТФЭ на основе ТОДГА, полученный самостоятельно в лабораторных условиях и коммерческий DN Resin-B.

Для селективного извлечения Pu применяли ТФЭ на основе четвертичного аммониевого основания TEVA Resin-B фирмы «Triskem International».

Целью работы являлась оценка эффективности совместного извлечения америция и плутония на ТФЭ на основе N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида отечественного (ТОДГА) и импортного производства (DN Resin-B), а также предварительного извлечения плутония на ТФЭ TEVA Resin-B.

Для обеспечения возможности цементирования растворенных пульп накопленных ВАО необходимо достичь следующих коэффициентов очистки от основных альфа-излучающих радионуклидов: от америция ~300, от плутония ~150. Содержание урана в растворенных пульпах не ограничивает степень включения данного раствора в цементный компаунд.

Решение поставленной задачи позволит реализовать финансовые и технологические преимущества схемы с фракционированием потоков и отверждением РАО с использованием методов остекловывания и цементирования, описанные выше.

Экспериментальная часть

Для совместного извлечения америция и плутония применяли ТФЭ DN Resin-B с размером фракции 50-100 мкм и массовой долей экстрагента 50% и ТФЭ ТОДГА с размером фракции 50-100 мкм и массовой долей экстрагента 40%.

Испытания проводили в динамическом режиме на установке, которая состоит из: насоса высокого давления для подачи исходного, десорбирующего и промывных растворов; сети капилляров; экстракционно-хроматографической колонки, заполненной ТФЭ; емкостей исходного, десорбирующего и промывных растворов; пробирок для сбора фракций фильтрата на выходе из колонки.

Извлечение компонентов проводили из модельного раствора, имитирующего растворенные пульпы накопленных ВАО. Состав модельного раствора определен расчетным путем, исходя из условия полного растворения пульпы ВАО в азотной кислоте. Для приготовления раствора были использованы следующие реагенты: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CsNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. В готовом модельном растворе концентрация азотной кислоты составляла 5 моль/дм³.

Для имитации присутствия в растворе ²⁴¹Am и ²³⁹Pu использовали их химические аналоги Nd и Th, соответственно. Катионный состав модельного раствора представлен в таблице 1.

Для проведения экспериментов использовали экстракционно-хроматографические колонки (диаметр 4 мм, высота 10 мм, внутренний объем 1.7 см³), заполненные ТФЭ ТОДГА и DN Resin-B. Перед проведением сорбции колонки с ТФЭ промывали раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 5 моль/дм³, объем промывки составлял 10 к.о. Далее проводили сорбцию Nd и Th, пропуская модельный раствор со скоростью 5 к.о./час. Фильтрат на выходе из колонки

Таблица 1. Катионный состав модельного раствора, имитирующего растворенные пульпы накопленных ВАО

Table 1. Cationic composition of a model solution simulating dissolved pulps of accumulated HAW

Элемент	Содержание, мг/дм ³	Элемент	Содержание, мг/дм ³
Al	3500	Cr	190
U	3200	Th	100
Fe	1100	Cs	90
Ni	550	Nd	75
Mn	200	Sr	10

собирали по фракциям и анализировали на содержание Nd и Th. Определение содержания компонентов проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Aligent 7800 CX».

Значение динамического коэффициента распределения рассчитывали как отношение объема раствора, который может быть профильтрован через слой сорбента до момента «проскока» в фильтрат определенного количества извлекаемого компонента, к массе сорбента, по формуле 1. В качестве «проскоковой» концентрации элемента использовали «половинную» концентрацию

$$K_d = \frac{V_{0,5C_0}}{m_{н.ф.}}, \quad (1)$$

где K_d – коэффициент распределения элемента; $V_{0,5C_0}$ – объем жидкой фазы, соответствующий половинному «проскоку»

элемента в фильтрат, см³; $m_{н.ф.}$ – масса неподвижной фазы в колонке, г.

Массу неподвижной фазы в колонке рассчитывали по формуле:

$$m_{н.ф.} = \frac{m_{экстрагента} \cdot \omega}{100\%}, \quad (2)$$

где ω – массовая доля экстрагента, %.

Значения коэффициентов распределения индивидуальных компонентов раствора позволяют сравнить эффективность их сорбции из раствора в условиях эксперимента. По результатам экспериментов также определяли эффективный фильтроцикл – объем модельного раствора, который может быть пропущен через ТФЭ с достижением требуемых коэффициентов очистки.

Обсуждение результатов

На рисунке 2 представлена выходная кривая сорбции слабосорбируемых элементов (макрокомпонентов раствора).

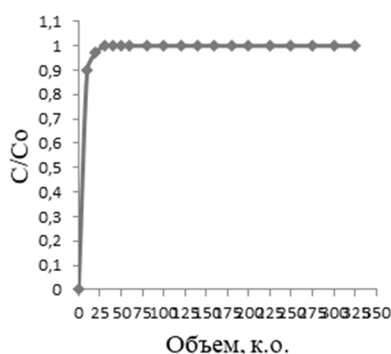


Рис. 2. Выходная кривая сорбции Al, Fe, Ni, Mn, Cr на ТФЭ DN Resin-B

Fig. 2. The elution curve of sorption of Al, Fe, Ni, Mn, Cr by solid phase extraction using DN Resin-B

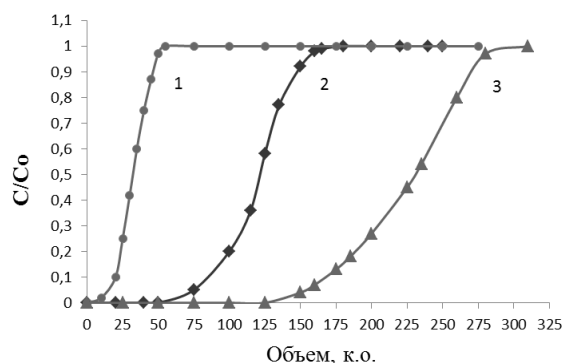


Рис. 3. Выходные кривые сорбции элементов на ТФЭ DN Resin-B: 1 – U; 2 – Nd; 3 – Th.

Fig. 3. The elution curve of sorption of elements by solid phase extraction using DN Resin-B: 1 – U; 2 – Nd; 3 – Th

Согласно полученным данным, такие макрокомпоненты раствора, как Al, Fe, Ni, Mn, Cr не извлекаются на ТФЭ DN Resin-B в условиях данного эксперимента, их концентрация в первых фракциях фильтрата резко возрастает до исходной концентрации в модельном растворе. Данные элементы не препятствуют извлечению целевых компонентов.

На рисунке 3 представлены фронтальные выходные кривые сорбции тория, неодима и урана на ТФЭ DN Resin-B. Коэффициенты распределения тория, неодима и урана составили, соответственно, 600, 319 и 60. По эффективности сорбции элементы можно расположить в следующем порядке: Th>Nd>U.

Требуемый коэффициент очистки раствора от неодима ($K_{оч} \sim 300$), достигается при пропускании модельного раствора до 82 к.о. Коэффициент очистки от тория достигается при пропускании 154 к.о. модельного раствора. Несмотря на низкий коэффициент распределения по сравнению с неодимом и торием, коэффициент очистки от урана при пропускании первых 15 к.о. модельного раствора, составляет 78900. Это означает, что уран занимает частично емкость ТФЭ DN Resin-B и снижает эффективность извлечения тория и неодима. О результатах эксперимента неодим занимает 15% от теоретического значения полной обменной емкости ТФЭ DN Resin-B, торий – 27%, уран – 58%.

Результаты сорбции компонентов модельного раствора на ТФЭ ТОДГА. Результаты эксперимента, полученные в цикле сорбции элементов на ТФЭ ТОДГА, представлены на рисунке 4. Требуемый коэффициент очистки раствора от неодима достигается при пропускании модельного раствора до объема 60 к.о., коэффициент очистки от тория – при пропускании модельного раствора до объема 79 к.о.

Коэффициенты распределения тория, неодима и урана составили 766, 388 и 70, соответственно. Полученные значения

коэффициентов распределения сопоставимы со значениями, полученными в процессе сорбции на ТФЭ DN Resin-B.

Теоретическая полная обменная емкость ТФЭ ТОДГА по неодиму реализована на 20%, по торию – на 38%. Уран занимает значительную часть емкости ТФЭ – 42%.

Результаты двухстадийного процесса сорбции компонентов модельного раствора на ТФЭ TEVA Resin-B и DN Resin-B. В соответствии с результатами предыдущих экспериментов по испытанию ТФЭ на основе ТОДГА, было установлено, что торий извлекается из растворов на данных ТФЭ в большей степени, чем неодим. С целью увеличения эффективности извлечения неодима, была рассмотрена возможность предварительного выделения из раствора Th. Для селективного извлечения тория фирмой Triskem предложена экстракционно-хроматографическая смола TEVA Resin-B с размером фракции 50-100 мкм и массовой долей экстрагента – 50%. Активным веществом данного ТФЭ является соль четвертичного амина.

Схема двухстадийной очистки включала в себя стадию предварительного выделения тория из раствора на ТФЭ TEVA Resin-B, и последующую стадию извлечения из очищенного раствора неодима на DN Resin-B.

Для проведения эксперимента одну экстракционно-хроматографическую колонку заполнили ТФЭ TEVA Resin-B, другую – ТФЭ DN Resin-B. Сначала модельный раствор пропускали через колонку с ТФЭ TEVA Resin-B со скоростью 5 к.о./ч. Фильтрат на выходе собирали в отдельную емкость, периодически отбирая пробы на анализ. Выходные кривые сорбции Th, Nd и U на ТФЭ TEVA Resin-B представлены на рисунке 5. По полученным результатам, коэффициенты распределения неодима ($K_d=52$) и урана ($K_d=52$) значительно ниже коэффициента распределения тория ($K_d=355$).

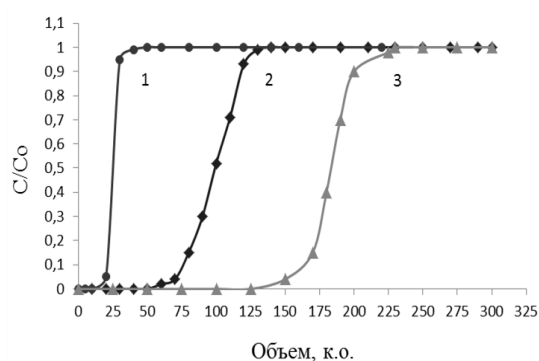


Рис. 4. Выходные кривые сорбции элементов на ТФЭ TODGA: 1 – U; 2 – Nd; 3 – Th.

Fig. 4. The elution curve of sorption of elements by solid phase extraction using TODGA: 1 – U; 2 – Nd; 3 – Th

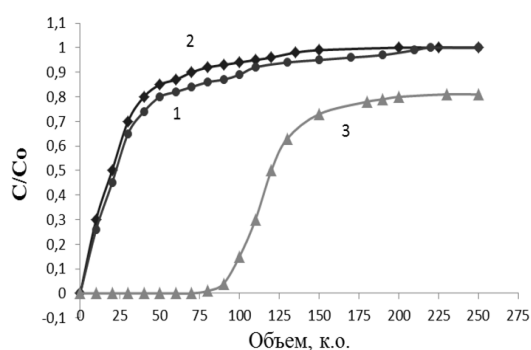


Рис. 5. Выходные кривые сорбции элементов на ТФЭ TEVA Resin-B: 1 – U; 2 – Nd; 3 – Th.

Fig. 5. The elution curve of sorption of elements by solid phase extraction using TEVA Resin-B: 1 – U; 2 – Nd; 3 – Th

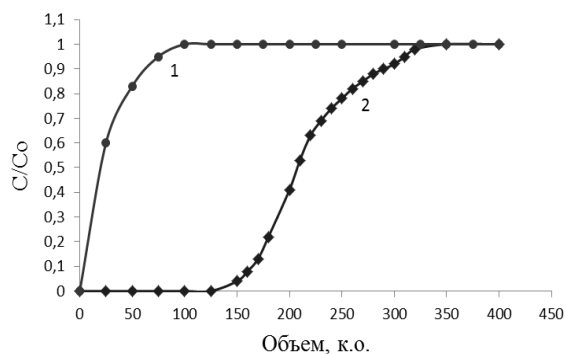


Рис. 6. Выходные кривые сорбции элементов на ТФЭ DN Resin-B: 1 – U; 2 – Nd.

Fig. 6. The elution curve of sorption of elements by solid phase extraction using DN Resin-B: 1 – U; 2 – Nd.

После сорбции теоретическая полная обменная емкость реализована на 17% по торю, на 1% по неодиму и на 44% по урану. Полного насыщения сорбента TEVA Resin-B не достигнуто. После предварительной очистки на ТФЭ TEVA модельный раствор, с содержанием тория примерно 4 мг/дм³, пропускали через ТФЭ DN Resin-B со скоростью 5 к.о./час. Объем пропущенного раствора составил 360 к.о. Результаты представлены на рисунке 6.

По полученным результатам можно сделать вывод о значительном улучшении эффективности извлечения неодима. Коэффициент распределения неодима составил 600, что примерно в 2 раза выше, чем в эксперименте без предварительного извлечения тория. Требуемый коэф-

фициент очистки раствора от неодима достигается при пропускании 240 к.о., что в 3 раза больше, чем при фильтрации раствора через ТФЭ DN Resin-B без стадии предварительного выделения тория.

В экспериментах с ТФЭ DN Resin-B насыщение сорбента неодимом не превышало 30%. В данном опыте теоретическая полная обменная ёмкость сорбента реализована на 50%. Обобщенные результаты экспериментов приведены в таблице 2.

В связи с тем, что уран занимает значительную часть ёмкости исследуемых ТФЭ по причине его высокого содержания в растворе, провели эксперимент по оценке эффективности извлечения Nd и Th на ТФЭ DN Resin-B из модельного раствора с пониженным содержанием

Таблица 2. Обобщенные результаты экспериментов по извлечению Nd и Th из модельного раствора

Table 2. Generalized results of experiments on the extraction of Nd and Th from a model solution

Параметр	Совместное извлечение Nd и Th				Последовательное извлечение Th и Nd			
	DN Resin-B		ТОДГА		TEVA Resin-B		DN Resin-B	
Элемент	Nd	Th	Nd	Th	Nd	Th	Nd	Th
Коэффициент распределения	319	600	388	766	52	355	600	-
Эффективный фильтроцикл, к.о.	82	154	60	79	-	75	240	-
Реализованная ёмкость от теоретической ПОЕ, %	15	27	20	38	-	17	50	-

урана (0.9 мг/дм^3). Методика эксперимента аналогична экспериментам, описанным выше. Отличие заключается в том, что поступенчатый отбор и анализ фракций фильтрата не проводился.

Суммарный объем модельного раствора, пропущенный через колонку, составил 237 к.о. В последней фракции фильтрата содержание неодима составило 0.008 мг/дм^3 , тория – 1 мг/дм^3 , урана – 1 мг/дм^3 . Таким образом, коэффициент очистки от неодима составил 6250 (требуемый $K_{оч} \sim 300$). Насыщение сорбента по Nd достигнуто не было. Для сравнения, эффективный фильтроцикл в первом цикле на ТФЭ DN Resin-B для Nd с содержанием урана в растворе $\sim 3 \text{ г/дм}^3$ составил 84 к.о.

Установить эффективный фильтроцикл для Th не удалось в связи с отсутствием данных по химическому составу фильтратов. По имеющимся данным, при фильтрации 237 к.о. исходного раствора коэффициент очистки от тория составил 90, что ниже требуемого значения $K_{оч} \sim 150$. С учетом объема модельного раствора, пропущенного через колонку, а также содержания Nd и Th в растворе, полная обменная ёмкость ТФЭ DN Resin-B была реализована не более, чем на 50%. Таким образом, можно сделать вывод, что при низком содержании в растворе урана, эффективность сорбции неодима и тория значительно выше.

Заключение

На модельном растворе, имитирующем растворенные пульпы накопленных ВАО, показана принципиальная возможность достижения требуемых коэффициентов очистки от неодима и тория (аналогов америция и плутония).

По эффективности сорбции на ТФЭ DN Resin-B и ТОДГА компоненты раствора можно расположить в следующем порядке: $\text{Th} > \text{Nd} > \text{U}$.

На ТФЭ DN Resin-B эффективный фильтроцикл для неодима и тория выше, соответственно, на 36 и 94%, чем на ТФЭ ТОДГА.

Двухстадийная схема эксперимента с предварительным выделением тория на ТФЭ TEVA Resin-B позволила увеличить эффективность последующего выделения неодима на ТФЭ DN Resin-B из очищенного от тория раствора в 3 раза. Однако следует отметить, что эффективность извлечения тория на ТФЭ TEVA Resin-B ниже, чем на ТФЭ ТОДГА и DN Resin-B. С учетом этого, предпочтительной выглядит схема с двумя последовательными ступенями очистки на ТФЭ DN Resin-B.

Снижение содержания урана в модельном растворе с 3.2 г/дм^3 до 0.9 мг/дм^3 позволило значительно увеличить эффективность извлечения неодима и тория.



Полученные результаты позволяют сделать вывод о принципиальной возможности применения рассмотренного метода и материалов для решения задачи фракционирования компонентов осадков ВАО, накопленных от реализации оборонной программы, с последующим отверждением образующихся потоков ВАО и САО методами остекловывания и цементирования, с целью обеспечения финансовых и технологических преимуществ.

Список литературы

1. Логунов М.В., Карпов В.И., Дружинина Н.Е. Подходы к переработке высокоактивных пульп, накопленных на ФГУП ПО «Маяк» // *Вопросы радиационной безопасности*. 2011. № 1. С. 15-28.
2. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Макаровский Р.А. Основные подходы, опыт и проблемы переработки накопленных в емкостях жидких радиоактивных отходов сложного химического состава // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 4(5). С. 55-66.
3. Постановление правительства № 1069 от 19.10.2012.
4. Туранов А.Н., Карандашев В.К. Извлечение редкоземельных элементов из азотнокислых растворов полимерным сорбентом, импрегнированным оксидами дифенил (диалкилкарбамоилметил)фосфинов // *Радиохимия*. 2002. Т. 44. № 6. С. 506-511.
5. Милютин В.В., Гелис В.М. Сорбция ионов РЗЭ (III), Th(IV) и U(VI) из азотнокислых растворов сорбентами на основе тетраоктилдигликольамида // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 5. С. 438-441.
6. Ansari S.A., Pathak P.N. 6N,N,N',N',-TetraoctylDiglycilamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW) // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2005. Vol. 23. No. 4. P. 463-479.
7. Чухланцева Е.В., Сергеева Н.Л. Определение макроколичеств америция сорбентом, импрегнированным тетраок-

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.

тилдигликольамидом, с целью последующего спектрального определения примесей в диоксиде америция // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 2. С. 143-150.

References

1. Logunov M.V., Karpov V.I., Druzhinina N.E. Approaches to Reprocessing of Highly Radioactive Sludge Accumulated at the Mayak PA. *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti*. 2011; 1: 15-28. (In Russ.)
2. Kozlov P.V., Remizov M.B., Makarovskij R.A. Main Approaches, Practices and Challenges Faced at Reprocessing of Liquid Radioactive Waste with Complex Chemical Composition Stored in Vessels. *Radioaktivnye othody*. 2018; 4(5): 55-66. (In Russ.)
3. Postanovlenie pravitel'stva no. 1069 ot 19.10.2012.
4. Turanov A.N., Karadashev V.K. Recovery of Rare-Earth Elements From Nitric Acid Solutions Using Polymer Sorbent Impregnated With Diphenyl (Dialkyl Carbamoyl Methyl) Phosphine Oxides. *Radiohimija*. 2002; 44(6): 506-511. (In Russ.)
5. Miljutin V.V., Gelis V.M. Sorption of Ions of REE(III), Th(IV) and U(VI) from Nitric Acid Solutions Using Tetraoctyl Diglycolamide-Based Sorbents. *Radiohimija*. 2015; 57(5): 438-441.
6. Ansari S.A., Pathak P.N. N, N, N', N',-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW). *Solv. Extr. Ion Exch.* 2005; 23(4): 463-479.
7. Chuhlanceva E.V., Sergeeva N.L. Determination of Americium Macroquantities



Using Tetraoctyl Diglycolamide Impregnated Sorbent for Subsequent Spectral De-

termination of Impurities in Americium Dioxide. *Analitika I kontrol'*. 2012; 16(2): 143-150. (In Russ.)

Информации об авторах / Information about the authors

И.М. Истомина – инженер-технолог 3 категории, ПО «Маяк», Озерск, Россия

П.В. Козлов – к.т.н., доцент кафедры Химии и химической технологии, начальник исследовательской лаборатории, ПО «Маяк», Озерск, Россия

А.Н. Усолкин – к.х.н., Озерск, Россия

Е.М. Дворянчикова – инженер-физик 2 категории, ПО «Маяк», Озерск, Озерск, Россия

N.M. Istomina – engineer-technologist of the third category, PA «Mayak», Ozersk, Russian Federation, e-mail: ya.pavlovanm@yandex.ru

P.V. Kozlov – Ph.D. in Technology, associate professor of the department of chemistry and chemical technology, head of research laboratory, PA «Mayak», Ozersk, Russian Federation, e-mail: kozlov_pavel@inbox.ru

A.N. Usolkin – Ph.D. in Chemistry Ozersk, Russian Federation, e-mail: podands@gmail.com

E.M. Dvoryanchikova – engineer-physicist of the second category, PA Mayak», Ozersk, Russian Federation, e-mail: elenathebrave@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 23.11.2021; одобрена после рецензирования 25.03.2022; принята к публикации 29.04.2022.

The article was submitted 23.11.2021; approved after reviewing 25.03.2022; accepted for publication 29.04.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.23

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9221

Иммобилизация гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите

Татьяна Анатольевна Крысанова[✉], Наталья Владимировна Мироненко,
Валерия Алексеевна Кирилова, Вячеслав Александрович Крысанов

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

[✉]takrys@yandex.ru

Аннотация. Современные фармакологические исследования по иммобилизации лекарственных веществ на природных сорбентах считают перспективным использование энтеросорбентов на основе алюмосиликатов в качестве носителей лекарственных препаратов для увеличения стабильности и эффективности их применения. Одним из представителей таких алюмосиликатов является клиноптилолит – цеолитовый туф с развитой поверхностью, высокой сорбционной емкостью и возможностью модификации. Из группы полусинтетических антибиотиков тетрациклинового ряда можно выделить гидрохлорид доксициклина, который по сравнению с другими тетрациклинами практически не угнетает нормальную микрофлору кишечника, отличается высокой биодоступностью. Целью данной работы явилось изучение сорбционной способности клиноптилолита по отношению к гидрохлориду доксициклина.

В качестве объектов исследования были выбраны рекомендованный в качестве энтеросорбента «Климонт» клиноптилолитовый туф Люльинского месторождения (Приполярный Урал Югры), основной фазой которого является клиноптилолит (68%), и антибиотик – гидрохлорид доксициклина.

Сорбционное равновесие в системе клиноптилолит – водный раствор гидрохлорида доксициклина изучали при температуре 298 К в статических условиях методом переменных концентраций в интервале 0.05–4.0 ммоль/дм³ (рН=4.5). Фильтрат анализировали на содержание антибиотика спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Для определения содержания внекаркасных катионов сорбента использовали методы пламенной фотометрии и комплексонометрии.

Получена изотерма сорбции гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите. Определен вклад обменной и необменной составляющих в сорбционный параметр. Установлено, что мономолекулярной сорбции антибиотика на алюмосиликате соответствует механизм эквивалентного обмена внекаркасных катионов сорбента на катионы препарата за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженными NH₃⁺-группами доксициклина и электроотрицательными центрами каркаса сорбента. Выявлено, что формирование полимолекулярных слоев возможно в результате ассоциации доксициклина за счет водородных связей групп С=О пиранозного цикла и гидроксильных групп фенольных группировок.

Изотерма сорбции гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите обработана с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона. Установлено, что сорбция антибиотика из разбавленных растворов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра. Рассчитаны величины сорбционных параметров с использованием линеаризованных уравнений сорбционных моделей и равновесный коэффициент распределения.

Ключевые слова: сорбция, клиноптилолит, гидрохлорид доксициклина

Для цитирования: Крысанова Т.А., Мироненко Н.В., Кирилова В.А., Крысанов В.А. Иммобилизация гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 165-172. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9221>



Original article

Immobilization of doxycycline hydrochloride on clinoptilolite

Tatiana A. Krysanova[✉], Natalia V. Mironenko,
Valeria A. Kirilova, Vyacheslav A. Krysanov

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

[✉]takrys@yandex.ru

Abstract. The use of enterosorbents based on aluminosilicates as drug carriers to increase the stability and effectiveness of their use is considered promising in modern pharmacological studies for the immobilization of drugs on natural sorbents. One of the representatives of such aluminosilicates is clinoptilolite, a zeolitic tuff with a developed surface, high sorption capacity and the possibility of modification. From the group of semi-synthetic tetracycline antibiotics, doxycycline hydrochloride, compared with other tetracyclines, practically does not inhibit the normal intestinal microflora and it is characterized by high bioavailability. The purpose of this study was the investigation of the sorption capacity of clinoptilolite with respect to doxycycline hydrochloride.

"Klimont" - clinoptilolite tuff of the Lyulinskoe deposit (Polar Urals of Yugra), the main phase of which is clinoptilolite (68%), and an antibiotic - doxycycline hydrochloride was recommended as an enterosorbent.

Sorption equilibrium in the clinoptilolite - aqueous solution of doxycycline hydrochloride system was studied at a temperature of 298 K under static conditions by the method of variable concentrations in the range 0.05-4.0 mmol/dm³ (pH=4.5). The filtrate was analysed for antibiotic content by a spectrophotometric method using a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer. The flame photometry and complexometry methods were used for the determination of the content of extra framework cations of the sorbent.

The sorption isotherm of doxycycline hydrochloride on clinoptilolite was obtained. The contribution of the exchange and non-exchange components to the sorption parameter is determined. It was established that the mechanism of the equivalent exchange of extra framework cations of the sorbent for cations of the preparation due to the electrostatic interaction between positively charged NH₃⁺ groups of doxycycline and electronegative centres of the sorbent framework corresponds to the monomolecular sorption of an antibiotic on aluminosilicate. It was found that the formation of polymolecular layers is possible as a result of the association of doxycycline due to hydrogen bonds of the C=O groups of the pyranose ring and hydroxyl groups of phenol groups.

The sorption isotherm of doxycycline hydrochloride on clinoptilolite was processed using the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models. It was found that antibiotic sorption from dilute solutions is best described by the Langmuir model. Values of sorption parameters using linearised equations of sorption models and equilibrium distribution coefficient were calculated.

Keywords: sorption, clinoptilolite, doxycycline hydrochloride

For citation: Krysanova T.A., Mironenko N.V., Kirilova V.A., Krysanov V.A. Immobilization of doxycycline hydrochloride on clinoptilolite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 165-172. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9221>

Введение

Современные исследования фармакологического направления [1-4], посвященные иммобилизации биологически активных веществ на природных сорбентах, свидетельствуют о возросшем интересе к изучению свойств энтеросорбентов на основе алюмосиликатов, которые могут использоваться как эффективные

носители лекарственных препаратов пролонгированного действия. Среди природных алюмосиликатов перспективным для использования в медицине и биотехнологии можно считать клиноптилолит – сорбент, имеющий развитую поверхность, высокую адсорбционную емкость и возможность химической модификации для изменения его селективности [5,6]. Из группы полусинтетических антибиотиков широкого спектра действия нужно

выделить гидрохлорид доксициклина, который по сравнению с другими тетрациклинами обладает рядом преимуществ: легкое связывание с белками плазмы, высокая биодоступность, незначительное негативное воздействие на микрофлору кишечника [7,8]. Целью данной работы явилось изучение сорбционной способности клиноптилолита по отношению к гидрохлориду доксициклина.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся клиноптилолит Люльинского месторождения Приполярного Урала Югры (68%) – представитель минералов из группы алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов с тетраэдрическим каркасом, включающим полости с катионами (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) и молекулами воды [9]. Размер частиц сорбента составлял 0.02-0.06 мм. Данный алюмосиликат используется как энтеросорбент «Климонт», имеющий большое сродство к гидрофильным органическим соединениям (молярное отношение $Si/Al=3.9$).

В работе использовали антибиотик – гидрохлорид доксициклина ((4*S*,4*aR*,5*S*,5*aR*,6*R*,12*aS*) – 4-диметиламино-3,5,10,12,12*a*-пентагидрокси-6-метил-1,11-диоксо-1,4,4*a*,5,5*a*,6,11,12*a*-октагидротетрацен-2-карбоксамид гидрохлорид) фирмы Nihitechhealthcare (Индия). Структурная формула препарата представлена на рис. 1 [7].

Иммобилизацию гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите исследовали при температуре 298 К в статических

условиях методом переменных концентраций антибиотика в интервале 0.05-4.00 ммоль/дм³ при pH=4.5, при котором доксициклин находился в растворе преимущественно в виде катиона [10]. Воздушно-сухие навески алюмосиликата массой 0.10 г±0.0002 г заливали в колбы на 200.0 см³ водными растворами доксициклина различной концентрации. Содержимое колб перемешивали и оставляли на время, необходимое для достижения равновесия, которое было установлено из предварительного кинетического эксперимента.

После достижения равновесия в системе раствор доксициклина отделяли от частиц сорбента фильтрованием. В фильтрате определяли содержание внекаркасных катионов и препарата в равновесном растворе. Содержание антибиотика выявляли спектрофотометрическим методом, используя спектрофотометр Shimadzu UV-1800, при аналитической длине волны $\lambda=275$ нм ($\epsilon_{275}=8820$ дм³/(моль·см), $S_r=0.003$). Концентрацию ионов Na^+ и K^+ в равновесном растворе определяли методом пламенной фотометрии (ошибка 2%), ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} – методом комплексонометрии (ошибка 0.4%). Количество сорбированного антибиотика устанавливали по разности концентраций раствора до и после контакта с сорбентом. Результаты эксперимента подвергались обработке методом математической статистики при доверительной вероятности 0.95.

Регистрацию ИК спектров сорбента до и после контакта с водным раствором гидрохлорида доксициклина проводили

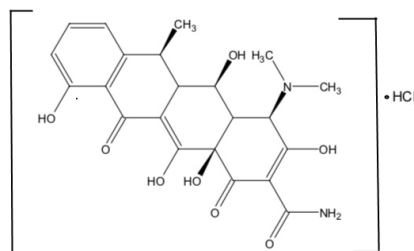


Рис. 1 Химическая формула гидрохлорида доксициклина
Fig. 1 Chemical formula of doxycycline hydrochloride

при $T=298$ К, используя спектрометр Bruker Equinox 55 с Фурье-преобразованием в режиме диффузионного отражения в интервале частот $400-4000$ см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Ошибка метода равна 3%. Для интерпретации полученных ИК спектров использовали литературу [11,12].

Обсуждение результатов

Иммобилизация на алюмосиликатах биологически активных веществ (в частности, антибиотиков) является сложным процессом, включающим в себя как возможность ионного обмена внекаркасных катионов с катионами антибиотика, так и появление дополнительных полимолекулярных взаимодействий в системе.

Межфазное распределение гидрохлорида доксициклина в системе клиноптилолит – водный раствор антибиотика приведено на рис. 2. По номенклатуре ИЮПАК изотерму можно отнести к IV типу, S-форма по классификации Джэйлса [13] свидетельствует о возможном полислоном закреплении доксициклина на клиноптилолите.

Выявлен линейный вид изотермы сорбции препарата из раствора с концентрацией менее 1.0 ммоль/дм^3 . С ростом концентрации антибиотика на изотерме появляется незначительное плато, что

предполагает возможность монослойного закрепления катионов доксициклина на клиноптилолите в результате их электростатического взаимодействия с алюмоокислородным каркасом сорбента, заряженным отрицательно [14].

Формирование мономолекулярного слоя сопровождается выделением из сорбента в равновесный раствор эквивалентного количества внекаркасных подвижных катионов. Малое количество ионообменного сорбированного антибиотика, равное 0.05 ммоль/г , может быть связано с недоступностью большинства заряженных центров клиноптилолита для катионов доксициклина.

Иммобилизация доксициклина на клиноптилолите проявляется в появлении на ИК-спектре сорбента дополнительных полос поглощения и смещением максимумов основных полос поглощения. Механизм эквивалентного обмена катионов доксициклина на активных центрах сорбента характеризуется смещением частот валентных колебаний, соответствующих Si–O–(Al) группам клиноптилолита ($1106 \rightarrow 1062$ и $1022 \rightarrow 1010$ см^{-1}), валентным и деформационным колебаниям NH_3^+ -групп антибиотика ($2823 \rightarrow 2800$ см^{-1} и $1545 \rightarrow 1520$ см^{-1} соответственно) в низкочастотную область спектра по сравнению со спектром исходного сорбента.

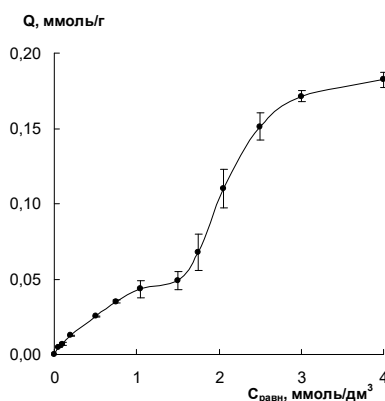


Рис.2 Изотерма сорбции водного раствора гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите при 298 К

Fig. 2 Sorption isotherm of an aqueous solution of doxycycline hydrochloride on clinoptilolite at 298 K

Таблица 1. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона
 Table 1. Values of sorption parameters calculated using the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson equations

Модель Ленгмюра				
Гидрохлорид доксициклина	K_L , $\text{дм}^3/\text{моль}$	\bar{Q}_∞ , $\text{ммоль}/\text{г}$	R^2	
	1.07	0.08	0.99	
Модель Фрейндлиха				
Гидрохлорид доксициклина	K_F , $\text{дм}^{3/1/n}(\text{ммоль})^{1-1/n}/\text{г}$	n	R^2	
	1.42	1.25	0.97	
Модель Редлиха-Петерсона				
Гидрохлорид доксициклина	K_R , $\text{л}/\text{г}$	a_R , $\text{дм}^{3\beta}/\text{ммоль}^\beta$	β	R^2
	1.11	1.12	0.85	0.95

где Q_∞ – предельное количество сорбированного антибиотика (емкость монослоя), ммоль/г; K_L – константа сорбционного равновесия, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$; n – константа изотермы Фрейндлиха; K_F – константа изотермы Фрейндлиха (сорбционная емкость) $(\text{дм}^3)^{1/n}(\text{ммоль})^{1-1/n}/\text{г}$; a_R и K_R – константы изотермы Редлиха – Петерсона, $(\text{дм}^3)^\beta/\text{ммоль}^\beta$ и $\text{дм}^3/\text{г}$ соответственно; β – константа, значение которой должно лежать в интервале $0 < \beta < 1$.

where Q_∞ is limiting amount of sorbed antibiotic (monolayer capacity), mmol/g; K_L is sorption equilibrium constant, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$; n is Freundlich isotherm constant; K_F is Freundlich isotherm constant (sorption capacity) $(\text{дм}^3)^{1/n}(\text{ммоль})^{1-1/n}/\text{г}$; a_R and K_R are Redlich-Peterson isotherm constants, $(\text{дм}^3)^\beta/\text{ммоль}^\beta$ and $\text{дм}^3/\text{г}$, respectively; β is constant with the value in the range $0 < \beta < 1$.

Рост концентрации раствора антибиотика выше $1.5 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ приводит к резкому увеличению сорбционной емкости сорбента по доксициклину (без изменения ионообменной составляющей процесса сорбции), максимальная величина которой равна $0.18 \text{ ммоль}/\text{г}$. Закрепление на отрицательных центрах каркаса клиноптилолита катионов доксициклина делает их новыми центрами сорбции для следующих слоев антибиотика. Полислойная сорбция доксициклина возможна в результате формирования его ассоциатов за счет водородных связей [13].

Закрепление антибиотика на клиноптилолите в виде ассоциатов отражается на ИК спектре в батохромном сдвиге полос поглощений, отвечающих валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ пиранозного цикла ($1063 \rightarrow 1040 \text{ см}^{-1}$), и валентным колебаниям OH -группы фенольной группировки ($3250 \rightarrow 3220 \text{ см}^{-1}$), участвующих в образовании водородных связей.

Количественные характеристики сорбции препарата на клиноптилолите в интервале концентраций монослойного закрепления антибиотика определяли, используя модели Ленгмюра, Фрейндлиха и

Редлиха-Петерсона [15-17]. Значения констант, входящих в уравнения моделей сорбции, рассчитывали по линеаризованным уравнениям данных моделей, также были определены коэффициенты корреляции (табл.1).

Выявлено, что сорбция доксициклина по эквивалентному обмену с внекаркасными катионами описывается уравнением Ленгмюра с максимальной вероятностью, это подтверждается полученными значениями коэффициентов корреляции (R^2). Близкое к единице значение параметра β в уравнении Редлиха-Петерсона подтверждает сорбцию антибиотика из разбавленных растворов по механизму Ленгмюра, учитывая равноценность активных центров и однородность поверхности клиноптилолита.

Рассчитан равновесный коэффициент распределения (D), отвечающий за селективность сорбента к гидрохлориду доксициклина во всей области исследуемых концентраций раствора (рис.3):

$$D = \frac{Q \cdot W}{C_p}$$

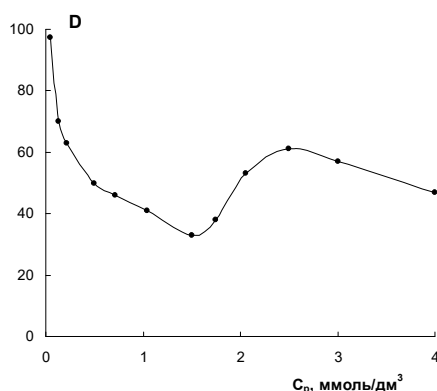


Рис. 3 Зависимость коэффициента распределения гидрохлорида доксициклина от его равновесной концентрации

Fig. 3 Dependence of the distribution coefficient of doxycycline hydrochloride on its equilibrium concentration

где Q – количество антибиотика, закрепленного на сорбенте, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация препарата в растворе, ммоль/дм³, W – удельный объем сорбента, г/дм³.

На начальном участке кривой при формировании монослоя наблюдается резкое снижение коэффициента распределения. Рост необменной составляющей сорбции для антибиотика с увеличением концентрации раствора приводит к возрастанию D , затем наблюдается снижение его величины, что обусловлено проявлением стeric фактора [18].

Заключение

Установлены особенности иммобилизации гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите при температуре 298 К. Выявлено, что монослойное закрепление антибиотика на клиноптилолите протекает в результате эквивалентного обмена

Список литературы

1. Kevadiya B.D., Joshi G.V., Patel H.A., Ingole P.G., Mody H.M., Bajai H.C. Montmorillonite-alginate nanocomposites as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of vitamin B1 and vitamin B6 // *Journal of Biomaterials Applications*. 2010. Vol. 25. no. 2. P. 161-177. <https://doi.org/10.1177/0885328209344003>

с внекаркасными катионами сорбента, а полимолекулярный характер сорбции связан с образованием ассоциатов гидрохлорида препарата за счет водородных связей. Выявлено, что сорбция антибиотика из разбавленных растворов с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра. Рассчитаны величины сорбционных параметров с использованием линеаризованных уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и равновесный коэффициент распределения.

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.

2. Farias T., Ruiz-Salvador A.R., Velazco L., Menorval L.D., Rivera A. Preparation of natural zeolitic supports for potential biomedical applications // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 118. P. 322-328. <https://doi.org/10.1016/J.matchemphys.2009.07.054>

3. Чернова Р.К., Вениг С.Б., Наумова Г.Н. Сорбция тетрациклина и продуктов его деструкции глауконитом // *Научный альманах*. 2015. №7 (9). С. 930-934.



4. Власова Н.Н. Взаимодействие высокодисперсного кремнезема с некоторыми лекарственными веществами // *Поверхность*. 2016. Вып.8 (23). С.236-247.
 5. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов / под ред. З.В. Белоусова. Новосибирск: Изд-во ун-та геологии и геофизики, 1990. 70 с.
 6. Zhuchkov A.N., Berlyand A.S., Alikhanyan A.S., Plesskaya N.A. Sorption properties of the new natural enterosorbent klimont // *Pharm. chemistry journal*. 2011. Vol. 45. no. 2. P.110-113. <https://doi.org/10.1007/s11094-011-0571-5>
 7. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. М. Наука. 2004. 528 с.
 8. Навашин С.М., Фомина И.П. Справочник по антибиотикам. М. Медицина, 1974. 416 с.
 9. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Васильева С.Ю., Селеменев В.Ф., Артамонова М.Н. // «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», материалы X Всероссийской научной конференции с международным участием. 12-17 сент. 2016 г. Барнаул. С. 106.
 10. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М. Химия. 1976. 208 с.
 11. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М. Мир. 1965. 216 с.
 12. Бёккер Ю. Спектроскопия. М. Техносфера. 2009. 528 с.
 13. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Applied Chemistry*. 1982. Vol. 57. no. 11. P. 2201-2218. <https://doi.org/10.1351/PAC19825411221>
 14. Котова Д.Л., Фам Тхи Гам, Крысанова Т.А., Васильева С.Ю., Тимченко Ю.А., Бекетов Б.Н. Описание изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 4. С. 572-577.
 15. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids / I. Langmuir // *J. Am. Chem. Soc.* 1917. Vol. 39. no. 9. P. 1848-1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>
 16. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution // *J. Phys. Chem.* 1906. Vol. 57. P. 385-447.
 17. Redlich O.A., Peterson D.L. Useful Adsorption Isotherm // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63. no. 6. P. 1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
 18. Пюльман Б. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. М. Мир. 1981. 580 с.
- ### References
1. Kevadiya B.D., Joshi G.V., Patel H.A., Ingole P.G., Mody H.M., Bajai H.C. Montmorillonite–alginate nanocomposites as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of vitamin B1 and vitamin B6. *Journal of Biomaterials Applications*. 2010; 25(2): 161-177. <https://doi.org/10.1177/0885328209344003> (In Russ.).
 2. Farias T., Ruiz-Salvador A.R., Velazco L., Menorval L.D., Rivera A. Preparation of natural zeolitic supports for potential biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2009; 118: 322-328. <https://doi.org/10.1016/J.matchemphys.2009.07.054>
 3. Chernova R.K., Venig S.B., Naumova G.N. Sorption of tetracycline and its degradation products by glauconite. *Scientific Almanac*. 2015; (9): 930-934. (In Russ.).
 4. Vlasova N.N. Interaction of highly dispersed silica with some medicinal substances. *Surface*. 2016; 8(23): 236-247. (In Russ.).
 5. Physico-chemical and medico-biological properties of natural zeolites / ed. by Z.V. Belousov. Novosibirsk: Publishing House of the University of Geology and Geophysics. 1990. 70 p. (In Russ.).
 6. Zhuchkov A.N., Berlyand A.S., Alikhanyan A.S., Plesskaya N.A. Sorption



properties of the new natural enterosorbent klimont. *Pharm. Chemistry journal*. 2011; 45(2): 110-113. <https://doi.org/10.1007/s11094-011-0571-5>

7. Egorov N.S. Fundamentals of the doctrine of antibiotics. M. Nauka. 2004. 528 p. (In Russ.).

8. Nawashin S.M., Fomina I.P. Antibiotic locator. M. Medicine. 1974. 416 p. (In Russ.).

9. Kotova D.L., Krysanova T.A., Vasilyeva S.Yu., Selemenev V.F., Artamonova M.N. "Analytics of Siberia and the Far East", materials of the X All-Russian Scientific Conference with international participation. September 12-17. 2016. Barnaul. 106 p. (In Russ.).

10. Polyansky N.G., Gorbunov V.G., Polyanskaya N.L. Methods of ionite research. M. Chemistry. 1976. 208 p. (In Russ.).

11. Nakanishi K. Infrared spectroscopy and the structure of organic compounds. M. Mir. 1965. 216 p. (In Russ.).

12. Becker Yu. Spectroscopy. M. Technosphere. 2009. 528 p. (In Russ.).

13. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*. 1982; 57(11): 2201-2218. <https://doi.org/10.1351/PAC19825411221>

14. Kotova D.L., Pham Thi Gam, Krysanova T.A., Vasileva S.Yu., Timchenko Yu.A., Beketov B.N. Description of the isotherm of sorption of pyridoxine hydrochloride on clinoptilolite tuff. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2014; 14(4): 572-577. (In Russ.).

15. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids / I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* 1917; 39(9): 1848-1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>

16. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *J. Phys. Chem.* 1906; 57: 385-447.

17. Redlich O.A., Peterson D.L. Useful Adsorption Isotherm. *J. Phys. Chem.* 1959; 63(6): 1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>

18. Pyulman B. Intermolecular interactions: from diatomic molecules to biopolymers. M. Mir. 1981. 580 p. (In Russ.).

Информации об авторах / Information about the authors

Т.А. Крысанова – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Н.В. Мироненко – ассистент кафедры аналитической химии, к.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

В.А. Кирилова – студент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

В.А. Крысанов – доцент кафедры физической химии, к.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

T.A. Krysanova – Ph.D. (chemistry), department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: takrys@yandex.ru

N.V. Mironenko – Ph.D. (chemistry), department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

V.A. Kirilova – student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

V.A. Krysanov – Ph.D. (chemistry), department of physical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: krysanov@chem.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 15.03.2022; одобрена после рецензирования 15.04.2022; принята к публикации 29.04.2022.

The article was submitted 15.03.2021; approved after reviewing 15.04.2022; accepted for publication 29.04.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:543.421;422:615.322

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9222

Кинетика сорбции ионов никеля на почвах Удмуртии

Марина Анатольевна Шумилова[✉], **Вадим Генрихович Петров**

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

[✉]shumilovama@udman.ru

Аннотация. Благодаря компонентам поглощающего комплекса почва является мощным природным сорбентом тяжелых металлов в поверхностном слое, снижая, таким образом, негативное воздействие поллютантов. Накопление в почве ионов никеля, способных при изменяющихся внешних условиях вновь переходить в растворенное состояние, диктует необходимость изучения кинетики сорбционного процесса между ионами металла и почвой. Лабораторный эксперимент по изучению кинетики сорбции ионов никеля проводили в статических условиях контакта раствора соли с верхним гумусовым горизонтом (A_0) дерново-подзолистой, дерново-карбонатной и серой лесной почв, наиболее распространенных в Удмуртской республике. Представлены результаты определения параметров кинетики ионов никеля из водных растворов сульфата никеля почвой. В эксперименте использовалась серия почвенных суспензий, в которых через фиксированные промежутки времени (0.5-600 час) определяли остаточную концентрацию ионов металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

Определено, что процесс сорбции протекает достаточно быстро, более 90% ионов никеля поглощается в первые два часа всеми типами исследуемых почв; равновесие в системе «почва – никель» достигается практически за 24 часа. С помощью экспериментальных кинетических кривых найдено, что величина адсорбции в момент равновесия у дерново-подзолистой почвы по отношению к ионам никеля равна $0.00697 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, у дерново-карбонатной $-0.00645 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ и у серой лесной $-0.00635 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Применение уравнений диффузионной кинетики к экспериментальным кинетическим кривым показало, что кинетика исследуемого сорбционного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики, при этом внешнедиффузионные ограничения проявляются в большей степени у дерново-подзолистой и дерново-карбонатной почв. Сопоставление результатов использования моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков при изучении механизмов сорбции ионов никеля почвами Удмуртии показывает, что в изученных условиях уравнение псевдо-второго порядка лучше описывает экспериментальные данные у всех исследуемых типов почв, свидетельствуя о контроле процесса сорбции металла почвой химической реакцией. Максимальная константа скорости зафиксирована у дерново-карбонатной почвы ($2.97 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$), минимальные значения константы скорости у дерново-подзолистой почвы ($0.68 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$).

Ключевые слова: никель, почва, сорбция, кинетика сорбции, диффузия, модель реакции псевдо-первого и псевдо-второго порядка

Для цитирования: Шумилова М.А., Петров В.Г. Кинетика сорбции ионов никеля на почвах Удмуртии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 2. С. 173-182. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9222>

Original article

Kinetics of Nickel Ion Sorption on Soils of Udmurtia

Marina A. Shumilova[✉], **Vadim G. Petrov**

Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russian Federation

[✉]shumilovama@udman.ru

Abstract. Due to the components of the absorbing complex, soil is a powerful natural sorbent of heavy metals in the surface layer, thus reducing the negative impact of pollutants. The accumulation of nickel ions in soil,

which are capable of re-dissolving under changing environmental conditions, determines the need to study the kinetics of the sorption process between metal ions and soil.

A laboratory experiment for the study of the sorption kinetics of nickel ions was carried out under static conditions of contact of a salt solution with the upper humus horizon (A_0) of sod-podzolic soil, sod-carbonate and grey forest soils, the most common in the Udmurt Republic. The results of determining the parameters of the kinetics of nickel ions from aqueous solutions of nickel sulphate in soil are presented. A series of soil suspensions was used in the experiment, in which the residual concentration of metal ions was determined at fixed intervals (0.5-600 h) by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization.

It was determined that the sorption process proceeds quite quickly, more than 90% of nickel ions are absorbed in the first two hours by all types of studied soils; equilibrium in the "soil-nickel" system is achieved in almost 24 hours. Using experimental kinetic curves, it was found that the value of adsorption at the moment of equilibrium in sod-podzolic soil with respect to nickel ions was equal to $0.00697 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, in sod-carbonate— $0.00645 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ and for the grey forest— $0.00635 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. The application of the equations of diffusion kinetics to the experimental kinetic curves showed that the kinetics of the studied sorption process is a combination of external and internal diffusion kinetics, while external diffusion limitations are manifested to a greater extent in sod-podzolic and sod-carbonate soils. A comparison of the results of using pseudo-first and pseudo-second order models in studying the mechanisms of nickel ion sorption by soils of Udmurtia shows that under the studied conditions, the pseudo-second order equation better described the experimental data for all studied soil types, indicating that the process of metal sorption by soil is controlled by a chemical reaction. The maximum rate constant was recorded for sod-carbonate soil ($2.97\cdot 10^{-6} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), the minimum values of the rate constant—for sod-podzolic soil ($0.68\cdot 10^{-6} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Keywords: nickel, soil, sorption, sorption kinetics, diffusion, pseudo-first and pseudo-second order reaction model

For citation: Shumilova M.A., Petrov V.G. Kinetics of Nickel Ion Sorption on Soils of Udmurtia. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 173-182. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9222>

Введение

Развитие промышленности обуславливает поступление в природные среды все большего количества загрязняющих веществ, большая часть из них принадлежит тяжелым металлам (ТМ), в частности, ионам никеля, занимающим лидирующие позиции по объему загрязненных территорий [1]. За счет компонентов почвенного поглощающего комплекса (ППК) почва является мощным природным сорбентом ТМ в поверхностном слое, снижая, таким образом, негативное воздействие поллютантов [2-5]. Накопление в природных объектах, в частности в почве, ионов никеля, способных при изменяющихся внешних условиях вновь переходить в растворенное состояние, диктует необходимость изучения кинетики сорбционного процесса между ионами металла и почвой. Знание сорбционных особенностей почвы позволит успешно осуществлять экологический мониторинг, рекультивацию загрязненных ТМ территорий, внесение веществ-

инактиваторов для более прочной фиксации ионов ТМ в почве [6].

Имеются единичные работы по изучению сорбционных свойств почв Удмуртии по отношению к ионам никеля [7,8], но в литературных источниках отсутствуют данные по исследованию кинетики адсорбции ионов никеля наиболее распространенными типами почв, сформированными на территории республики. Учитывая слабую изученность данного вопроса, целью представленной работы является исследование кинетических закономерностей сорбции ионов никеля почвами Удмуртской республики.

Экспериментальная часть

Лабораторный эксперимент по изучению кинетики сорбции ионов никеля проводили в статических условиях взаимодействия раствора соли с верхним гумусовым горизонтом (A_0) дерново-подзолистой, дерново-карбонатной и серой лесной почв, наиболее широко представленных в Удмуртской республике [9].

Таблица 1. Основные агрохимические показатели почвенных образцов
 Table 1. Main agrochemical indicators of the soil samples

№ п/п	Тип почвы	Гумус, %	Содержание металла, мг·кг ⁻¹			pH	
			Mn	Fe	Al	H ₂ O	KCl
1	Дерново-сильнопodzо- листная слабосмытая	1.58	2.89	149.27	4620.40	6.23	5.22
2	Дерново-карбонатная выщелоченная сла- босмытая	3.28	2.10	150.56	6753.20	6.63	5.57
3	Серая лесная оподзо- ленная	4.74	2.22	131.98	4175.80	6.41	5.37

Поскольку процесс поглощения ионов никеля обусловлен свойствами почвы; поэтому в табл. 1 представлены основные агрохимические характеристики исследуемых почв, определенные стандартными методами [10]. Все почвы обладают тяжело-суглинистым гранулометрическим составом.

Кинетику сорбции ионов никеля почвами из водного раствора NiSO₄ изучали методом ограниченного объема при температуре 293±1К [11]. Для минимизации воздействия реакций ионного обмена на процесс поглощения исследования проводили с применением 0.01М CaCl₂ в качестве фонового раствора. В конические колбы помещали 18 г почвы и 0.18 дм³ раствора сульфата никеля с концентрацией 6·10⁻⁴ моль·дм⁻³, при этом размер почвенных частиц не превышал 0.1 мм. Колбы с суспензиями перемешивали два часа на ротаторе. Время контакта раствора

с почвой варьировалось от 0.5 до 600 час, после чего образцы центрифугировали. Исходную и остаточную концентрации ионов никеля в фильтрате определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на спектрофотометре «Shimadzu AA-7000» по стандартной методике М-02-902-125-2005 [12]. Представленные данные являются средними величинами измерений, выполненных в трех повторностях, с величиной относительного стандартного отклонения не более 6.0%.

Количество поглощенных почвой ионов никеля в момент времени *t* рассчитывали по формуле [13]:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где *A_t* – величина адсорбции в момент времени *t*, моль·кг⁻¹; *C₀* – начальная концентрации ионов никеля в растворе, М; *C_t* – концентрация иона никеля в растворе в

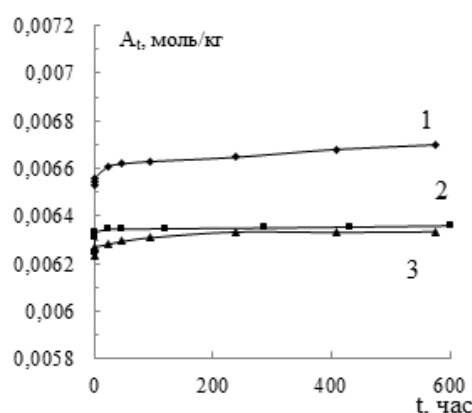


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов никеля почвой: 1 – дерново – подзолистой ; 2 – дерново – карбонатной; 3 – серой лесной

Fig. 1. Kinetic curves of sorption of nickel ions by soil: 1 – sod-podzolic; 2 – sod-carbonate; 3 – grey forest soil

Таблица 2. Диффузионные параметры сорбции ионов никеля на почвах Удмуртии
Table 2. Diffusion parameters of nickel ion sorption on the soils of Udmurtia

Тип почвы	$k_d \cdot 10^6$, моль·кг ⁻¹ ·час ^{-0.5}	A	R
Дерново-сильнопodzolistая слабосмытая	4.70	0.00658	0.99
Дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая	0.70	0.00634	0.98
Серая лесная опodzolenная	4.90	0.00626	0.99

момент времени t , М; V – объем раствора, дм³; m – масса почвы, кг.

Степень поглощения ионов металла (α , %) почвой определяли по формуле [13]:

$$\alpha = \frac{(c_0 - c_t) \cdot 100}{c_0} \%, \quad (2)$$

Все кинетические параметры рассчитаны методом наименьших квадратов [14].

Обсуждение результатов

При исследовании кинетики сорбции важно определить время наступления равновесия, когда сорбат насытил сорбент и его концентрация в жидкой фазе остается постоянной. Время достижения равновесия устанавливают экспериментально, отбирая пробы надосадочной жидкости через определенные промежутки времени [13].

Полученные экспериментальным путем кинетические кривые позволяют определить время установления равновесного распределения ионов никеля в гетерогенной системе. На рис. 1 представлены кривые сорбции ионов никеля разными типами исследуемых почв, которые показывают, что скорость сорбции на начальном этапе максимальна на всех трех типах почвы, при приближении к состоянию равновесия она уменьшается. В течение первых 30 мин поглощается ~97% от внесенной соли на дерново-карбонатной и серой лесной почвах и ~93% на дерново-подзолистой почве.

Данная закономерность характерна для адсорбции большинства ТМ [15,16], что обусловлено наличием множества разнообразных вакантных сорбционных центров ППК различной природы, активности и доступности на поверхности

твердой фазы в начальный момент взаимодействия почвы с раствором. При увеличении времени контакта фаз происходит постепенное насыщение сорбционных центров за счет связывания ионов металла из раствора, что влечет за собой уменьшение их количества [17]. Как следует из данных эксперимента (рис. 1, табл. 2), равновесие в системе «почва – ион никеля» наступает в среднем в течение 24 час для всех исследуемых нами типов почв, степень поглощения загрязняющего вещества достигает около 97-98% у дерново-карбонатной и серой лесной почв и 94% у дерново-подзолистой почвы.

Как известно [18], до наступления состояния равновесия на пористом сорбенте процесс сорбции включает четыре основных стадии: транспортировку адсорбтива, внешнюю диффузию пленки, внутренний (пористый) перенос, собственно адсорбция. На начальном этапе за счет диффузии либо турбулентного перемешивания адсорбтив движется в гидродинамическом пограничном слое адсорбента, от толщины которого зависит скорость переноса. Через него вследствие молекулярной диффузии адсорбтив попадает уже на поверхность самого адсорбента, по порам которого он перемещается к адсорбционным центрам благодаря молекулярной диффузии в поровом растворе (диффузия поры) либо диффузии по поверхности адсорбента (поверхностная диффузия). На заключительной стадии процесса адсорбтив становится адсорбатом, прикрепляясь к поверхности адсорбента с достаточно высокой

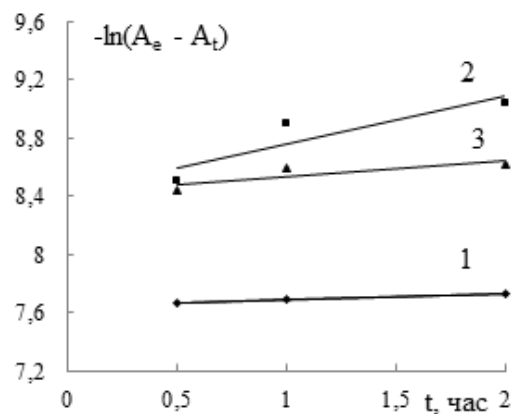


Рис. 2. Кинетические кривые внешне-диффузионных процессов ионов никеля в почве: 1 – дерново – подзолистой; 2 – дерново – карбонатной; 3 – серой лесной
 Fig. 2. Kinetic curves of external diffusion processes of nickel ions in soil: 1 – sod-podzolic; 2 – sod-carbonate; 3 – grey forest soil

скоростью, из чего следует, что скорость массопереноса зависит от одного из предыдущих этапов.

Изучая кинетику сорбции, устанавливают какая стадия – диффузионная или химическая является лимитирующей стадией процесса. Диффузионная кинетика подразделяется на внешнедиффузионную и внутридиффузионную: первая определяется временем переноса ионов из раствора к сорбенту, вторая характеризуется временем переноса ионов сорбтива внутри самого сорбента. Химическая кинетика зависит от времени химического взаимодействия ионов сорбтива с сорбентом, не учитывая время диффузии [6].

Экспериментальные кинетические кривые были обработаны посредством уравнений диффузионной кинетики для определения механизма процесса сорбции. Внешнедиффузионные процессы характеризуются прямолинейной зависимостью, представленной в координатах $-\ln(A_e - A_t) - t$ [19], где A_e – величина сорбции в равновесном состоянии, моль·кг⁻¹; A_t – величина сорбции в момент времени t , моль·кг⁻¹. Кривые сорбции ионов никеля для дерново-подзолистой и дерново-карбонатной почв в течение всего времени описываются прямыми линиями, в то время как для серой лесной почвы линейность наблюдается только на

начальном этапе (рис. 2). Следовательно, диффузия ионов металла через раствор к поверхности сорбента, контролирующая общую скорость процесса, в большей степени проявляется в случае дерново-подзолистой и дерново-карбонатной почв.

Вклад внутренней диффузии в процесс сорбции оценивают посредством эмпирического уравнения [20]:

$$A_t = k_d \cdot t^{1/2}, \quad (3)$$

где A_t – величина сорбции, моль/кг, во время t , k_d – константа скорости внутренней диффузии, моль·кг⁻¹·час^{-0.5}; t – время сорбции, час.

Однако, в большинстве случаев [19] зависимость $A_t - t^{1/2}$ является мультилинейной, состоящей из 2 – 3 участков, описываемая уравнением

$$A_t = k_d \cdot t^{1/2} + A, \quad (4)$$

где A – характеризует толщину граничного слоя.

Из анализа экспериментальных данных следует, что во всех случаях процесс диффузии ионов никеля на изучаемых почвах удовлетворительно описывается уравнением (4), поэтому можно предположить, что кинетика процесса смешанная. Вычисленные методом наименьших квадратов константы внутренней диффузии представлены в табл. 2. Согласно полученным данным, константы скорости внутренней диффузии никеля в дерново-подзолистой и серой лесной почвах

имеют близкие значения, а в дерново-карбонатной почве – на порядок меньше. Толщина граничного слоя А максимальна у дерново-подзолистой почвы, минимальна – у серой лесной почвы, дерново-карбонатная почва имеет среднее значение. Статистическая значимость коэффициента корреляции R зависимости величины сорбции ионов никеля от квадратного корня времени контакта для всех почв имеет высокие значения.

В случае химического взаимодействия ППК с ионами никеля вклад в кинетику может вносить стадия собственно химической реакции между сорбируемым ионом металла и функциональными группами сорбента, поэтому для определения вклада химической стадии были использованы модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка [19]. Линейные формы этих моделей представлены уравнениями (5) и (6) соответственно:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t, \quad (5)$$

$$t/A_t = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (6)$$

где A_e и A_t – количество сорбированного иона никеля на единицу массы почвы в состоянии равновесия и в момент времени t; k_1 – константа скорости сорбции в модели псевдо-первого порядка; k_2 – константа скорости сорбции в модели псевдо-второго порядка.

Уравнение псевдо-первого порядка (5) идентично уравнению плёночной диффузии: оно контролирует в самом начале скорость адсорбции в эксперимен-

тах с перемешиванием, при этом скорость процесса зависит как от размера частиц сорбента, так и от толщины пленки. Если ограничения идут от химической реакции, в этом случае скорость сорбции зависит только от концентрации ионов и температуры, следовательно, у модели псевдо-первого порядка диффузия предшествует сорбции.

Согласно уравнению (5) зависимость $\ln(A_e - A_t) - t$ является прямой линией, позволяющей определить параметры k_1 и A_e , представленные в табл. 3. Несмотря на достаточно высокие коэффициенты корреляции R для дерново-подзолистой и серой лесной почв значения A_e , полученные экспериментальным путем и по уравнению (5), не совпадают. В исследуемых условиях не получается описать кинетику сорбции ионов никеля дерново-карбонатной почвой из-за низкой величины аппроксимации.

Параметры уравнения псевдо-второго порядка k_2 и A_e , представленные в табл.3, были определены из зависимости $t/A_t - t$ методом наименьших квадратов. Сравнение параметров моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков при определении механизмов сорбции ионов никеля почвами Удмуртии (табл. 3) показывает, что в изученных условиях уравнение псевдо-второго порядка описывает экспериментальные данные с высокими значениями коэффициента корреляции R для всех исследуемых типов почв. Кроме

Таблица 3. Кинетические параметры процесса сорбции ионов никеля на почвах УР
 Table 3 Kinetic parameters of nickel ion sorption on the soils of Udmurt Republic

A_e , экспер моль·кг ⁻¹	Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок		
	$k_1 \cdot 10^{-3}$ моль·кг ⁻¹ ·час ⁻¹	A_e моль·кг ⁻¹	R	$k_2 \cdot 10^{-6}$, кг·моль ⁻¹ ·час ⁻¹	A_e , моль·кг ⁻¹	R
Дерново-сильноподзолистая слабосмытая						
0.00697	0.67	0.00425	0.907	0.68	0.00669	0.99
Дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая						
0.00645	0.69	0.00128	0.221	2.97	0.00636	0.99
Серая лесная оподзоленная						
0.00635	3.33	0.00070	0.897	1.74	0.00634	0.99



того, рассчитанные по уравнению (6) величины сорбированного иона никеля на единицу массы почвы в состоянии равновесия A_e дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными значениями. Вычисленные величины константы скорости в модели псевдо-второго порядка весьма незначительны, что свидетельствует о контроле процесса сорбции иона металла почвой химической реакцией. Максимальная константа скорости зафиксирована у дерново-карбонатной почвы, что обусловлено высоким средством ионов никеля ко всем реакционным центрам ППК [8]. Минимальные значения константы скорости дерново-подзолистой почвы можно объяснить минимальным количеством гумуса (табл. 1) по сравнению с другими почвами и существенным количеством полуторных оксидов, приводящих к преобладанию специфического механизма сорбции, что соответственно отражается на скорости процесса [8]. Средняя величина константы сорбции серой лесной почвы объясняется, по нашему мнению, превалированием ионообменного механизма сорбции ионов никеля [8], обусловленного высоким содержанием гумуса (табл. 1).

Таким образом, лимитирующей стадией процесса является химическая реакция ионного обмена. Исходя из [21,22], можно предположить, что реакция между ионами никеля и функциональными группами сорбента относится к реакции второго порядка, и они взаимодействуют в соотношении 1: 1.

Список литературы

1. Аристархов А.Н., Харитонов А.Ф. Состояние и методология прогноза загрязнения почв тяжелыми металлами // *Плодородие*. 2002. № 3. С. 22-24.
2. Леднёв А.В., Ложкин А.В., Поздеев Г.А. Ремедиация агродерново-подзолистой почвы, загрязненной никелем // *Российская сельскохозяйственная наука*. 2019. № 6. С. 31-35. <https://doi.org/10.31857/S2500-26272019631-35>.

Заключение

Установлено, что в процессе сорбции ионов никеля почвами Удмуртии более 90% внесенного количества металла поглощается в течение двух часов. Время достижения сорбционного равновесия в системе «ион никеля – почва» составляет порядка 24 часов. Значение максимальной сорбционной емкости составляет $0.00697 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ у дерново-подзолистой почвы, $0.00645 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ у дерново-карбонатной и $0.00635 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ у серой лесной почвы.

Показано, что механизм поглощения ионов никеля ППК достаточно сложен. В результирующую скорость сорбции вносят вклад как диффузионные процессы, так и стадия химического взаимодействия между сорбтивом и функциональными группами почвы. Кинетика данного процесса является комбинацией внешней и внутренней диффузионной кинетики и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка.

Полученные результаты необходимо учитывать при осуществлении экологического мониторинга и рекультивации загрязненных земель.

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.

3. Ramachandran V., D'Souza S.F. Adsorption of nickel by Indian soils // *J. of Soil Sci. and Plant Nutrition*. 2013. Vol. 13. No. 1. P. 165-173. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162013005000015>
4. Moreira C.S., Casagrande J.C., Alleoni L.R.F., D'Camargo O.A., Berton R.S. Nickel adsorption in two Oxisols and an Alfisol as affected by pH, nature of the electrolyte, and ionic strength of soil solution // *J. of Soils and Sediments*. 2008. Vol. 8. P. 442-451.



5. Зыкина Н.Г., Кузнецов М.Ф. К вопросу о фоновом содержании некоторых микроэлементов (V, Ni, Ti, Sn, Sc, Sr, Y, Yb) в почвах Удмуртии // *Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о земле*. 2020. Т. 30. Вып. 1. С. 43-52. <https://doi.org/10.35634/2412-9518-2020-30-1-43-52>.
6. Жукова Л.А., Гуламова Н.В., Глебова И.В. Основные закономерности кинетики сорбции ионов циркония серыми лесными почвами Центрального черноземья // *Известия ТСХА*. 2008. Вып. 2. С. 25-31.
7. Карпова А.Ю., Шумилова М.А. сорбционная способность дерново-подзолистой почвы по отношению к ионам никеля // *Химическая физика и мезоскопия*. 2019. Т. 21. № 2. С. 262-266. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.2.28>.
8. Шумилова М.А., Петров В.Г. Исследование механизмов поглощения ионов никеля почвой Удмуртии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. №5. С. 594-601. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3052>.
9. Ковриго В.П. Почвы Удмуртской Республики: монография. Ижевск. РИО ИжГСХА. 2004. 490 с.
10. Кречетов П.П., Дианова Т.М. Химия почв. Аналитические методы исследования. М. МГУ. 2009. 148 с.
11. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М. Химия. 1980. 336 с.
12. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. М-02-902-125-2005. С-Пб. 2005. 28 с.
13. Сосорова С.Б., Цыремпилов Э.Г., Болонева Л.Н., Лаврентьева И.Н., Убугунов В.Л. Сорбция свинца аллювиальной почвой Западного Забайкалья (Республика Бурятия) // *Известия ТСХА*. 2019. Вып. 6. С. 5-22. <https://doi.org/10.34677/0021-342x-2019-6-5-22>.
14. Онлайн расчет линейной регрессии методом наименьших квадратов. Режим доступа: <https://www.chemastu.ru/science/lsq/> (дата обращения 29.04.2021).
15. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Кошкин Е.М., Кожина А.Д. Исследование процессов сорбции некоторых ионов тяжелых металлов на природных материалах // *Естественные науки. Химия*. 2016. Т. 57. № 4. С. 118-124.
16. Рогова О.Б., Водяницкий Ю.Н. Сорбция цинка и меди в почвах зоны воздействия Череповецкого металлургического комплекса // *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*. 2010. № 65. С. 65-74. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2010-65-65-74>
17. Панкин А.А., Линник В.Н., Молоток Е.В. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов почвой // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С: Фундаментальные науки*. 2006. № 10. С. 181-183.
18. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2004. 442 с.
19. Алосманов Р.М. Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*. 2011. Т. 52. № 2. С. 145-148.
20. Li N., Bai R. Copper adsorption on chitosan – cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms // *Separ. Purific. Technol.* 2005. Vol. 42. no. 3. P. 237-247.
21. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 1. С. 87-95.



22. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separ. Purif. Methods*. 2000. Vol. 29. P. 189-232.

References

1. Aristarkhov A.N., Kharitonova A.F. Sostoyaniye i metodologiya prognoza zagryazneniya pochv tyazhelymi metallami. *Fertility*. 2002; 3: 22-24. (In Russ.).

2. Lednev A.V., Lozhkin A.V., Pozdeev G.A. Remediatsiya agrodernovo-podzolistoy pochvy, zagryaznennoy nikelom. *Russian agricultural science*. 2019; 6: 31-35. <https://doi.org/10.31857/S2500-26272019631-35>. (In Russ.).

3. Ramachandran V., D'Souza S.F., Adsorption of nickel by Indian soils *J. of Soil Sci. and Plant Nutrition*. 2013; 13(1): 165-173. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162013005000015>.

4. Moreira. C.S., Casagrande. J.C., Aleoni. L.R.F., D'Camargo O.A., Berton R.S., Nickel adsorption in two Oxisols and an Alfisol as affected by pH, nature of the electrolyte, and ionic strength of soil solution. *J. of Soils and Sediments*. 2008; 8: 442-451.

5. Zykina N.G., Kuznetsov M.F. K voprosu o fonovom sodержanii nekotorykh mikroelementov (V, Ni, Ti, Sn, Sc, Sr, Y, Yb) v pochvakh Udmurtii. *Bulletin of the Udmurt University. Series Biology. Earth sciences*. 2020; 30(1): 43-52. <https://doi.org/10.35634/2412-9518-2020-30-1-43-52>. (In Russ.).

6. Zhukova L.A., Gulamova N.V., Glebova I.V. Osnovnyye zakonomernosti kinetiki sorbtsii ionov tsirkoniya serymi lesnymi pochvami Tsentral'nogo chernozem'ya. *Izvestiya TAA*. 2008; 2: 25-31. (In Russ.).

7. Karpova A.Yu., Shumilova M.A. Sorbtsionnaya sposobnost' derno-podzolistoy pochvy po otnosheniyu k ionam nikelya. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2019; 21(2): 262-266. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.2.2> 8. (In Russ.).

8. Shumilova M.A., Petrov V.G. Issledovaniye mekhanizmov pogloshcheniya

ionov nikelya pochvoy Udmurtii. *Sorbtsionnyye I khromatograficheskiye protsessy*. 2020; 20(5): 594-601. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2020.20/3052>. (In Russ.).

9. Kovrigo V.P. Pochvy Udmurtskoy Respubliki. Izhevsk. IzhSAA Publ. 2004. 490 p.

10. Krechetov P.P., Dianova T.M. Khimiya pochv. Analiticheskiye metody issledovaniya. M. MSU Publ. 2009. 148 p. (In Russ.).

11. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazuyushchiye iony (kompleksity). M. Khimiya Publ. 1980. 336 p. (In Russ.).

12. Quantitative chemical analysis technique. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and atmospheric precipitation by the atomic absorption method. M-02-902-125-2005. St. Petersburg. 2005. 28 p. (In Russ.).

13. Sosorova S.B., Tsyrempilov E.G., Boloneva L.N., Lavrentyeva I.N., Ubugunov V.L. Sorbtsiya svintsa allyuvial'noy pochvoy Zapadnogo Zabaykal'ya (Respublika Buryatiya). *Izvestiya TAA*. 2019; 6: 5-22. (In Russ.).

14. On-line calculation of linear regression by the least squares method. Available at: <https://www.chem-astu.ru/science/lsql/> (accessed 29 April 2021). (In Russ.).

15. Shakirova V.V., Sadomtseva O.S., Koshkin E.M., Kozhina A.D. Issledovaniye protsessov sorbtsii nekotorykh ionov tyazhelykh metallov na prirodnykh materialakh, *Natural Sciences. Chemistry*. 2016; 57(4): 118-124. (In Russ.).

16. Rogova O.B., Vodyanitsky Yu.N. Sorbtsiya tsinka i medi v pochvakh zony vozdeystviya Cherepovetskogo metallurgicheskogo kompleksa. *Bulletin of the Soil Institute named after V.V. Dokuchaev*. 2010; 65: 65-74. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2010-65-65-74>. (In Russ.).

17. Pankin A.A., Linnik V.N., Molotok E.V. Kinetika sorbtsii ionov tyazhelykh metallov pochvoy. *Bulletin of Polotsk State University. Series C: Basic Sciences*. 2006; 10: 181-183. (In Russ.).



18. Fenelonov V.B. Vvedeniye v fizi-cheskuyu khimiyu formirovaniya supramolekulyarnoy struktury adsorbentov i katalizatorov. Novosibirsk. SB RAS Publ. 2004. 442 p. (In Russ.).

19. Alosmanov R.M. Issledovaniye kinetiki sorbtсии ionov svintsа i tsinka fosforsoderzhashchim kationitom. *Vestn. Moscow University. Ser. 2: Chemistry*. 2011; 52(2): 145-148. (In Russ.).

20. Li N., Bai R., Copper adsorption on chitosan – cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separ. Purific. Technol.* 2005; 42(3): 237-247.

21. Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova E.M., Larina T.Yu. Kinetika sorbtсии ionov tyazhelykh metallov piridiletirovannym aminopropilpolisiloksanom. *Analytics and control*. 2011; 15(1): 87-95. (In Russ.).

22. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separ. Purif. Methods*. 2000; 29: 189-232.

Информации об авторах / Information about the authors

М.А. Шумилова – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории информационно-измерительных систем, доцент, Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

В.Д. Петров – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории информационно-измерительных систем, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

M.A. Shumilova – senior researcher at the laboratory of information and measurement systems, Ph.D (chemistry), associate professor, Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: shumilovama@udman.ru
V.G. Petrov – Leading Researcher at the laboratory of information and measurement systems, grand Ph.D (chemistry), Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 28.12.2021; одобрена после рецензирования 14.03.2022; принята к публикации 14.04.2022.

The article was submitted 28.12.2021; approved after reviewing 14.03.2022; accepted for publication 14.04.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9223

Роль адсорбционных характеристик песков в защите окружающей среды от загрязнения ионами никеля (II)

Ариадна Алексеевна Яковлева[✉], Чунг Тхуй Нгуен

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

[✉]ayakovistu@mail.ru

Аннотация. Проведено исследование механизмов поверхностных явлений в системе «песок – техногенный сток» для определения их роли в ситуации загрязнения прибрежных зон ионами никеля (II). В качестве объектов исследования использованы прибрежные пески из экономически значимых районов Вьетнама. Эксперименты проведены на основе имитационного моделирования с использованием искусственно созданных техногенных стоков. Полученные результаты свидетельствуют, что степень удерживания ионов никеля (II) из водного раствора на поверхности зависит от скорости фильтрования раствора через слой песка и снижается по мере ее увеличения.

Эффект удаления ионов никеля (II) из потока и осаждение их на минеральных частицах зависит от зернистости песка, степени его однородности и кристаллохимических особенностей. Гранулометрические и кристаллохимические характеристики, в свою очередь, зависят от географических особенностей места отбора пробы. Морской песок, отобранный на берегу залива Бакбо (Южно-Китайское море), в составе которого находится практически чистый кварц, менее всего сорбирует ионы никеля. На поверхности речных песков условия сорбции ионов никеля (II) более благоприятны, однако у каждого песка проявляются свои особенности.

Анализ кинетических закономерностей показывает, что для описания механизма поверхностного процесса подходит модель псевдо-первого порядка, найденные значения энергии активации сорбции подчеркивает значимость диффузионных стадий процесса. Механизм поверхностного процесса, вероятно, включает адсорбцию и ионообмен между функциональными группами на поверхности песка и ионами никеля, и сопровождается образованием комплексов и осадков на поверхности песка. Предложена возможная схема стадий поверхностного процесса.

Для всех песков характерны необратимые взаимодействия, на поверхности минеральных частиц после десорбции всегда остается некоторое количество ионов никеля (II). Количественные показатели десорбции свидетельствуют, что по своим природным качествам исследуемые пески способны играть важную роль в процессах загрязнения прибрежных зон ионами никеля (II).

Ключевые слова: сорбция, фильтрование, ионы никеля, прибрежные пески, загрязнение, окружающая среда, экологический барьер

Для цитирования: Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. Роль адсорбционных характеристик песков в защите окружающей среды от загрязнения ионами никеля (II) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 183-192. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9223>

Original article

The role of the adsorption characteristics of sands in environmental protection from contamination with nickel(II) ions

Ariadna A. Yakovleva[✉], Trung Thuy Nguyen

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

[✉]ayakovistu@mail.ru

Abstract. A study was performed of the mechanisms of surface phenomena in the "sand - technogenic runoff" system for the determination of their role in the pollution of coastal zones with nickel (II) ions. Coastal sands from economically significant areas of Vietnam were used as the objects of the study. The experiments were carried out based on simulation modelling using artificially created technogenic effluents.

The obtained results indicate that the degree of retention of nickel(II) ions from an aqueous solution on the surface depends on the rate of solution filtration through a layer of sand and decreases as it increases.

The effect of removing nickel(II) ions from the flow and depositing them on mineral particles depends on the grain size of the sand, its degree of homogeneity, and crystal chemical features. Granulometric and crystal-chemical characteristics, in turn, depend on the geographical features of the sampling site. Sea sand sampled on the coast of Bakbo Bay (South China Sea), which contains almost pure quartz is characterised by the lowest sorption of nickel ions. On the surface of river sands, the conditions for the sorption of nickel (II) ions are more favourable, but each sand has its own characteristics.

The analysis of the kinetic regularities shows that a pseudo-first-order model is suitable for describing the mechanism of the surface process, and the found values of the sorption activation energy emphasise the significance of the diffusion stages of the process. The mechanism of the surface process probably involves adsorption and ion exchange between functional groups on the sand surface and nickel ions, and is accompanied by the formation of complexes and deposits on the sand surface. A possible scheme for the stages of the surface process was proposed. All sands were characterized by irreversible interactions; a certain amount of nickel (II) ions always remained on the surface of mineral particles after desorption. Quantitative indicators of desorption indicate that, due to their natural qualities, the studied sands can play an important role in the processes of pollution of coastal zones with nickel(II) ions.

Keywords: sorption, filtration, nickel ions, coastal sands, pollution, environment, ecological barrier

For citation: Yakovleva A.A., Nguyen Ch.T. The role of the adsorption characteristics of sands in environmental protection from contamination with nickel(II) ions. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 183-192. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9223>

Введение

Процессы, происходящие в поверхностных слоях песчаных почв, имеют большое значение для природных систем, рек, озер, морей. Поэтому приобретают актуальность экологические аспекты сорбционных исследований таких природных объектов, как пески, которые привлекательны своими уникальными фильтрующими способностями. За счет различных механизмов удерживания поллютантов пески могут выступать в качестве естественных защитных барьеров. Изучение их свойств позволяет отыскивать новые подходы в решении вопросов разработки и совершенствования методов сохранности природных зон [1-7].

По ГОСТ России 17.4.1.02-83 выделено 2 класса тяжелых металлов и металлоидов по степени их опасности. Никель относится к классу умеренно опасных веществ, его присутствие в водной среде вызывает серьезную озабоченность из-за вредного воздействия на физиологию человека, водную флору и другие биологи-

ческие системы при превышении допустимых уровней. Согласно нормативу ГН 2.1.5.1315-03 ПДК никеля (II) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют 0.02 мг/дм³, по гигиеническому нормативу ГН 2.1.7.2041-06 величина ПДК никеля с учетом фона (показателя Кларка) в почве составляет 0.004 мг/г [8]. Во Вьетнаме предельный уровень загрязняющих веществ поверхностной воды для ионов никеля (II), установленный Министерством природных ресурсов и экологии, выше, чем в России, и составляет 0.1 мг/дм³ [9].

Целью работы является рассмотрение адсорбционных характеристик песков и их роли барьеров в защите окружающей среды от загрязнения ионами никеля.

Экспериментальная часть

Образцы песков для изучения адсорбционных характеристик были отобраны во Вьетнаме. Для упрощения они обозначены: песок А с берегов реки Хонга, песок Б – реки Тхубон; песок К – реки

Тхачхан и песок Г отобран на пляже залива Бакбо. Средний размер зерен песка и коэффициент однородности определены ситовым анализом [10]. Минеральная структура образцов песка охарактеризована рентгеновским дифрактометром на аппарате XRD-7000 Shimadzu (Япония). Для идентифицирования характера функциональных групп на поверхности песка проведен анализ ИК-Фурье спектров. Ранее образцы песка были использованы при изучении их способности к удерживанию ионов железа (III), поэтому некоторые их свойства (минералогические, фракционные и др.) представлены в работах [11, 12]. Пористость песков определена пикнометрически, удельную поверхность $S_{уд}$ рассчитывали по уравнению метода БЭТ после адсорбции метиленового голубого.

Для приготовления модельных растворов, имитирующих техногенные стоки, использовали препарат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ марки «ЧДА» ГОСТ 4038-79 фирмы «Черкасский завод химреактивов». Раствор $NiCl_2$ 12.75 мг/дм³ приготовлен растворением навески кристаллогидрата хлористого никеля в воде. Исследования адсорбции ионов никеля (II) из водных растворов на песках проводили в динамическом и статическом режимах.

В динамических условиях навеску песка массой 3.0 г всыпали в колонку диаметром 0.01 м через воронку для получения фильтрующего слоя достаточно равномерного и рыхлого сложения. Через слой песка пропускали 0.025 дм³ рабочего раствора никеля (II), фильтрат собирали в чистую колбу для аналитической оценки. Скорость потока контролировали с помощью специального блока зажима-регулятора. При десорбции проводили многократное промывание песка в колонке, всякий раз используя 0.025 дм³ дистиллированной воды и контролируя состав фильтрата после каждого промывания.

Статический режим был обеспечен постоянным перемешиванием конических

колб с суспензиями в специальном встряхивателе с водяной баней Shaker type- 357 (Польша). Перемешивание с постоянной скоростью 200±50 об/мин длилось от 15 до 210 мин. Опыты проводили при трех температурах: 288±1; 298±1 и 308±1 К. Масса песка в каждой колбе составляла 3.0 г, объем рабочего раствора – 0.025 дм³. При десорбции в тех же условиях опытов также проводили неоднократное промывание песка 0.025 дм³ дистиллированной воды.

Величину адсорбции ионов никеля (II) A (мг/г) в статических условиях и эффективность удаления R (%) в динамических условиях определяли сходным образом:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (1)$$

$$\text{и } R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов никеля (II) в растворе, мг/дм³; V – объем рабочего раствора, дм³; m – масса адсорбента, г; C – концентрация раствора после фильтрования суспензии для формулы (1) и на выходе раствора из колонки для формулы (2).

За различные промежутки времени величину адсорбции A_t рассчитывали по формуле (1) с учетом концентрации раствора C_t , достигнутой ко времени t .

Механизм адсорбционного процесса исследован методом подбора кинетических моделей, наиболее характерных для сорбционного процесса на минеральных адсорбентах [13-19]:

- для первого порядка это модель Лагергрена: $\frac{dA}{dt} = k_1(A_\infty - A_t)$;

- для второго порядка – модель Хо и Маккей: $\frac{dA}{dt} = k_2(A_\infty - A_t)^2$,

где $\frac{dA}{dt}$ – скорость адсорбции; k_1 – константа скорости псевдо-первого порядка, 1/мин; k_2 – константа скорости псевдо-второго порядка, г/(мг·мин); A_∞ – предельная величина адсорбции при достижении равновесного состояния.

Концентрацию ионов никеля (II) определяли по ПНД Ф 14-1.4-96 фотометрированием проб с диметилглиоксимом на приборе ПЭ-5400В фирмы ПРОЭКОЛАБ (Россия). Калибровочный график получен для серии исходных растворов при длине волны $\lambda=460$ нм.

Оценка погрешности проведена на всех этапах адсорбционных исследований. Для снижения ошибок проводили параллельные опыты и анализ выборочных данных при усреднении результатов. Каждое измерение оптической плотности повторяли до 5 раз, значения концентраций представляют собой усредненные из совокупности значения (грубые отклонения практически отсутствовали). Погрешность, обусловленная процедурой приготовления растворов для градуировки, не превышает 2.5%. Для графической обработки экспериментальных данных в работе использовали программу Microsoft Excel.

Обсуждение результатов

Влияние скорости фильтрации на степень извлечения ионов никеля (II) представлено на рис. 1. Судя по рис. 1, извлечение ионов никеля (II) линейно зависит от скорости фильтрации и если для каждой из этих зависимостей подобрать аппроксимирующее уравнение вида $R = a - bv$, то его коэффициенты можно использовать для анализа, поскольку они зависят от типа песка. При

этом коэффициент a представляет некоторую гипотетическую эффективность удаления ионов металла при нулевой скорости потока через слой песка. Более значимым оказывается коэффициент b , отражающий наклон графика или пропорциональность зависимости извлечения ионов металла от скорости стока (табл. 1).

Как видно из табл. 1, наклоны графиков для песков А, Б, Г и К существенно отличаются друг от друга, коэффициент b оказывается наибольшим у песка Г, т.е. удерживание ионов никеля (II) слоем песка Г снижается существенно при увеличении скорости потока. За счет этого появляется пересечение линий и если при небольших скоростях качество удерживания ионов металла у песков проявляется в последовательности $A < B < G < K$, то при увеличении расхода последовательность изменяется в ряду $A < B < K < G$.

Приведенные результаты показывают, что удерживание ионов никеля (II) на поверхности зависит не только от скорости фильтрации, но и от природных свойств песков. Анализ минералогического состава и гранулометрических параметров песков позволяет объяснить разницу сорбционных свойств (табл. 2).

Очевидно, что песок А обладает устойчивой адсорбционной способностью благодаря высокому содержанию SiO_2 и сравнительно небольшой зернистости. Пески Б и К – это крупнозернистые пески, в своем составе имеющие до 10-11% (мас.) $\alpha-Al_2O_3$. Как следствие, они

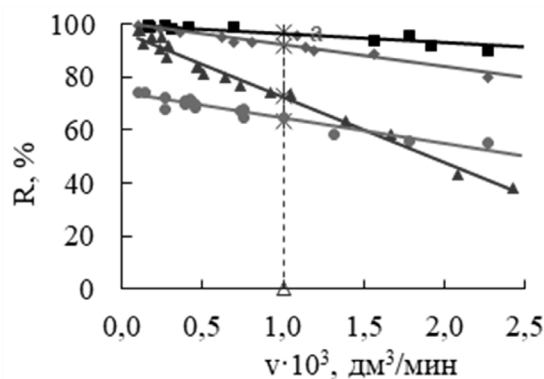


Рис. 1. Эффективность удаления ионов никеля (II) в слое песка: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К
 Fig. 1. Efficiency of removing nickel(II) ions in the sand layer: ■ – A; ◆ – B; ▲ – D; ● – J

Таблица 1. Взаимосвязь адсорбции ионов никеля (II) с типом песка

Table 1. Correlation between the adsorption of nickel(II) ions and the type of sand

Песок	Уравнение графика	R ²
А	R = 99.747 - 3.3814v	0.9343
Б	R = 100.3 - 8.2734v	0.9003
Г	R = 97.218 - 24.742v	0.9219
К	R = 74.491 - 10.769v	0.9133

Таблица 2. Характеристика песков

Table 2. Characteristics of the sands

Песок	А	Б	Г	К
Пористость, %	50.192	51.340	49.474	50.577
S _{уд} , м ² /г	1.003	0.990	1.017	0.956
Степень однородности, %	53.125	72.240	66.919	66.919
Средний размер частиц, мм	0.294	0.429	0.241	0.849
Содержание α-SiO ₂ , масс. %	98.38	89.93	98.99	89.11

обладают меньшей удельной поверхностью и иными сорбционными качествами.

Особенностью морского песка Г является не только высокое содержание SiO₂, но и сочетание тонкозернистости и однородности, что, очевидно, обеспечивает особую микрогеометрию поверхности контакта, в определенных условиях активной для сорбционного процесса. Однако, как подтвердили опыты с перемешиванием, в условиях турбулизации активность этого песка в отношении сорбции ионов никеля (II) изменяется. Стремительное падение зависимости по рис. 1 свидетельствует о том, что поверхность песка Г быстро насыщается, способность к сорбции снижается, а количество ионов никеля (II) в фильтрате растет.

На рис. 2 представлена для примера эволюция сорбционного процесса для ионов никеля (II) при температуре 308 К (при других температурах зависимости аналогичны), изотермы морского песка на всех графиках обособлены. Результаты опытов свидетельствуют, что предельная величина сорбции A_∞ достигается в среднем за 150-180 мин от начала опыта для всех песков.

Судя по рис. 2, предельная величина A_∞ оказывается зависимой от температуры и в первом приближении может служить аналогом константы скорости процесса в уравнении Аррениуса, что важно при кинетическом анализе. В этом случае при графической интерпретации зависимость приобретает вид прямой $A_{\infty} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ с углом наклона $-\frac{E_a}{R}$, а найденная

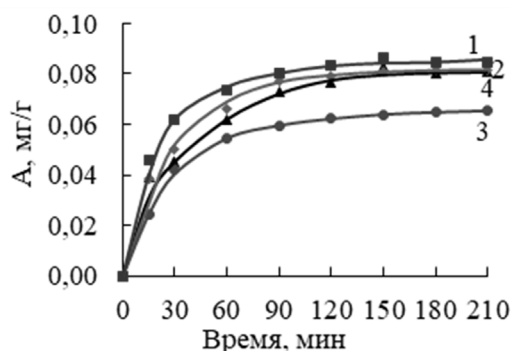


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля (II) при 308 К на песках: 1 – А; 2 – Б; 3 – Г; 4 – К

Fig. 2. Kinetic curves of adsorption of nickel(II) ions at 308 K on sands: 1 – A; 2 – B; 3 – D; 4 – J

Таблица 3. Сравнение значений энергии активации адсорбции
Table 3. Comparison of adsorption activation energy values

Песок	E_a , кДж/моль		
	по A_{∞}	по k_1	по k_2
А	12.63±0.60	11.72±0.93	1.91±0.61
Б	23.93±2.08	16.42±1.22	7.87±0.70
Г	4.66±1.21	9.76±1.23	54.94±2.93
К	11.13±0.91	16.60±1.65	15.54±1.68

при этом энергия активации является важной эмпирической характеристикой.

В табл. 3 приведены кажущиеся энергии активации, полученные подстановкой констант скорости адсорбции по варианту первого и второго порядков в уравнение Аррениуса $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. Во всех случаях уравнение псевдо-первого порядка оказывается предпочтительным, поскольку R^2 -коэффициент подтверждает достоверность линейной аппроксимации данных. В пользу модели псевдо-первого порядка говорит и близость с энергией активации, оцененной по предельной адсорбции.

Экспериментальные E_a , рассчитанные подстановкой в уравнение Аррениуса констант скорости первого порядка, в целом имеют меньшие отклонения от величин, определенных из адсорбционных показателей.

Энергии активации процесса сорбции ионов железа (III) на используемых песках, найденные ранее, находятся в хорошем соответствии с представляемыми результатами, например, энергия активации сорбции ионов железа (III) для песка Б

$E_a=17.6\pm 0.5$, для песка К – 19.01 ± 1.0 кДж/моль [11].

Невысокие значения экспериментально определенных энергий активации и первый порядок реакции исключают химическое взаимодействие как лимитирующую стадию и вполне соответствуют величинам, характерным для ионного обмена, например, схожие величины характеризуют ионообмен в растворах Pb^{2+} ($E_a=14.0\pm 0.6$ кДж/моль) или в растворах Hg^{2+} ($E_a=9.0\pm 1.2$ кДж/моль) [20].

Полученные значения энергии активации свидетельствуют о значимости диффузионной составляющей в общей картине процесса и не исключают обменных взаимодействий ионов никеля (II) с функциональными группами на поверхности песка [5]. На рис. 3 представлены результаты промывания песков в серии, когда предшествующее пропускание солевого раствора с небольшими скоростями обеспечивало максимальное заполнение поверхности зерен.

После 2-3 промываний ионы никеля (II) выщелачиваются водой незначительно, что свидетельствует о достаточно прочном удерживании, возможном при

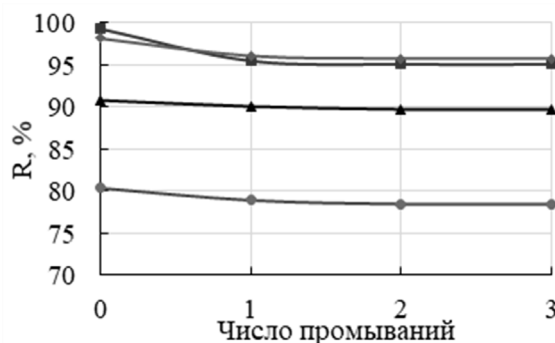


Рис. 3. Десорбция ионов никеля (II) в слое песка: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К
Fig. 3. Desorption of nickel(II) ions in a layer of sand: ■ – A; ◆ – B; ▲ – D; ● – J

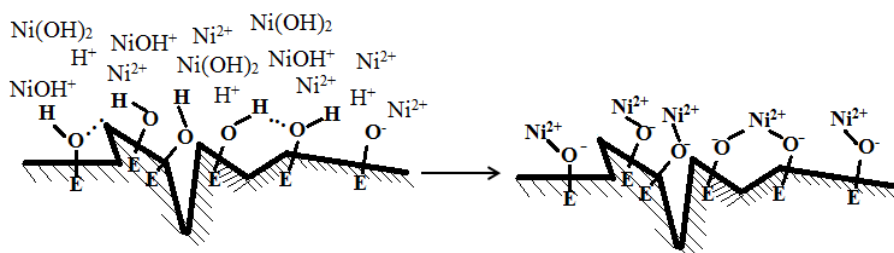
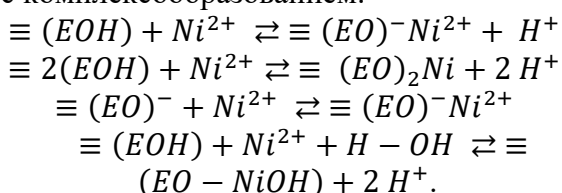


Рис. 4. Взаимодействие между функциональными группами и ионами никеля (II)
 Fig. 4. The process of interaction between functional groups and nickel (II) ions

вхождении ионов в двойной электрический слой на поверхности. На наш взгляд, совокупность полученных данных (невысокие энергии активации и остаточное количество ионов металла на поверхности после десорбции) может служить доказательством обменной сорбции и позволяет оценить способ удерживания ионов никеля (II) на поверхности песков.

С учетом склонности никеля (II) к комплексообразованию, возможно предположить так же совмещение ионного обмена с комплексообразованием:



В водных растворах поверхность зерен изучаемых песков энергетически неоднородна за счет присутствия различных функциональных групп (–ОН, SiO–, AlO– и т.д.). Механизм происходящего адсорбционного процесса на такой поверхности можно представить как взаимодействие за счет адсорбционных сил – дисперсионного, ориентационного и индукционного эффектов. Кроме того, возможно взаимодействие свободных ионов никеля (II) из раствора с функциональными (преимущественно –ОН) группами на поверхности песка по принципу ионного обмена. Литературные данные подтверждают, что большая часть ионов никеля (II) именно так и адсорбируются на поверхности песка [21, 22]. Процесс ионообмена, вероятно, происходит между свободными ионами или комплексами гидроксидов никеля с функциональными

группами на поверхности песка (рис. 4), однако для окончательного вывода и подтверждения предположений необходимы более детальные исследования.

Заключения

Полученные результаты свидетельствует, что степень удерживания ионов никеля (II) из водного раствора на поверхности песка зависит от скорости фильтрования раствора через слой песка и снижается по мере ее увеличения.

Эффект удаления ионов никеля (II) из потока и осаждение их на минеральных частицах зависит от зернистости песка, степени его однородности и кристаллохимических особенностей. Поглотительные качества морского песка несколько отличаются от показателей остальных песков, что связано, очевидно, с его мономинеральностью (в составе практически чистый кварц). На поверхности речных песков условия адсорбции никеля (II) более благоприятны, однако для всех песков без исключения характерны необратимые взаимодействия. На поверхности минеральных частиц всегда остается некоторое количество ионов никеля.

Анализ кинетических закономерностей сорбции показывает, что для описания механизма поверхностного процесса необходимо использовать модель псевдопервого порядка. Значения энергии активации сорбции подчеркивают значимость диффузионных стадий процесса. Механизм процесса адсорбции ионов никеля (II), вероятно, включает взаимодействие и ионообмен между функциональными группами на поверхности песка и ионами



никеля, сопровождается электростатическим взаимодействием и образованием комплексов и осадков на поверхности песка.

Предложен механизм взаимодействия функциональных групп на поверхности песка с ионами никеля (II), включающий ионообменный процесс, электростатическое притяжение, комплексообразование и осаждение.

Результаты свидетельствуют, что исследуемые пески являются активными участниками сорбционных процессов в

ситуации загрязнения прибрежных зон ионами никеля (II) и по своим природным качествам способны играть важную роль в создании экологических барьеров.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Горбунова Н.С., Громовик А.И., Черепухина И.В., Терентьева Ю.Ю. Сорбционные процессы в почвах. Вопросы изучения и современное состояние проблемы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 2. С. 265-275.

2. Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Низамова А.Ф., Фоминых И.М., Трифонов К.И. Сорбция тяжелых цветных металлов из водных растворов зернистыми фильтрующими материалами на основе кремнистых пород // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. 2018. Т. 2. С. 92-108.

3. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / под ред. Е.С. Климова. Ульяновск. УлГТУ. 2011. 201 с.

4. El Haouti R., Anfar Z., Et-taleb S., Benafqir M., Lhanafi S., Alem N. Removal of heavy metals and organic pollutants by a sand rich in iron oxide // *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*. 2018. Vol. 3. P. 1-11.

5. Benjamin M.M., Sletten R.S., Bailey R.P., Bennett T. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand // *Water Res.* 1996. Vol. 30. no. 11. P. 2609-2620.

6. Hubicki Z., Kołodzyńska D. Ion Exchange Technologies. Chapter 8: Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods.

Ion Exchange Technologies. 2012. P. 193-240.

7. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударев В.И. Адсорбционное извлечение никеля (II) из водных растворов техногенного характера // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. № 1. С. 133-139.

8. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М. ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН. М. ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН. 2008. 86 с.

9. QCVN 08-MT:2015/BTNMT / National technical regulation on surface water quality. – Hanoi: Ministry of Natural Resources and Environment Vietnam. 2015. 13 p.

10. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. Расчет среднего размера частиц и коэффициента однородности прибрежных песков, основанный на результатах ситового анализа // *Молодежный вестник ИрГТУ*. 2020. Т. 10. № 4. С. 69-75.

11. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. Характеристика сорбционных процессов на поверхности речных песков с участием ионов железа (III) // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 6. С. 1-6.

12. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. К вопросу о барьерных качествах песков Северного и Центрального Вьетнама. Сорбция ионов железа (III) // *Рос.хим.ж.* 2020. Т. 64. № 2. С. 80-84.

13. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process biochemistry*. 1999. Vol. 34. P. 451-465.



14. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 136. no. 3. P. 681-689.
15. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка на модифицированном монтмориллоните // *Вестн. Моск. Унта. Сер.2.Химия.* 2017. Т. 58. № 3. С. 135-143.
16. Thajeel A.S. Isotherm, kinetic and thermodynamic of adsorption of heavy metal ions onto local activated carbon // *Aquatic Science and Technology.* 2013. Vol. 1. no. 2. P. 53-77.
17. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis // *J. Colloid Interf. Sci.* 2004. Vol. 276. no. 1. P. 47-52.
18. Сютлова Е.А., Джигола Л.А. Исследование кинетических закономерностей твердофазного концентрирования ионов кальция природными сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2020. Т. 20. № 1. С. 64-78.
19. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешникова Д.А. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15. № 5. С. 672-682.
20. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. Химия. 1960. 336 с.
21. Ait Ahsaine H., Zbair M., El haouti R. Mesoporous treated sewage sludge as outstanding low-cost adsorbent for cadmium removal // *Desalin. Water Treat.* 2017. Vol. 85. P. 330-338.
22. Xing S., Zhao M., Ma Z. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using red loess as an adsorbent // *J. Environ. Sci-China.* 2011. Vol. 23. no. 9. P. 1497-1502.
- 21(2): 265-275. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3360>. (In Russ.).
2. Nikiforov A.F., Kutergin A.S., Nizamova A.F., Fominyh I.M., Trifonov K.I., Sorption of heavy non-ferrous metals from aqueous solutions with granular filter materials based on siliceous rocks. *Vodnoe hozjajstvo Rossii: problemy, tehnologii, upravlenie.* 2018; 2: 92-108. <https://doi.org/10.35567/1999-4508-2018-2-7>. (In Russ.).
3. Prirodnye sorbenty i kompleksy v oчитке stochnyh vod / Pod red. E.S. Klimova. Ul'janovsk. UIGTU. 2011. 201 p. (In Russ.).
4. El Haouti R., Anfar Z., Et-taleb S., Benafqir M., Lhanafi S., Alem N., Removal of heavy metals and organic pollutants by a sand rich in iron oxide. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration.* 2018; 3: 1-11. <https://doi.org/10.1007/s41207-018-0058-9>.
5. Benjamin M.M., Sletten R.S., Bailey R.P., Bennett T. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Res.* 1996; 30(11): 2609-2620. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00161-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00161-3).
6. Hubicki Z., Kołodyńska D. Ion Exchange Technologies. Chapter 8: Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods. *Ion Exchange Technologies.* 2012; 193-240.
7. Dudareva G.N., Irinchinova N.V., Dudarev V.I., Adsorption extraction of nickel (II) from industrial aqueous solutions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya.* 2020; 10(1): 133-139. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-133-139> (In Russ.).
8. Vodjanickij Ju.N. Tjzhelye metally i metalloidy v pochvah. M. GNU Pochvennyj institut im. V.V. Dokuchaeva RASHN. M. GNU Pochvennyj institut im. V.V. Dokuchaeva RASHN. 2008. 86 p. (In Russ.).
9. QCVN 08-MT:2015/BTNMT / National technical regulation on surface water quality. Hanoi: Ministry of Natural Resources and Environment Vietnam. 2015. 13 p.

References

1. Gorbunova N.S., Gromovik A.I., Cherepuhina I.V., Terent'eva Ju.Ju., Sorption processes in soils. Study issues and the current state of the problem // *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2021;



10. Yakovleva A.A., Nguyen T.T., Calculation of the average particle size and uniformity coefficient of coastal sands based on the results of sieve analysis. *Molodezhnyy vestnik IrGTU*. 2020; 10(4): 69-75. (In Russ.).
11. Yakovleva A.A., Nguyen T.T., Characteristics of Sorption on Surfaces of River Sands with the Participation of Iron(III) Ions. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 2021; 95(6): 1-6. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060285>. (In Russ.).
12. Yakovleva A.A., Nguyen T.T., To the question of the barrier qualities of the sands of northern and central Vietnam. Sorption of iron (III) ions. *Rossiyskiy khimicheskij zhurnal*. 2020; 64(2): 80-84. <https://doi.org/10.6060/rcj.2020642.12>. (In Russ.).
13. Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. 1999; 4: 451-465.
14. Ho Y.S., Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 2006; 136(3): 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
15. Timofeev K.L., Mal'cev G.I., Sviridov A.V., The kinetics of sorption of ions of indium, iron and zinc on a modified montmorillonite. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2. Khimija*. 2017; 58(3): 135-143. (In Russ.).
16. Thajeel A.S., Isotherm, kinetic and thermodynamic of adsorption of heavy metal ions onto local activated carbon. *Aquatic Science and Technology*. 2013; 1(2): 53-77. <https://doi.org/10.5296/ast.v1i2.3763>.
17. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interf. Sci.* 2004; 276(1): 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
18. Sjutova E.A., Dzhigola L.A., Research of the kinetic regularities of calcium ions solid-phase concentration by natural sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2020; 20(1): 64-78. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2381>. (In Russ.).
19. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K., Sveshnikova D.A. Kinetics and thermodynamics of sorption of heavy metal ions on montmorillonite-containing clay. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 672-682. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/320>. (In Russ.).
20. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. *L. Chemistry*. 1960. 336 p.
21. Ait Ahsaine H., Zbair M., El haouti R. Mesoporous treated sewage sludge as outstanding low-cost adsorbent for cadmium removal. *Desalin. Water Treat.* 2017; 85: 330-338. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21310>.
21. Xing S., Zhao M., Ma Z. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using red loess as an adsorbent. *J. Environ. Sci-China*. 2011; 23(9): 1497-1502. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60581-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60581-5).

Информации об авторах / Information about the authors

А.А. Яковлева – д.т.н., профессор; кафедра химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной, Иркутск, Российская Федерация

Ч.Т. Нгуен Чунг Тхуй – аспирант, кафедра химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной, Иркутск, Российская Федерация

A.A. Yakovleva – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of chemistry and food technology, Irkutsk, Russian Federation, e-mail: ayakovleva@mail.ru

T.T. Nguyen – post-graduate, Department of chemistry and food technology, Irkutsk, Russian Federation, e-mail: nguyentrungthuy_irk@mail.ru

Статья поступила в редакцию 01.09.2021; одобрена после рецензирования 17.02.2022; принята к публикации 25.02.2022.

The article was submitted 01.09.2021; approved after reviewing 17.02.2022; accepted for publication 25.02.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9224

Исследование поровой структуры ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран УМА-50 и УАМ-100 методами спектроскопии и электронной микроскопии

**Ирина Владимировна Хорохорина^{1✉}, Сергей Иванович Лазарев¹,
Константин Константинович Полянский², Максим Игоревич Михайлин¹,
Сергей Александрович Вязовов¹**

¹Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

²Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, Воронеж, Россия

✉kotelnikovirina@yandex.ru

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования структуры ацетатцеллюлозных мембран УАМ-50 и УАМ-100 до и после воздействия трансмембранного давления методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. В диапазонах валентных колебаний 3000-3700 см⁻¹; 2884.02-2942.35 см⁻¹ отмечены изменения колебаний атомов для рабочих образцов мембран. Отмечено уменьшение интенсивности рассеяния, изменение формы полос поглощения и снижение их индекса асимметрии для ОН-групп до 0.77 для УАМ-50, до 0.79 для УАМ-100. На полосах поглощения проявляются два «плеча» – одно при 3350.2 см⁻¹, второе при 3412.8 см⁻¹, для УАМ-50, для УАМ-100 при 3248.5 и 3505.9 см⁻¹, которые свидетельствуют о разрушении ОН-групп, участвующих в межмолекулярных связях. Исследование ацетатцеллюлозных мембран методом сканирующей электронной микроскопии позволило установить толщину активного слоя исследуемых образцов: для УАМ-50 – 28 нм, для УАМ-100-16 нм. На поверхности активного слоя мембран наблюдались поры от 2 до 20 нм. Отмечено уменьшения диаметра пор у рабочих образцов мембран. Это явление объясняется сорбцией задерживаемого вещества мембраной, а также приложенное давление уплотняет активный слой за счет чего уменьшается поры.

Исследования морфологии поверхности ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран показали, что они имеют асимметричную структуру пор. Мелкопористый селективный слой задерживает молекулы растворенного вещества, а крупнопористый слой, располагающийся под селективным, отводит растворитель, влияя на проницаемые свойства мембраны.

Ключевые слова: ультрафильтрационная мембрана, поровое пространство, трансмембранное давление, ацетатцеллюлоза, конформация, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия

Для цитирования: Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Полянский К.К., Михайлин М.И., Вязовов С.А. Исследование поровой структуры ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран УМА-50 и УАМ-100 методами спектроскопии и электронной микроскопии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 193-204. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9224>

Original article

An investigation of the pore structure of ultrafiltration cellulose acetate membranes UMA-50 and UAM-100 by spectroscopy and electron microscopy

Irina V. Khorokhorina¹✉, Sergey I. Lazarev¹, Konstantin K. Polyansky², Maxim I. Mikhailin¹, Sergei A. Vyazovov¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

²Voronezh branch of the Plekhanov Russian University of Economics, Voronezh, Russian Federation

✉kotelnikovirina@yandex.ru

Abstract. The study presents the results of an investigation into the structure of cellulose acetate membranes UAM-50 and UAM-100 before and after exposure to transmembrane pressure using IR spectroscopy and scanning electron microscopy. In the ranges of stretching vibrations $3000\text{--}3700\text{cm}^{-1}$; $2884.02\text{--}2942.35\text{cm}^{-1}$ changes in atomic vibrations for working samples of membranes were noted. A decrease in scattering intensity, a change in the shape of absorption bands, and a decrease in their asymmetry index for OH groups to 0.77 for UAM-50 and to 0.79 for UAM-100 were noted. Two "shoulders" appear on the absorption bands. For UAM-50 the first at 3350.2cm^{-1} , the second at 3412.8cm^{-1} . For UAM-100 they were at 3248.5 and 3505.9cm^{-1} . This indicates the destruction of OH groups involved in intermolecular bonds. The study of cellulose acetate membranes by scanning electron microscopy allowed us to establish the thickness of the active layer of the studied samples: for UAM-50 – 28 nm, for UAM-100 – 16 nm. Pores from 2 to 20 nm were observed on the surface of the active layer of the membranes. A decrease in the pore diameter was noted in the working samples of the membranes. This phenomenon is explained by the sorption of the retained substance by the membrane, and the applied pressure compacts the active layer, thereby reducing the pores.

Studies of the surface morphology of ultrafiltration cellulose acetate membranes demonstrated that membranes have an asymmetric pore structure. The finely porous selective layer traps solute molecules, and the coarsely porous layer located under the selective layer removes the solvent, affecting the permeable properties of the membrane.

Keywords: ultrafiltration membrane, pore space, transmembrane pressure, cellulose acetate, conformation, IR spectroscopy, electron spectroscopy

For citation: Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Polyansky K.K., Mikhailin M.I., Vyazovov S.A. An investigation of the pore structure of ultrafiltration cellulose acetate membranes UMA-50 and UAM-100 by spectroscopy and electron microscopy. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 193-204. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9224>

Введение

Исследование физико-химических свойств полупроницаемых мембран является важной задачей, так как в процессе работы мембран на них действует высокое трансмембранное давление, что ведет к изменению структуры порового пространства активного слоя мембраны. Известно, что полимерные ультрафильтрационные мембраны имеют анизотропную структуру и состоят из прочного поддерживающего слоя, на который нанесен активный разделяющий слой. Такая структура помогает мембране обладать такими свойствами как высокие проницаемость,

задерживающая способность и прочность в условиях повышенного рабочего давления [1].

Ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембраны – это полимерные пленки с анизотропной структурой порового пространства, имеющие на поверхности тонкий селективный слой, обеспечивающий разделение воды и примесей. Такие мембраны нашли широкое применение в промышленности, водоподготовке, медицине, благодаря своим физико-химическим свойствам. На производительность ацетатцеллюлозных мембран оказывает большое влияние их



структура и поровое пространство, которые, в свою очередь, определяют такие кинетические характеристики процесса разделения, как коэффициент задержания мембраны и водопроницаемость [2-4]. За счет того, что структура мембраны по толщине многослойна, геометрические и структурные параметры каждого слоя нельзя определить одним стандартным методом [5-7]. Характеристика обоих подслоев будет полезной информацией о производительности композитных ацетатцеллюлозных мембран. В настоящее время перспективными методами для исследования порового пространства полупроницаемых мембран являются методы растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии, которые позволяют не только установить структуру порового пространства полимерных слоев, но и отследить конформационную перестройку молекул в активном слое мембран. Так, авторами [8] методом РЭМ установлено, что при термообработке гетерогенных ионообменных мембран происходит изменение их физико-химических характеристик, увеличение макропористости и доли проводящей фазы на поверхности мембран. В работе [9] с помощью метода РЭМ исследована поверхностная микроструктура катионообменной мембраны. Установлено, что в результате взаимодействия мембраны с аминокислотой фенилаланином происходит ее уплотнение, подтвержденное методом ИК-спектроскопии. В исследовании [10] электронномикроскопические изображения катионообменной мембраны МК-40 выявили изменения морфологии поверхности при длительном использовании в режиме реверсного электродиализа. В [11] исследовали транспортные свойства мембраны в процессе ее эксплуатации методами РЭМ. На микрофотографиях наблюдались изменения в микроструктуре не только поверхности, но и в объеме образцов мембран. Данный эффект авторы связывают с осадкообразованием на мем-

бране в процессе электродиализа. В работе [12] методом растровой электронной микроскопии исследованы структурные свойства поверхности экспериментальных сульфокатионообменных мембран Ralex CM Pes производства «MEGA» a.s. (Чехия). Отмечено, что для получения более однородной структуры поверхности необходимо увеличить время измельчения ионообменника до 80 минут. Авторы [13] методом ИК-спектроскопии исследовали графеновые мембраны, в частности, природу их функциональных групп. ИК-спектры диффузного отражения мембран, изготовленные с использованием графена, указывают на низкую дефектность однослойной графитовой структуры, тогда как мембраны на основе оксида графена, помимо графеновых слоев, содержат аморфный углерод с sp^3 -гибридизованными атомами и кислородсодержащие функциональные группы [13].

Проведенный литературный обзор работ [1-13] показал, что методы СЭМ и ИК-спектроскопии являются актуальными современными методами для исследования поровой структуры композитных полимерных материалов. Целью работы является исследование поровой структуры ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран до и после воздействия трансмембранного давления ИК-спектроскопическим и электронномикроскопическим методами.

Экспериментальная часть

В работе были исследованы ультрафильтрационные мембраны УАМ-50 и УАМ-100, промышленно выпускаемые в России: воздушно-сухие образцы и рабочие образцы. Рабочие образцы – это мембраны, обжатые в мембранной установке при разделении раствора, содержащего анионные поверхностно-активные вещества (лаурилсульфат натрия). Сама мембранная установка и принцип ее работы подробно описаны в работе [14]. Характеристики мембран приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых ультрафильтрационных мембран
 Table 1. Characteristics of the studied ultrafiltration membranes

Характеристики мембраны	Тип мембраны	
	УАМ-50	УАМ-100
Коэффициент задержания, %	98.5	95
Трансмембранное давление, МПа	0.15	0.15
Производительность по воде, мл/см ² ·мин	0.002	0.01
Вещество активного слоя	ацетат-целлюлоза	ацетат-целлюлоза
Материал подложки мембраны	лавсан тканый	лавсан валяльный

Фотографии рабочих образцов ультрафильтрационных мембран после воздействия трансмембранного давления показаны на рис. 1. В результате действия трансмембранного давления наблюдается сжатия, вероятно, уплотнение активного слоя и подложки ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100.

Для изучения перестройки активного слоя исходных и отработанных образцов мембран использовался ИК-Фурье спектрометр марки FT/IR-6200 (JASCO Corporation, Япония) с микроприставкой для нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследования по определению размеров пор воздушно-сухих образцов ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран проводились на приборе SUPRA 60VP фирмы CarlZeiss, рабочих образцов – на приборе JEOL NeoScope JCM-7000 SEM.

Обсуждение результатов

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры исследуемых ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100, их

воздушно-сухих и рабочих образцов, в диапазоне частот 500–1900 см⁻¹ и 2750–4000 см⁻¹. Промежуточный диапазон не рассматривается из-за отсутствия в нем изменений.

Область частот от 2850 до 2950 см⁻¹ соответствует суперпозиции валентных колебаний СН-, СН₂-, СН₃- групп, а 3050–3750 см⁻¹ – валентным колебаниям ОН-групп, включенных в водородные связи. Значения частот и приведенная оптическая плотность полос валентных колебаний С=О, С-О и С-С-О групп представлены в таблице 2. Расчет оптической плотности проводили методом базовой линии по отношению к оптической плотности полосы деформационных колебаний СН₂-групп при 1430 см⁻¹.

Для расчета индексов асимметрии, которые дают информацию о расположении водородных связей внутри молекулярной цепи, использовали соотношение ширины высокочастотной части максимума полосы поглощения гидроксильной группы к ее низкочастотной части на полувысоте пика [15, 16].

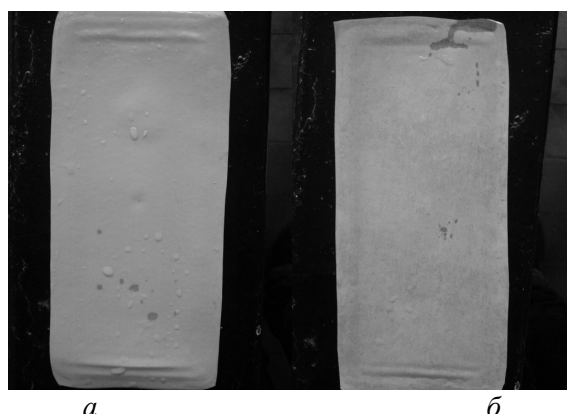


Рис.1. Фотографии рабочих образцов мембран УАМ-50 (а) и УАМ-100 (б)
 Fig.1. Photos of working samples of UAM-50 (a) and UAM-100 (b) membranes

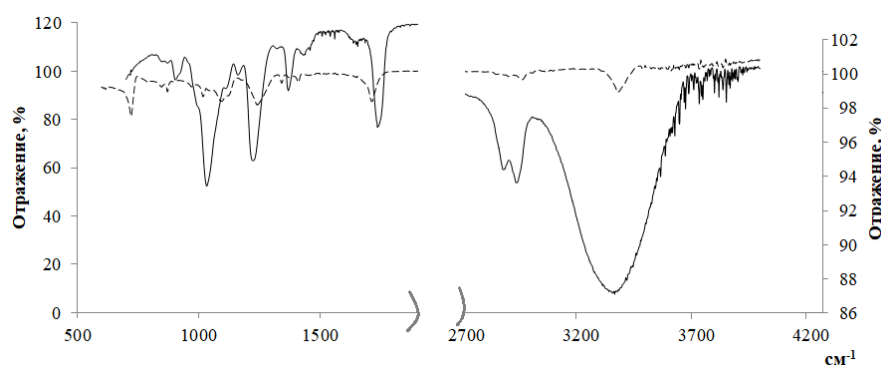


Рис. 2 ИК-спектры, полученные методом НПВО, от активного слоя ультрафильтрационной мембраны УАМ-50: *a* – рабочего образца; *b* – воздушно-сухого образца
 Fig. 2. IR spectra obtained by the DTIR method from the active layer of the UAM-50 ultrafiltration membrane: *a* – working sample; *b* – air-dry sample

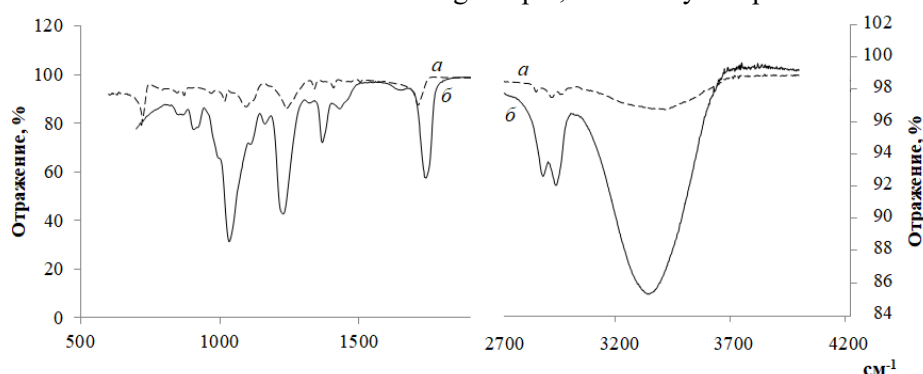


Рис. 3. ИК-спектры, полученные методом НПВО, от активного слоя ультрафильтрационной мембраны УАМ-100: *a* – рабочего образца; *b* – воздушно-сухого образца
 Fig. 3. IR spectra obtained by the DTIR method from the active layer of the UAM-100 ultrafiltration membrane: *a* – working sample; *b* – air-dry sample

Для расчета энергии водородной связи использовали формулу [16]

$$E_{OH} = \frac{1}{K} \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\nu}, \quad (1)$$

где ν_0 – частота поглощения свободной гидроксильной группой ($\nu_0 = 3650 \text{ см}^{-1}$); ν – наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группой, включенной в водородную связь; $1/K = 2.625 \cdot 10^2 \text{ кДж/моль}$.

Рассчитанные значения индексов асимметрии и энергий водородных связей представлены в таблице 3. Содержание уксусной кислоты <55% в ацетате целлюлозы влияет на участие свободных функциональных групп –ОН пиранозного кольца в образовании химических (внутримолекулярных) и межмолекулярных связей. Индекс асимметрии в воздушно-сухом состоянии образца для мем-

браны УАМ-50 равен 0.98 а/б, а для мембраны УАМ-100 составляет 1.02 а/б (табл. 3).

Подобие строения «листа» образуют формы ассоциации между молекулярными цепями ацетата целлюлозы, лежащие в экваториальной системе координат [17]. Все же, при поворотах системы координат, макромолекулы ацетата целлюлозы (то есть в перпендикулярном положении к молекуле или «листу») взаимодействуют между собой через слабые водородные связи протонов метинных групп (С-Н) с кислородом карбонильной группы типа (СНО=С), аксиально ориентированных к плоскости кольца. Строение ацетатцеллюлозного активного слоя для мембран УАМ-50 и УАМ-100 создано при взаимодействии водородных

Таблица 2. Характеристики полос поглощения мембран УАМ-50, УАМ-100
 Table 2. Characteristics of absorption bands of UAM-50 and UAM-100 membranes

Мембрана УАМ-50				Отнесение полос поглощения
Воздушно-сухой образец		Рабочий образец		
ν (см ⁻¹)	$D_\nu/D_{\delta\text{CH}_2}$	ν (см ⁻¹)	$D_\nu/D_{\delta\text{CH}_2}$	
3366.21		3350.2пл. 3384.4 3412.8пл.		валентные колебания ОН-групп
2938.6 2883.1		2957.2 2898.4 2856.0		валентные колебания СН, СН ₂ , СН ₃
1741.4	4.5	1706.6	5.5	валентные колебания С=О
1432.36	1.0	1412.6	1.0	деформационные колебания СН ₂
1369.21		1368.25		деформационные колебания СН ₃
1225.54	5.5	1234.45	7.6	валентные колебания СО
1033.65	6.45	1045.2	7.9	С-С-О
904.93		910.3		деформация кольца
873.59				колебания концевое кольцо вокруг β (C ₁ -C ₄)
Мембрана УАМ-100				Отнесение полос поглощения
Воздушно-сухой образец		Рабочий образец		
ν (см ⁻¹)	$D_\nu/D_{\delta\text{CH}_2}$	ν (см ⁻¹)	$D_\nu/D_{\delta\text{CH}_2}$	
3339.14		3248.5пл. 3391.1 3505.9пл.		валентные колебания ОН-групп
2928.0-2881.6		2967.2 2916.34 2851.3		валентные колебания СН, СН ₂ , СН ₃
1738.1	4	1713.4	6.6	валентные колебания С=О
1431.4	1.0	1410.6	1.0	деформационные колебания СН ₂
1367.71		1374.2		деформационные колебания СН ₃
1225.57	5.2	1240.9	8.1	валентные колебания СО
1032.4	6.2	1016.3	7.9	С-С-О
904.93		898.2		деформация кольца
870.7				колебания концевое кольцо вокруг β (C ₁ -C ₄)

связей: - (ОН...О), - (СН...О=C), т.е. взаимодействия диполей карбоксила -СООН.

В спектре рабочих образцов в диапазоне 3000-3700 см⁻¹; 2884-2942 см⁻¹

можно отметить изменения взаимодействий инфракрасного излучения с веществами атома гидроксильных и ацетатных групп. Так же меняются визуально полосы поглощений, снижается интенсивность зависимостей показателей.

Таблица 3. Индекс асимметрии полосы поглощения гидроксильных групп, значения энергий водородных связей мембран УАМ-50 и УАМ-100

Table 3. The asymmetry index of the absorption band of hydroxyl groups, the values of the hydrogen bond energies of the UAM-50 and UAM-100 membranes

	Состояние образца	Индекс асимметрии a/b	ν_{\max} (см ⁻¹)	E_{OH} , кДж/моль
Мембрана УАМ-50	воздушно-сухой	0.98	3366.2	20.38
	рабочий		3350.2пл.	21.57
		0.77	3384.4	19.13
			3412.8пл.	17.11
Мембрана УАМ-100	воздушно-сухой	1.02	3339.14	22.37
	рабочий		3248.5пл.	28.91
		0.79	3391.1	18.62
			3505.9пл.	10.36

Проводя анализ индекса асимметрии полос поглощения можно отметить их поочередное уменьшение: сначала для мембраны УАМ-50 – до минимума 0.77; для мембраны УАМ-100 до 0.79; их максимумы смещаются ближе к высокочастотной области спектра на 18 и 52 см⁻¹. При дальнейшем наблюдении полосы поглощения, проявляются два «плеча» – для мембраны УАМ-50 3350.2 см⁻¹ первое «плечо», при 3412.8 см⁻¹ другое; для мембраны УАМ-100 при 3248.5 и 3505.9 см⁻¹.

Особое внимание можно уделить перераспределению формы ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода в виде преобладания слабых водородных связей. В них происходит значительное уменьшение содержания гидроксильных групп, которые вовлечены в водородную связь. Оценивались оптические плотности полос поглощения колебаний молекул ацетильной группы – 1706.6, 1234.45 см⁻¹ для анализа возможного взаимодействия фрагментов ацетатцеллюлозы с молекулами воды (табл. 2). Были отмечены существенные изменения в рабочих образцах: частота карбонильной группы (C=O) переходит в более низкочастотную область спектра на $\Delta\nu=34.8$ см⁻¹, то же, что и эфирная (C-O) группа, и плотность их полос поглощения значительно увеличивается. Происходит разрыв слабых взаимодействий между

электрически нейтральными молекулами или атомами (СН...О) и образование конкурирующих Н-связей карбоксильных групп с соседними молекулами воды (таблица 2). Если образуются новые соединения, например, такие как Н₂О...СО, то следует частичный перенос заряда на сопряженные связи карбоксильных групп и метила. При наличии наименьшей интенсивности полос поглощения СН₃-групп $\nu=2884.02-2942.35$ см⁻¹ для УАМ-50 в 2.5 раза, для УАМ-100 в 3 раза, заметно яркое проявление перераспределения связей и зарядов.

Таким образом, в рабочих образцах, прежде всего, происходит разрыв водородных связей типа (С-Н...О) и образование новых Н-связей между молекулами воды и кислородом карбоксильных групп. Вследствие этого, увеличивается подвижность звеньев, а макромолекулы распрямляются, принимая линейную форму. Подобные морфологические изменения могут привести молекулы ацетата целлюлозы под влиянием низкомолекулярных жидкостей в жидкокристаллическое состояние [17]. Полярные вещества экранируются водородными связями с молекулами воды, образуя полимолекулярный слой связанной воды. Сдвиги частоты вибрации определяются по ИК-спектрам. Смещения частот колебаний

C=O и C-O групп на $\Delta\nu=6.7 \text{ см}^{-1}$ в низко-частотную область спектра, вызваны образованием Н-связей между молекулами воды и карбоксильными группами ацетата целлюлозы из-за значительной полярности их молекул (дипольные моменты равны $P=1.84$, D – H₂O и $P=2.4$, D – C=O).

Рассчитаны значения энергий водородных связей для рабочих образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100 при частотах, равных значениям $\nu=3350.2 \text{ «пл» см}^{-1}$, $\nu=3248.5 \text{ «пл» см}^{-1}$, соответственно: $E_{\text{ОН}}=21.57 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{ОН}}=28.91 \text{ кДж/моль}$ (табл. 3).

При частотах $\nu=3384.4 \text{ см}^{-1}$, $\nu=3391.1 \text{ см}^{-1}$ полосы поглощения можно назвать комплексными. Если значение максимально, то в состав входят водородные связи, а также внутримолекулярные и новообразованный ацетат целлюлозы

между молекулами воды и свободными активными группами, с разной силой и энергией $E_{\text{ОН}}=19.13 \text{ кДж/моль}$ для мембраны для УАМ-50, $E_{\text{ОН}}=18.62 \text{ кДж/моль}$ для мембраны УАМ-100. Полоса поглощения высоких частот со значениями $\nu=3412.8 \text{ «пл» см}^{-1}$, $\nu=3505.9 \text{ «пл» см}^{-1}$ свидетельствует о проявлении слабых водородных связей (ОН...ОН), которые образовывались в капиллярной воде с энергией, равной $E_{\text{ОН}}=17.11 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{ОН}}=10.36 \text{ кДж/моль}$. Становится понятным отсутствие полосы поглощения $\nu=873.53-851.9 \text{ см}^{-1}$ в рабочих образцах. Данная частота обусловлена колебаниями концевых пиранозных колец, свободных от водородных связей, вокруг гликозидной связи β (C₁-C₄)-типа. При сорбции воды разрушается жесткая надмолекулярная структура ацетата целлюлозы. Макромолекулы, при этом, принимают

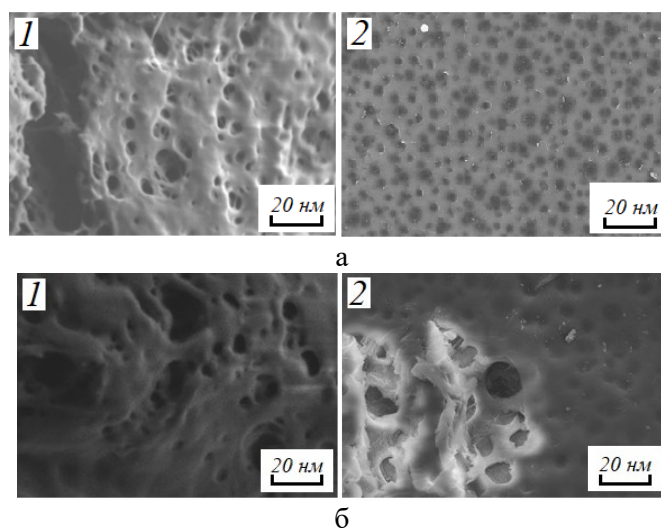


Рис. 4. Микрофотография мембраны УАМ-50 (а) и УАМ-100 (б):
 1 – воздушно-сухой образец, 2 – рабочий образец

Fig. 4. Micrograph of the UAM-50 (a) and UAM-100 (b) membranes:
 1 – air-dry sample, 2 – working sample

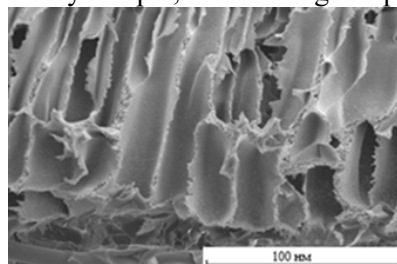


Рис. 5. Микрофотография мембраны УАМ-100 (срез активного слоя)
 Fig. 5. Micrograph of the UAM-100 membrane (section of the active layer)

линейную форму, колебания которых, как правило, лежат в интервале более низких частот [18]. Подобный эффект, очевидно, может быть использован как эмпирический показатель изменения конформации и перехода макромолекул в упорядоченную линейную форму. Методом сканирующей электронной микроскопии определена толщина активного слоя: УАМ-50 – 28 нм, УАМ-100 – 16 нм. Также на рис. 4 (а, б) определены поры различных диаметров: для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-100 в диапазоне от 5 до 20 нм, для рабочего образца – от 3 до 16 нм; для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-50 – от 2 до 12 нм, для рабочего образца – от 1-7 нм. Наблюдается уменьшения диаметра пор у рабочих образцов мембран. Это явление объясняется сорбцией задерживаемого вещества мембраной, а также приложенное трансмембранное давление уплотняет активный слой за счет чего изменяются поры по диаметру [19, 20].

Поры активного слоя ацетатцеллюлозной мембраны имеют асимметричную структуру, что видно на микрофотографии (рис. 5). Активный слой представлен двумя условными частями: верхним мелкопористым и нижним крупнопористым. Самые крупные поры лежат на поверхности подложки.

Заключение

Выполненные исследования по анализу структуры порового пространства ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных композитных мембран методами

Список литературы

1. Zuo K., Wang K., DuChanois R.M., Fang Q., Deemer E.M., Huang X., Xin R., Said I.A., He Z., Feng Y., Walker W.Sh., Lou J., Elimelech M., Huang X., Li Q. Selective membranes in water and wastewater treatment: Role of advanced materials // *Materials Today*. 2021. Vol. 81. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.013>

ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии позволяют сделать следующие выводы:

1) изменяется структура ацетатцеллюлозного активного слоя за счет воздействия на него воды под высоким давлением, в следствии чего образуются водородные связи между ацетатцеллюлозными группами и молекулами воды;

2) активный слой ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран марки УАМ образован асимметричными порами разных диаметров от 2 до 20 нм и имеет анизотропную структуру, что позволяет мембране задерживать на поверхности загрязнитель и легко перемещаться растворителю сквозь мембрану;

3) методом СЭМ установлены размеры пор в исследуемых образцах ультрафильтрационных мембран и величина их активного слоя: толщина активный слоя мембраны УАМ-50 – 28 нм, размеры пор для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-50 – от 2 до 12 нм, для рабочего образца – от 1-7 нм; толщина активный слоя мембраны УАМ-100 – 16 нм, размеры пор для воздушно-сухого образца мембраны УАМ-100 в диапазоне от 5 до 20 нм, для рабочего образца – от 3 до 16 нм.

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.

2. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Шестаков К.В., Ковалев С.В. Особенности рентгенодифрактометрических исследований структурных характеристик полимерных мембран // *Вестник технологического университета*. 2018. Т. 21. № 2. С. 22-26.

3. Ковалева О.А., Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н. Особенности рентгенодифрактометрических исследований структурных характеристик полимерных мембран // *Вестник Казанского*



- технологического университета. 2018. Т. 21. № 5. С. 58-64.
4. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В., Рыжкин В.Ю. Метод автоматизированного определения морфологии селективнопроницаемой поверхности полимерных мембран ОПМН-П и ОФМ-К // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 9. С. 34-40.
5. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review // *J. of Membrane Science*. 2016. Vol. 499. P. 201-233.
6. Лёзова О.С., Мясников Д.В., Шилова О.А., Иванова А.Г., Селиванов С.И. Исследование состава и структуры ионопроводящих мембран на основе поливинилового спирта методом спектроскопии ЯМР ^1H // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*. 2021. № 4-6. С. 93-105. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.04-06.093-105>
7. Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Шестаков К.В., Левин А.А. Структурные и проницаемые характеристики ацетатцеллюлозных мембран при очистке промышленных стоков гальванических производств // *Химическая технология*. 2018. Т. 19. № 2. С. 74-80.
8. Акберова Э.М., Колганов В.И., Коротков Д.В., Бабичев С.В. Физико-химические свойства и морфология поверхности гетерогенных ионообменных мембран после температурной модификации // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 5. С. 631-639.
9. Голева Е.А., Васильева В.И., Селеменов В.Ф., Кузнецов В.А. и др. Влияние фенилаланина на структуру профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 5. С. 640-652.
10. Яцев А.М., Акберова Э.М., Голева Е.А., Васильева В.И. и др. Диагностика изменений микроструктуры поверхности и объема сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе сильноминерализованных природных вод // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17. № 2. С. 313-322.
11. Васильева В.И., Акберова Э.М., Голева Е.А., Яцев А.М. и др. Изменение микроструктуры и эксплуатационных характеристик сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе природных вод // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017. № 4. С. 49-56.
12. Акберова Э.М., Васильева В.И., Костылев Д.В., Смагин М.А. РЭМ-анализ свойств поверхности экспериментальных сульфокатионообменных мембран RALEX // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 5. С. 557-565.
13. Сейтжанова М.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р. и др. Исследование природы функциональных групп графеновых мембран методом ИК-спектроскопии // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28. № 5. С. 494-500.
14. Хорохорина И.В. Дисс. докт. тех. наук. Тамбов. 2021. 407 с.
15. Жбанков Р.Г. Физика целлюлозы и ее производных. Минск. Наука и техника. 1983. 296 с.
16. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие. Баранул. Издательство Алт. Гос. Ун-та. 2002. 160 с.
17. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учеб. пособие. СПб. СПбГТУРП. 2014. Ч. 1. 53 с.
18. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М. Мир. 1965. 216 с.
19. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S. Study of the surface acetate-cellulose layer in the compositional membranes by the vibrational spectroscopy method. // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2020. Vol. 14. no. 5. P. 835-841.
20. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V. et al. Influence of the



structure of the surface cellulose acetate layer on the transport characteristics of ultra-filtration composite membranes // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2021. Vol. 94. no. 2. P. 384-391.

References

1. Zuo K., Wang K., DuChanois R.M., Fang Q., Deemer E.M., Huang X., Xin R., Said I.A., He Z., Feng Y., Walker W.Sh., Lou J., Elimelech M., Huang X., Li Q. Selective membranes in water and wastewater treatment: Role of advanced materials. *Materials Today*. 2021; 81. <https://doi.org/10.1016/j.mat-tod.2021.06.013>
2. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Shestakov K.V., Kovalev S.V. Osobennosti rentgenodifraktoметрических исследований структурных характеристик полимерных мембран *Vestnik Technologicheskogo University*. 2018; 21(2): 22-26.
3. Kovaleva O.A., Lazarev S.I., Kovalev S.V., Konovalov D.N. Sravnitel'noe issledovanie metodov razdeleniya tekhnologicheskikh rastvorov i stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv *Vestnik Kazanskogo Technologicheskogo University*. 2018; 21(5): 58-64.
4. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kovalev S.V., Ryzhkin V.Yu. Metod avtomatizirovannogo opredeleniya morfologii selektivnoproneimajemykh poverhnosti polimernykh membran OPMN-P i OFAM-K. *Factory laboratory. Diagnostics of materials*. 2018; 84(9): 34-40.
5. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review. *J. of Membrane Science*. 2016; 499: 201-233.
6. Lyozova O.S., Myasnikov D.V., Shilova O.A., Ivanova A.G., Selivanov S.I. Issledovanie sostava i struktury ionoprovodyashchih membran na osnove polivinilovogo spirta metodom spektroskopii YAMR 1N. *Alternative energy and ecology (IS-JAEE)*. 2021; 4-6: 93-105. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.04-06.093-105>
7. Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Shestakov K.V., Levin A.A. Issledovanie sostava i struktury ionoprovodyashchih membran na osnove polivinilovogo spirta metodom spektroskopii YAMR 1N. *Chemical Technology*. 2018; 19(2): 74-80.
8. Akberova E.M., Kolganov V.I., Korotkov D.V., Babichev S.V. Fiziko-himicheskie svoystva i morfologiya poverhnosti geterogennykh ionoobmennyykh membran posle temperaturnoj modifikacii *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2016; 16(5): 631-639.
9. Goleva E.A., Vasilyeva V.I., Selmenev V.F., Kuznetsov V.A. et al. Vliyanie fenilalanina na strukturu profilirovannoj sul'fokationoobmennoj membrany MK-40. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2016; 16(5): 640-652.
10. Yatsev A.M., Akberova E.M., Goleva E.A., Vasilyeva V.I. et al. Diagnostika izmenenij mikrostruktury poverhnosti i ob"ema sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri elektrodialize sil'nomineralizirovannykh prirodnykh vod. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2017; 17(2): 313-322.
11. Vasilieva V.I., Akberova E.M., Goleva E.A., Yatsev A.M. et al. Izmenenie mikrostruktury i ekspluatatsionnykh harakteristik sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri elektrodialize prirodnykh vod. *Surface. X-ray, synchrotron and neutron research*. 2017; 4: 49-56.
12. Akberova E.M., Vasilyeva V.I., Kostylev D.V., Smagin M.A., REM-analiz svoystv poverhnosti eksperimental'nykh sul'fokationoobmennyykh membran RALEX. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2019; 19(5): 557-565.
13. Seitzhanova M.A., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Khairulin S.R. et al. Issledovanie prirody funkcional'nykh grupp grafenovykh membran metodom IK-spektroskopii *Chemistry for sustainable development*. 2020; 28(5): 494-500.
14. Horohorina I.V. Diss. dokt. tekhn. nauk. Tambov. 2021. 407 p.



15. Zhbakov R.G. *Phizika celluloz i ee proizvodnih*. Minsk. Nauka i tehnika. 1983. 296 p.

16. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B. *Methods for the study of wood and its derivatives: textbook*. Benefit. Baranul. Alt. State University. 2002. 160 p.

17. Terent'eva E.P., Udovenko N.K., Pavlova E.A. *Chemistry of wood, cellulose and synthetic polymers: textbook*. SPb., SPbG-TURP. 2014. Part 1. 53 p.

18. Nakasini K. *Infrakrasnie spectri i stroenie organicheskikh coedinenii. A practical guide* M. Mir. 1965. 216 p.

19. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S. Study of the surface acetate-cellulose layer in the compositional membranes by the vibrational spectroscopy method. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 2020. 14; (5): 835-841.

20. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V. et al. Influence of the structure of the surface cellulose acetate layer on the transport characteristics of ultra-filtration composite membranes. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2021; 94(2): 384-391.

Информации об авторах / Information about the authors

И.В. Хорохорина – д.т.н., доцент кафедры «Природопользование и защита окружающей среды», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

С.И. Лазарев – д.т.н., профессор кафедры «Механика и инженерная графика», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

К.К. Полянский – д.т.н., Заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры коммерции и товароведения, Воронежский филиал «Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова», Воронеж, Россия

М.И. Михайлин – аспирант, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

С.А. Вязовов – к.т.н., доцент кафедры «Механика и инженерная графика», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

I.V. Khorokhorina – Associate Professor of the Department of Nature Management and Environmental Protection, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru

S.I. Lazarev – Professor of the Department of Mechanics and Engineering Graphics, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: lazarev.sergey.1962@mail.ru

K.K. Polyansky – Honored Scientist of the Russian Federation, Professor of the Department of Commerce and Commodity Science, grand Ph.D, Voronezh branch of the Russian University of Economics named G.V. Plekhanov", Voronezh, Russian Federation

M.I. Mikhailin – PhD student, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: 9.5k-tresh@mail.ru

S.A. Vyazovov – Associate Professor of the Department of Mechanics and Engineering Graphics, grand Ph.D, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, e-mail: ksva@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12.11.2021; одобрена после рецензирования 24.03.2022; принята к публикации 31.03.2022.

The article was submitted 12.11.2021; approved after reviewing 24.03.2022; accepted for publication 31.03.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.72

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9225

Сорбция ионов вольфрама (VI) на цеолитсодержащих туфах месторождений Забайкалья

Сэсэг Сергеевна Санжанова[✉]

Геологический институт им. Н.Л. Добрецова Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ, Россия

[✉]Sanzhanova@geo.stbur.ru

Аннотация. В данной работе исследована сорбция ионов W(VI) на природных цеолитсодержащих туфах с использованием современных методов анализа, в числе которых кристалл-дифракционный спектрометр ARL Perform'X, атомно-эмиссионный спектрометр Оптима-2000 DV с ИСП (анализ вольфрама в цеолитсодержащих туфах и растворах), спектрометры PinAAcle 900 F, UNICO 1201 (силикатный анализ пород), ИК-Фурье спектрометр Termo Scientific Nikolet 6700, электронно-сканирующий микроскоп LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350. Цель работы – определить сорбционную способность природных цеолитов по отношению к ионам W(VI) из водных растворов. Выявлена высокая сорбционная емкость цеолитсодержащих туфов двух месторождений Забайкалья (Россия) при pH~8. На основании данных ИК-спектроскопии и электронной микроскопии предположено, что сорбция ионов W(VI) на цеолитсодержащих туфах в нейтрально-щелочных условиях протекает по механизму ионного обмена кальция на натрий и последующей физической сорбции на их поверхности. Таким образом, цеолитсодержащие туфы могут быть использованы в очистке промышленных растворов и стоков в нейтрально-щелочных условиях среды.

Ключевые слова: цеолитсодержащие туфы, природные сорбенты, ионы вольфрама

Благодарности: исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту № АААА-А21-121011890033-1. Автор благодарит к.х.н. Э.Л.Зонхоеву за всестороннюю помощь в работе над статьей.

Для цитирования: Санжанова С.С. Сорбция ионов вольфрама (VI) на цеолитсодержащих туфах месторождений Забайкалья // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 205-213. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9225>

Original article

Sorption of tungsten (VI) ions on zeolite-bearing tuffs of deposits in Transbaikalia

Seseg S. Sanzhanova[✉]

Dobretsov Geological Institute of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Ulan-Ude, Russian Federation

[✉]Sanzhanova@geo.stbur.ru

Abstract. In this study, we investigated the sorption of W(VI) ions on natural zeolite-containing tuffs using modern methods of analysis, including an ARL Perform'X crystal diffraction spectrometer, an Optima-2000 DV atomic emission spectrometer with ICP (analysis of tungsten in zeolite-containing tuffs and solutions), PinAAcle 900 F, UNICO 1201 spectrometers (silicate rock analysis), Termo Scientific Nikolet 6700 IR Fourier

spectrometer, LEO 1430VP scanning electron microscope with INCA Energy 350 energy dispersive spectrometer. The purpose of this study was to determine the sorption capacity of natural zeolites in relation to W(VI) ions from aqueous solutions. The high sorption capacity of zeolite-containing tuffs from two deposits in Transbaikalia (Russia) at pH~8 has been revealed. Based on the data of IR spectroscopy and electron microscopy, it was suggested that the sorption of W(VI) ions on zeolite-containing tuffs under neutral-alkaline conditions proceeds by the mechanism of ion exchange of calcium for sodium and subsequent physical sorption on their surface. Thus, zeolite-containing tuffs can be used in the purification of industrial solutions and effluents under neutral-alkaline environmental conditions.

Keywords: zeolite-containing tuffs, natural sorbents, tungsten ions

For citation: Sanzhanova S.S. Sorption of tungsten (VI) ions on zeolite-bearing tuffs of deposits in Transbaikalia. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 205-213. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9225>

Введение

Вольфрам используется в легировании сталей и сплавов [1, 2], производстве деталей современной микроэлектроники [3], новых фототермических материалов [4]. Поскольку вольфрам относится к тяжелым химическим элементам, необходим контроль его миграции в окружающей среде. Существует потенциальная опасность загрязнения сточных вод вольфрамом при переработке жидких отходов перерабатывающей промышленности [5], твердых вольфрамсодержащих отходов [6]. В литературе освещены способы очистки воды от ионов вольфрама модифицированным монтмориллонитом [7], оксидами металлов [8, 9], ионитами [10], макропористыми смолами [11].

Ионы вольфрама в водных растворах при pH<6.5 находятся большей частью в форме вольфрамат-ионов WO_4^{2-} [12, 13]. Подкисление растворов приводит к поликонденсации и превращению в изополианионы разного состава $[W_nO_{3n+a}]^{2a-}$, в присутствии комплексообразователей образуются гетерополианионы $[R_mW_nO_{3n+a}]^{(2a+mx)-}$, конечным продуктом реакции являются труднорастворимые триоксиды $[WO_3]_n \cdot mH_2O$ [12]. В разбавленных растворах с концентрацией вольфрама $<1 \cdot 10^{-5}$ М полимеризация не происходит [13].

Природные цеолиты используются как сорбенты ионов Zn, Pb, Cu из техногенных смесей [14, 15]. Цеолитсодержащие туфы представляют собой парагенезис цеолита и примесных минералов, обладающие пористой системой из микропор,

макропор и каналов [16]. Такая развитая структура строения позволяет цеолитсодержащим туфам эффективно сорбировать различные ионы [16-18]. Цеолиты еще называют молекулярными ситами из-за их сорбционных и ионообменных свойств [17]: они имеют активные кислотные центры - поверхностные гидроксильные группы и трехкоординированные ионы алюминия; для цеолитов характерен ионный обмен между ионами матрицы и сорбата, например, Ca^{2+} на $2Na^+$; $Na^+ - K^+$; Na^+ , $Al^{3+} - Si^{3+}$ и Ca^{2+} , $Al^{3+} - Na^+$, Si^{3+} . Цель работы – выявить сорбционную способность цеолитсодержащих туфов по отношению к ионам вольфрама (VI) из водных растворов.

Экспериментальная часть

В данной работе использованы цеолитсодержащие туфы Холинского и Мухорталинского месторождений Забайкалья (далее X- и M-туфы), натрий вольфрамвокислый 2-водный (чда), 0.0001-0.05 М растворы Na_2WO_4 с pH 8 и 2, где растворы с pH 2 получены добавлением HCl. Туфы первого месторождения содержат до 70% клиноптилолита, второго – до 40% морденита.

Анализ образцов проводился в Центре коллективного пользования ГИН СО РАН (Улан-Удэ). Содержание вольфрама в твердых пробах после сорбции определялось методом РФА на спектрометре ARL Perform'X; в жидких растворах – АЭС на Оптима-2000 DV с ИСП. Силикатный анализ пород проведен «мокрым» способом, с привлечением

спектрофотометрического, потенциометрического, титриметрического и гравиметрического методов. Погрешность анализов составляла не более аттестованных значений для силикатного метода (%): SiO_2 – 0.7, Al_2O_3 – 0.74, TiO_2 – 0.028, Fe_2O_3 – 0.2, FeO – 0.31, MnO – 0.01, MgO – 0.2, Na_2O – 0.12, K_2O – 0.3, P_2O_5 – 0.001; W РФА – 0.00025, W АЭС – 0.001. Электронные микроснимки получены на микроскопе LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 в режиме VP с увеличением 200-1000. Для измерений pH растворов использовался pH-метр ЭКСПЕРТ-001 с допустимой погрешностью 0.02 pH. ИК-спектры сняты на приборе Termo Scientific Nicolet 6700 в области волновых чисел $4000\text{-}700\text{ см}^{-1}$ в ЦКП ВСГУТУ (Улан-Удэ).

Изотермы сорбции ионов вольфрама (VI) сняты в статических условиях на издробленных туфах с зернением 1-2 мм при соотношении туф:сорбат 1:10 из 0.0001-0.05 М растворов Na_2WO_4 с pH 8.1 в течение 5 суток. Разделение сорбентов от сорбата проводился водоструйным насосом с бумажным фильтром. Экспериментальные данные 3-6 параллельных опытов обрабатывались с помощью программы STATISTICA 6.0.

Обсуждение результатов

Изотермы сорбции ионов W(VI) на X- и M-туфах из щелочных растворов воль-

фрамата натрия в области низких концентраций имеют прямой участок, при увеличении концентрации внешнего раствора идут на крутой подъем, затем выходят на плато (рис. 1, кривые 1 и 2). Максимальная сорбционная емкость X-туфов достигает 2.9 ± 0.5 мг-экв/г и M-туфов – 1.95 ± 0.5 мг-экв/г. При этом зафиксировано снижение pH исходного 0.1 М раствора от 8.1 ± 0.02 до 7.7 ± 0.02 . Емкость пород из растворов с pH 2 значительно ниже (X-туфов 0.09 ± 0.01 , M-туфов 0.06 ± 0.01 мг-экв/г), здесь показатель pH повысился до 2.3 ± 0.02 . Цеолитсодержащие туфы в водных растворах подвержены гидролизу [17], поэтому происходит повышение pH растворов после сорбции. В растворах с pH~8 понижение величины pH в нашем случае объясняется связыванием OH-групп с ионами Ca^{2+} цеолитов. Химический анализ пород до и после сорбции после сорбции из 0.05 М раствора вольфрамата натрия с pH~8 показывает вынос ионов, кроме Na^+ (табл. 1).

ИК-спектры исходных X-туфов (рис. 2 спектр 1) и M-туфов (рис. 2, спектр 3) характеризуются самой сильной полосой поглощения (п. п) при $\sim 1000\text{ см}^{-1}$, относящейся к антисимметричным валентным колебаниям алюмосиликатного каркаса по внешним связям [17]. К деформационным колебаниям молекул воды в спектре первого сорбента принадлежит п. п. с

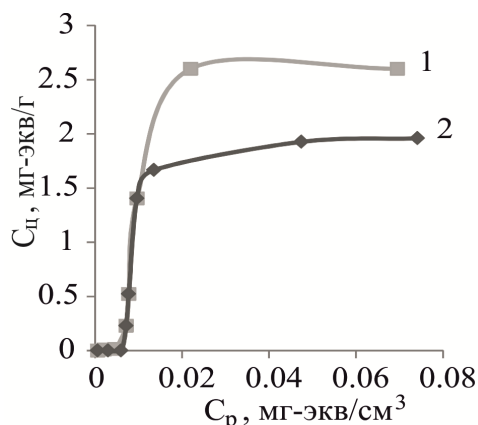


Рис. 1. Изотерма сорбции W (VI) на X-туфах (кривая 1), M-туфах (кривая 2).

Fig. 1. W (VI) sorption isotherm on X-tuffs (curve 1), M-tuffs (curve 2).

Таблица 1. Химический состав исходных пород до и после сорбции 0.05 М раствора вольфрамата натрия с рН~8, %

Table 1. Chemical composition of source rocks before and after sorption of 0.05 M sodium tungstate solution with pH~8, %

Химический состав	Х-туф		М-туф	
	до	после	до	после
SiO ₂	66.8	63.3	65.8	62.8
TiO ₂	0.74	0.69	0.11	0.09
Al ₂ O ₃	11.6	11.2	12	11.1
Fe ₂ O ₃	1.35	0.64	1.28	0.73
FeO	0.29	0.07	0.31	0.16
MnO	0.06	0.05	0.02	0.02
MgO	0.46	0.34	0.95	0.72
CaO	1.94	1.76	2.7	2.04
Na ₂ O	1.36	3.8	0.85	3.07
K ₂ O	3.91	3.88	4.11	3.03
P ₂ O ₅	0.012	0.01	0.01	0.01

максимумом при 1633 см⁻¹, в спектре второго – при 1643 см⁻¹. Следующая по интенсивности полоса с максимумом при 3731 см⁻¹ в спектре Х-туфов ответственна за валентные колебания поверхностных силанольных ОН-групп молекул воды. Аналогичные колебания с максимумом при 3744 см⁻¹ менее выразительны в спектре М-туфов. Кроме того, ИК-спектры обоих сорбентов содержат хорошо разрешенные п. п., принадлежащие колебаниям гидроксильных групп в молекулах воды: в спектре Х-туфов при 2893, 3012, 3192, 3270, 3363, 3421, 3515 см⁻¹, М-туфов – 2333, 2892, 3268, 3349, 3422, 3501, 3604, 3805, 3868 см⁻¹.

Анализ ИК-спектров после сорбции. Сорбция ионов W(VI) из 0.05 М раствора вольфрамата натрия с рН 8.1 вызвала изменения в ИК спектрах обоих исследованных туфов во всех группах характеристических частот (рис. 2, спектр 2 и 4). Так, наблюдается уменьшение интенсивности п. п. 1043 см⁻¹ у Х-туфов, 1023 см⁻¹ – М-туфов со смещением в низкочастотную область, появление слабых п. п. при 840 и 860 см⁻¹. Указанное изменение в спектрах обусловлено, вероятно, валентными колебаниями ионов вольфрама, однако наложение основных полос сорбентов в данной области не позволяет

надежно определить мерность сорбируемой формы. По справочным данным, валентные колебания ионов WO₄²⁻ проявляются при частотах 320, 405, 833, 928 см⁻¹ [19]. Полосы 990, 985, 1025 см⁻¹ характеризуют деформационные колебания δ(W–ОН) [20], которые накладываются в область влияния клиноптилолита (1074 см⁻¹) [16].

После сорбции ионов W(VI) в области волновых чисел 3400-3800 см⁻¹ в спектре Х-туфов исчезла п.п. при 3731 см⁻¹ (рис. 2, спектр 2), принадлежащая изолированным силанольным ОН-группам; появилась п.п. при 2331 см⁻¹, отсутствовавшая в спектре исходного цеолита. В спектре М-туфов (рис. 2, спектр 4) наблюдается сдвиг п.п. при 3744 см⁻¹ в низкочастотную область до 3727 см⁻¹ с возрастанием ее интенсивности, п. п. 2337 см⁻¹ становится интенсивнее.

Исчезновение поверхностных силанольных ОН-групп, предположительно, обязано физической адсорбции вольфрамат-ионов посредством образования водородной связи между кислородом вольфрамат-иона с водородом гидроксильной группы. При этом кислород сорбируемого иона оттягивает водород гидроксильной группы так, что валентные колебания гидроксильной группы проявля-

Таблица 2. Элементный состав (%) X- и M-туфов в точках, указанных на рис. 3, 4
 Table 2. Elemental composition (%) of X-tuffs and M-tuffs at the points shown in Figs. 3, 4

№	Na	Al	Si	K	Ca	W	Na	Al	Si	K	Ca	W
	X-туф исходный (рис. 3а)						X-туф после сорбции W(VI) при pH 8.1±0.02 (рис.3б)					
1	1.52	7.39	35.5	3.3	2.14	0	5.52	9.25	42.16	3.87	1.26	9.36
2	1.02	6.99	37.96	3.16	1.63	0	4.91	8.44	38.93	4.53	1.59	10.86
3	0.4	6.22	24.66	8.35	1.9	0	2.38	2.5	8.86	1.57	10.51	57.83
4	1.57	7.58	37	3.45	1.97	0	2.72	3.25	11.59	1.48	9.99	57.75
5	0.62	5.51	27.03	3.21	1.8	0	2.17	3.25	11.84	1.62	9.48	51.74
X-туф после сорбции W (VI) при pH 2±0.02(рис. 3в)						M-туф исходный (рис. 4а)						
1	1.55	6.15	33	3.14	0.5	3.22	1.83	8.79	46.2	2.98	1.94	0
2	1.91	7.29	35.26	5.04	0.4	8.6	1.5	8.57	41.67	4.66	1.6	0
3	1.11	5.64	24.28	5.66	0.25	6.76	0.87	6.19	30.56	4.75	1.31	0
4	2.14	7.83	35.52	5.88	0.31	7.09	0.51	4.53	19.67	8.27	0.56	0
5	1.03	4.94	20.17	5.64	0.27	6.76	0.42	4.27	24.12	4.33	0.48	0
M-туф после сорбции W (VI) при pH 8.1±0.02(рис.4б)						M-туф после сорбции W (VI) при pH 2±0.02 (рис. 4в)						
1	2.97	6.72	33.77	4.6	0.56	2.54	0.72	3.91	23.42	3.19	1.12	12.44
2	0.92	8.9	34.24	11	0.72	4.27	0.91	4.21	23.45	1.02	1.51	12.92
3	2.35	5.74	30.7	1.94	0.83	3.92	0.32	3.42	17.41	4.81	0.8	21.5
4	2.29	5.71	35.5	2.03	0.66	2.8	0.31	1.58	7.4	2.67	0.69	12.05
5	0.76	1.16	2.6	1.49	9.51	45.8	0.53	3.69	22.57	1.03	1.64	13.4

ются в низкочастотной области, а образование координационной связи кислорода ОН-группы с атомом металла понижает частоту валентных колебаний ОН-групп [21]. Также образование водородной связи между ионом вольфрамата и гидроксильной группой молекул воды в цеолите сказалось на уменьшении интенсивности и сдвиге п. п. в высокочастотную область от 1633 до 1639 см⁻¹ полосы деформационных колебаний воды в спектре X-туфов, аналогичный сдвиг п.п. от 1643 до 1647 см⁻¹ отмечен в спектре M-туфов.

Сорбция цеолитсодержащих туфов 0.05 М раствора вольфрамата натрия при pH 8.1 сопровождается образованием осадков на поверхности зерен и в растворе (рис. 3, 4). На электронных микрофотографиях идентифицируются прозрачно-белые кристаллы призматической формы с размерами до 3 мкм (рис. 3б, 4б). Полуколичественный анализ (табл. 2), по

данным электронного микроскопа, указывает, что кристаллы состоят из ионов кальция и вольфрама. Также силикатный состав осадка, собранного с поверхности зерен и бумажного фильтра, просушенного при 100°C до постоянной массы, подтверждает преобладающее содержание этих элементов (%): W – 49.2, CaO – 25.9, SiO₂ – 8.6, TiO₂ – 0.6, Al₂O₃ – 1.97, Fe₂O₃ – 0.1, FeO – 0.19, MnO – 0.06, MgO – 0.11, Na₂O – 0.54, K₂O – 0.4, P₂O₅ – 0.01. Это обстоятельство позволяет делать вывод о том, что в щелочной среде ионы вольфрама сорбируются на поверхности цеолитсодержащих пород, вероятно, в виде малорастворимого вольфрамата кальция.

После контакта туфов X и M с растворами W (VI) с pH 2 в ИК-спектрах значительных изменений интенсивности и смещений полос поглощения не произошло. На поверхности цеолитсодержащих

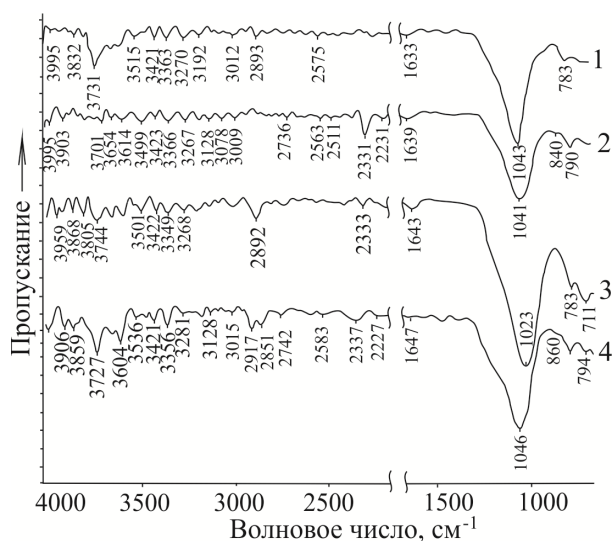


Рис. 2. ИК-спектры исходных X- и M-туфов (спектры 1 и 3), после сорбции W (VI) (спектры 2 и 4).

Fig. 2. IR spectra of initial X-tuffs and M-tuffs (spectra 1 and 3), after sorption of W (VI) (spectra 2 and 4).

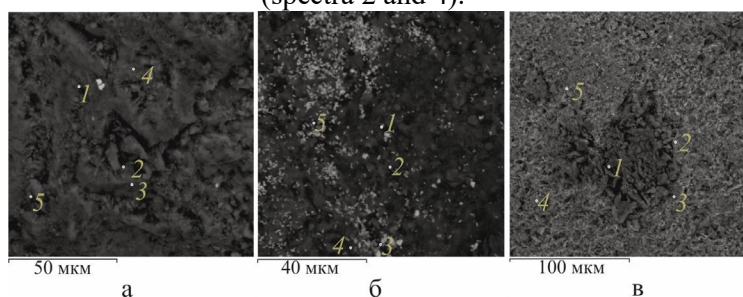


Рис. 3. Вид поверхности зерна X-туфа: исходного (а), после сорбции W (VI) при pH 8.1 (б) и pH 2 (в)

Fig. 3. Grain surface of X-tuff: initial (a), after sorption of W (VI) at pH 8.1 (b) and pH 2 (c)

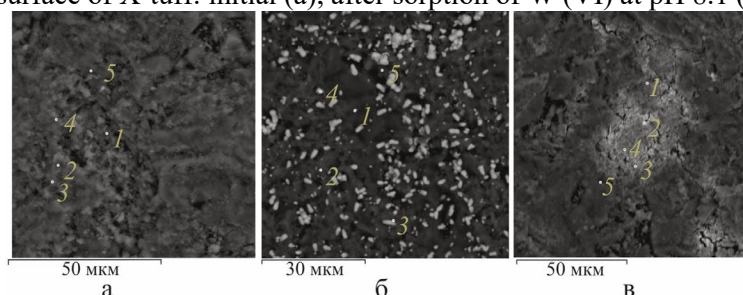


Рис. 4. Вид поверхности зерна M-туфа: исходного (а), после сорбции W (VI) при pH 8.1 (б) и pH 2 (в)

Fig. 4. Grain surface of M-tuff: initial (a), after sorption of W (VI) at pH 8.1 (b) and pH 2 (c)

туфов после сорбции в кислых условиях замечен более мелкодисперсный осадок (рис. 3 в, 4 в), в отличие от сорбции из щелочных растворов.

Заклучение

Цеолитсодержащие туфы Холинского и Мухорталинского месторождений За-

байкаля в щелочной среде обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам W(VI). В результате сорбции ионов вольфрама на поверхности зерен цеолитсодержащих туфов образуется кристаллическая фаза вольфрамата кальция, адсорбированная по меха-



низму физической адсорбции за счет образования водородных связей с поверхностными ОН-группами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы

1. Fan X., Kuhn B., Pöpperlová J., Bleck W., Krupp U. Compositional optimization of high-performance ferritic (HiperFer) steels-effect of niobium and tungsten content. // *Metals*. 2020. Vol. 10. no. 10. P. 1-9.

2. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC-15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by the electroerosive dispersion of VK15 alloy wastes in water // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021. Vol. 62. no. 1. P. 97-106.

3. Aamir L. Novel p-type Ag-WO₃ nanocomposite for low-cost electronics, photocatalysis, and sensing: synthesis, characterization, and application // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 864. 158108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158108>

4. He C., Gao, X., Qiu X., Yu D., Guo H., Liu G. Scalable and ultrathin high-temperature solar selective absorbing coatings based on the high-entropy nanoceramic AlCrW-TaNbTiN with high photothermal conversion efficiency // *Solar RRL*. 2021. Vol. 5. no. 4. 2000790.

5. Shen L., Lia X., Lindberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability // *Minerals Engineering*. 2019. Vol. 142. 105934.

6. Danga D.H., Zhangb Z. Hazardous motherboards: Changes in metal contamination related to the evolution of electronic technologies // *Environmental Pollution*. 2021. Vol. 268. 115731.

7. Ординарцев Д.П., Свиридов А.В., Свиридов В.В. Адсорбционное извлечение ванадия, молибдена и вольфрама из кислых растворов на модифицированном монтмориллоните // *Физическая химия*. 2018. Т. 92. № 10. С. 1648-1652.

вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

8. Харламов И.П., Кривенкова Н.П., Бырко В.М. Хроматографическое разделение ниобия, молибдена и вольфрама на окиси алюминия // *Заводская лаборатория*. 1973. Т. 36. № 12. С. 1428-1433.

9. Семенов М.Н., Блохин А.А., Таушканов В.П. Применение гидратированных оксидов многовалентных металлов для глубокой очистки соединений молибдена от вольфрама // *Прикладная химия*. № 7. 1984. С. 1501-1504.

10. Холмогоров А.Г., Мохосоев М.В., Зонхоева Э.Л. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама. Новосибирск. Наука. 1985. 181 с.

11. Zhongwei Zhao, Jialiang Zhang, Xingyu Chena, Xuheng Liu, Jiangtao Li, Weiguang Zhang. Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: Equilibrium adsorption for single and binary systems // *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 140. P. 120-127.

12. Бурцева К.Г., Воропанова Л.А., Кочубей Л.А. Об изополисоединениях молибдена и вольфрама // *Неорганическая химия*. 1984. Т. 29. Вып. 6. С. 1463-1467.

13. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ, Бурятское книжное издательство, 1977, 168 с.

14. Эпова Е.С., Еремин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А. Изучение комплексной сорбции в системе геотехногенные растворы – цеолитовые породы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. № 2. С. 207-210.

15. Buenaño X., Canoira L., Martín Sánchez D., Costafreda Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, and Al³⁺ // *J. Environmental Science and Pollution Research*. 2017. Vol. 24. P. 6794-680.

16. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М. Химия. 1985. 58 с.

17. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. Мир. 1976. 781 с.

18. Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С. Исследование сорбционного взаимодействия в системе селенит натрия - цеолит-содержащий туф методом растровой электронной микроскопии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 3. С. 404-411.

19. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. Мир. 1966. 151 с.

20. Матвейчук Ю.В. ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне pH // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 56-63.
<https://doi.org/10.6060/tcct.2017601.5335>

21. Харланов А.Н., Шилина М.И. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов. М. МГУ. 2011. 110 с.

References

1. Fan X., Kuhn B., Pöpperlová J., Bleck W., Krupp U. Compositional optimization of high-performance ferritic (HiperFer) steels-effect of niobium and tungsten content. *Metals*. 2020; 10(10): 1-9.
<https://doi.org/10.3390/met10101300>

2. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC-15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by the electroerosive dispersion of VK15 alloy wastes in water. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021; 62(1): 97-106.
<https://doi.org/10.3103/S1067821221010065>

3. Aamir L. Novel p-type Ag-WO₃ nanocomposite for low-cost electronics, photocatalysis, and sensing: synthesis, characterization, and application. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 864: 158108.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158108>

4. He C., Gao, X., Qiu X., Yu D., Guo H., Liu G. Scalable and ultrathin high-temperature solar selective absorbing coatings based on the high-entropy nanoceramic AlCrW-TaNbTiN with high photothermal conversion efficiency. *Solar RRL*. 2021; 5(4): 2000790.

<https://doi.org/10.1002/solr.202000790>

5. Shen L., Lia X., Lindberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*. 2019; 142: 105934.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105934>

6. Danga D.H., Zhang Z. Hazardous motherboards: Changes in metal contamination related to the evolution of electronic technologies. *Environmental Pollution*. 2021; 268: 115731.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115731>

7. Ordinarcev D.P., Sviridov A.V., Sviridov V.V. Adsorbционноe izvlechenie vanadiya, molibdena i vol'frama iz kislykh rastvorov na modifitsirovannom montmorillonite. *Fizicheskaya himiya*. 2018; 92(10): 1648-1652.
<https://doi.org/10.1134/S0044453718100229>

8. Harlamov I.P., Krivenkova N.P., Byrko V.M. Primenenie gidratirovannykh oksidov mnogovalentnykh metallov dlya glubokoj ochistki soedinenij molibdena ot vol'frama. *Zavodskaya laboratoriya*. 1973; 36(12): 1428-1433.

9. Semenov M.N., Blohin A.A., Taushkanov V.P. Hromatograficheskoe razdelenie niobiya, molibdena i vol'frama na okisi alyuminiya. *Prikladnaya himiya*. 1984; 7: 1501-1504.

10. Holmogorov A.G., Mohosoev M.V., Zonhоеva E.L. Modifitsirovannye ionity v tekhnologii molibdena i vol'frama. Novosibirsk. Nauka Publ. 1985. 181 p.

11. Zhongwei Zhao, Jialiang Zhang, Xingyu Chena, Xuheng Liu, Jiangtao Li, Weiguang Zhang. Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: Equilibrium adsorption for single and binary systems. *Hydrometallurgy*. 2013; 140: 120-127.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.014>



12. Burceva K.G., Voropanova L.A., Kochubej L.A. Ob izopolisoedineniyah molibdena i vol'frama. *Neorganicheskaya himiya*. 1984; 29(6): 1463-1467.
13. Mohosoev M.V., Shevcova N.A. Sosoyaniye ionov vol'frama v vodnyh rastvorah. Ulan-Ude. Buryatskoe knizhnoye izdatel'stvo. 1977. 168 p.
14. Epova E.S., Eremin O.V., Filenko R.A., Yurgenson G.A. Izuchenie kompleksnoy sorbcii v sisteme geotekhnogennyye rastvory – ceolitovyye porody. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2013; 21(2): 207-210.
15. Buenaño X., Canoira L., Martín Sánchez D., Costafreda Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , and Al^{3+} . *Environmental Science and Pollution Research*. 2017; 24: 6794-680. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8177-9>
16. Cicishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. Prirodnyye ceolity. M. Himiya Publ. 1985. 224 p.
17. Brek D. Ceolitovyye molekulyarnyye sita. M. Mir Publ. 1976. 781 p.
18. Zonhoveva E.L., Sanzhanova S.S. Issledovaniye sorbcionnogo vzaimodeystviya v sisteme selenit natriya - ceolitsoderzhashchij tuf metodom rastrovoy elektronnoy mikroskopii. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(3): 404-411.
19. Nakomoto K. Infrakrasnyye spektry neorganicheskikh i koordinacionnykh soedineniy. M. Mir Publ. 1966. 151 p.
20. Matvejchuk Yu.V. IK-Fur'e-spektroskopicheskoye issledovaniye rastvorov vol'framata i molibdata natriya v shirokom diapazone pH. *Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2017; 60(1): 56-63. <https://doi.org/10.6060/tct.2017601.5335>
21. Harlanov A.N., Shilina M.I. Infrakrasnaya spektroskopiya dlya issledovaniya adsorbcionnykh, kislotnykh i osnovnykh svoystv poverhnosti geterogennykh katalizatorov. M. MGU imeni M.V.Lomonosova himicheskij fakul'tet MGU. 2011. 110 p.

Информации об авторах / Information about the authors

С.С. Санжанова – к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории гидрогеологии и геоэкологии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт им. Н.Л. Добреева Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

S.S. Sanzhanova – PhD, Junior Researcher, Dobretsov Geological Institute of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation, Sanzhanova7@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 06.05.2021; одобрена после рецензирования 11.04.2022; принята к публикации 18.04.2022.

The article was submitted 06.05.2021; approved after reviewing 11.04.2022; accepted for publication 18.04.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 632.24

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9226

Анализ хроматограмм секвенирования для идентификации грибковых патогенов ясеня на территории г. Воронежа

Инна Юрьевна Буракова^{1,2✉}, Артём Петрович Гуреев^{1,2},
Елена Юрьевна Аминева³, Станислав Геннадьевич Ржевский³
Василий Николаевич Попов^{1,2}

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт лесной генетики, селекции и биотехнологии, Воронеж, Россия

✉ vitkalovai@inbox.ru

Аннотация. На территории г. Воронежа, как и во многих других регионах России, наблюдается интенсивное усыхание ясеня. Однако на данный момент для г. Воронежа исследования по изучению патогенов отсутствуют. Для идентификации видовой принадлежности грибов, поражающих ясеня, мы культивировали их на питательной среде, выделяли и очищали ДНК с использованием сорбционных спинколонок, амплифицировали и секвенировали ITS участки ДНК. Анализ полученных в результате секвенирования хроматограмм позволил определить видовую принадлежность грибов, поражающих ясени. Стоит отметить, что анализ хроматограмм, полученных в результате секвенирования ДНК изучаемых грибов, не выявил *Hymenoscyphus fraxineus*, грибковый патоген, который являлся наиболее очевидным кандидатом на основную причину усыхания ясеня, так как данный гриб сильно сократил популяцию ясеня в Центральной и Северной Европе, а также был ранее обнаружен в Воронежской области на территории Теллермановского опытного лесничества. Напротив, в одном из деревьев был идентифицирован *Fusarium avenaceum*, который считается эндофитом ясеня и, по некоторым данным, обладает антагонистической активностью по отношению к *H. fraxineus*. Но, тем не менее, на двух деревьях была определена ДНК *Erysiphe salmonii*, гриба вида мучнисторосяных грибов, который ранее поражал ясени на территории Восточной Европы. В свою очередь на хроматограммах были выявлены пики, которые соответствовали нуклеотидным последовательностям ДНК *Aspergillus niger*, *Coprinellus micaceus* и *S. ovatus*. Результаты данного исследования применимы в экономико-экологической отрасли лесного хозяйства Воронежской области для проектирования стратегии целенаправленной борьбы с эпидемией усыхания ясеня на территории г. Воронежа.

Ключевые слова: *Fraxinus excelsior* L.; *Hymenoscyphus fraxineus*; грибковый патоген; секвенирование; анализ хроматограмм

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания университетам в области научной деятельности на 2020–2022 годы (проект FZGU-2020-0044) и Гранта Президента для поддержки ведущих научных школ (Соглашение НШ-1375.2022.5).

Для цитирования: Буракова И.Ю., Гуреев А.П., Аминева Е.Ю., Ржевский С.Г., Попов В.Н. Анализ хроматограмм секвенирования для идентификации грибковых патогенов ясеня на территории г. Воронежа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 2. С. 214–223. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9226>



Original article

Analysis of sequencing chromatograms for the identification of ash fungal pathogens in the territory of Voronezh

Inna Yu. Burakova^{1,2✉}, Artem P. Gureev^{1,2}, Elena Yu. Amineva³,
Stanislav G. Rzhnevsky³, Vasily N. Vasily N. ^{1,2}

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

³All-Russian Research Institute of Forest Genetics, Breeding, and Biotechnology, Voronezh, Russian Federation

✉vitkalovai@inbox.ru

Abstract. Within the territory of the city of Voronezh, as in many other regions of Russia, intensive die-back of ash is observed. However, to date, the study of pathogens in the city of Voronezh have not been performed. For the identification of the species of ash-infecting fungi, we cultivated them on a nutrient medium, isolated and purified the DNA using sorption spin columns, and amplified and sequenced the ITS regions of DNA. Analysis of the chromatograms obtained as a result of sequencing made it possible to determine the species of fungi that infect ash trees. It should be noted that the analysis of chromatograms obtained as a result of DNA sequencing of the studied fungi did not reveal *Hymenoscyphus fraxineus*, a fungal pathogen that was the most obvious candidate for the main cause of ash die-back, since this fungus greatly reduced the population of ash in Central and Northern Europe, and was also found in the Voronezh region on the territory of the Tellerman experimental forestry. On the contrary, in one of the trees *Fusarium avenaceum* was identified, which is considered an endophyte of the ash tree and, according to some reports, has antagonistic activity against *H. fraxineus*. However, the DNA of *Erysiphe salmonii*, a powdery mildew fungus that previously affected ash trees in Eastern Europe, was determined on two trees. In turn, the chromatograms revealed peaks that corresponded to the nucleotide sequences of DNA of *Aspergillus niger*, *Coprinellus micaceus*, and *C. ovatus*. The results of this study are applicable in the economic and environmental sector of forestry in the Voronezh region for designing a strategy for targeted combating the epidemic of ash die-back in the city of Voronezh.

Keywords: *Fraxinus excelsior* L.; *Hymenoscyphus fraxineus*; fungal pathogen; sequencing; chromatogram analysis

Acknowledgments: the study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State assignment for universities in the area of research for 2020–2022 (project FZGU-2020-0044) and the Grant of the President of the Russian Federation to Support Leading Scientific Schools of the Russian Federation (Agreement NSh-1375.2022.5).

For citation: Burakova I. Yu., Gureev A. P., Amineva E. Yu., Rzhnevsky S. G., Popov V. N. Analysis of sequencing chromatograms for the identification of ash fungal pathogens in the territory of Voronezh. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 214-223. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9226>

Введение

Ясень обыкновенный (*Fraxinus excelsior* L.) – широко распространённое дерево на территории европейской части России. Его довольно часто можно встретить не только в составе лесных насаждений, но и на улицах, в парках, скверах. Считается декоративной древесной породой [1]. Обладая мощными защитными свойствами, ясень хорошо адаптируется к загрязнению атмосферы и достаточно устойчив к условиям городской среды,

что позволяет использовать его в качестве озеленителя [2]. Также ясень широко применяется при создании лесополос. В настоящее время значительное количество деревьев подвергается биотическим стрессам, вызванным интродуцированными патогенами и насекомыми-паразитами. В последние десятилетия во многих регионах наблюдаются вспышки эпидемий, связанных с патогенами, что сказывается на экономическом и / или экологическом состоянии стран [3].

Рубеж XX и XXI веков ознаменовался резким сокращением популяции некоторых видов ясеня на обеих сторонах света. Болезнь усыхания ясеня, вызванная грибковым патогеном *Hymenoscyphus fraxineus*, сильно сократила его популяцию в Центральной и Северной Европе [4]. Ясеновая изумрудная узкотелая златка (*Agrilus planipennis*) привела к сильному сокращению ясеновых лесов в Северной Америке [5]. Ареалы распространения вредителя и патогена совпали в Европейской части России, что привело к крайне резкому сокращению ясеновых лесов [6]. Согласно худшему сценарию, оба этих вредителя могут вызвать полное исчезновение отдельных видов ясеня [7].

На территории Воронежской области на долю ясеня приходится около 16.1 тыс. га, что составляет примерно 4.5% от всех лесных древесных пород [8]. В основном ясень встречается как спутник дуба в Теллермановском, Бутурлиновском, Воронцовском, Воронежском и других лесничествах [9].

В г. Воронеже *A. planipennis* был обнаружен еще в 2013 году [10], *H. fraxineus* впервые идентифицировали в 2016 г. в лесостепной зоне на юге области [11]. Данные исследования, где всего на ясеня было выявлено более 60 видов грибов, 35% из которых являются возбудителями болезней, проводились сотрудниками Института лесоведения РАН на территории Теллермановского опытного лесничества [12]. Ввиду того, что подобные работы по изучению патогенов ясеня из других мест произрастания на территории г. Воронежа отсутствуют, а также в силу массовой гибели и деградации ясеня нами было инициировано настоящее исследование.

Целью работы является идентификация видовой принадлежности грибов, поражающих ясени, были использованы молекулярно-генетические методы, которые включают в себя выделение ДНК и очистку с использованием сорбционных спин-колонок, а также получение данных

о генетической последовательности с помощью прямого секвенирования по методу Сэнгера. Анализ полученных с помощью данного метода хроматограмм позволил идентифицировать видовую принадлежность грибов, поражающих ясени г. Воронежа на территории Воронежской нагорной дубравы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы плесневые грибы и плодовые тела грибов, собранных со взрослых деревьев ясеня из насаждения естественного происхождения, располагающегося на территории государственного природного заказника областного значения «Воронежская нагорная дубрава», координаты которых предоставлены в таблице 1.

Культивирование плесневых грибов было произведено с использованием коммерческой питательной среды № 2 ГРМ (Сабура) (ФБУН «ГНЦ ПМБ», Россия). Культивирование проводилось при 37°C в течение 72 часов. Микробиологический высев на питательную среду был осуществлён методом мазка-отпечатка.

ДНК из образцов выделялась при помощи коммерческого набора «diaGene для выделения геномной ДНК» (Диаэм, Россия) согласно прилагаемому протоколу. Принцип метода заключается в очистке ДНК из биоматериала при помощи микроколонок, в составе которых находятся силикаты, в присутствии сорбента. На первом этапе выделения происходило избирательное связывание ДНК с сорбентом в присутствии хаотропной соли. Далее проводилось центрифугирование микроколонок с растворами разной ионной силы, что позволяет очистить связанную с сорбентом ДНК от примесей. Элюция ДНК из сорбента осуществлялась путем центрифугирования после добавления деионизированной воды. Визуализировали полученные образцы ДНК при помощи метода гель-электрофореза в



Таблица 1. Координаты расположения деревьев, с которых был собран материал для исследования

Table 1. The coordinates of the location of the trees from which the material for the study was collected

№ образца	Координаты расположения дерева
1	51°45'00.48"N / 39°13'35.9"E
7	51°45'01.03" N / 39°13'36.14" E
9	51°45'39.33" N / 39°13'33.35" E
11	51°45'23.71" N / 39°11'23.92" E
11(2)	51°45'23.55" N / 39°11'23.02" E
16	51°44'55.71" N / 39°13'26.63" E
33	51°45'13.04" N / 39°13'06.25" E
36	51°45'12.36" N / 39°13'06.94" E
37	51°45'06.52" N / 39°13'08.95" E
38	51°45'10.53" N / 39°13'07.39" E

2% агарозном геле в 1х трис-ацетатном буфере.

Для последующего секвенирования по методу Сэнгера предварительно амплифицировали ITS участки. Последовательности праймеров для амплификации представлены в таблице 2. Полимеразная-цепная реакция (ПЦР) проходила при следующих условиях: начальная денатурация при 94°C в течение 3 мин, 35 циклов: общая денатурация при 94°C в течение 30 сек; отжиг праймеров при 54°C в течение 30 сек; элонгация при 72°C в течение 45 сек; дополнительная элонгация при 72°C в течение 10 мин на термоциклере Eppendorf Mastercycler personal (Eppendorf, США). В состав реакционной смеси входили следующие компоненты: 1 мкл ДНК; 1 мкл смеси ITS1 и ITS4 праймеров (табл. 1); 4 мкл 5X окрашенной реакционной смеси для ПЦР ScreenMix-HS (Евроген, Россия); 14 мкл деионизированной воды.

Последующую визуализацию ПЦР продуктов проводили при помощи метода гель-электрофореза в 2% агарозном геле в 1х трис-ацетатном буфере. Далее

продукты ПЦР были механически вырезаны из агарозного геля для последующей очистки, которая проводилась с использованием коммерческого набора «Cleanup Standard» (Евроген, Россия). К фрагменту геля добавляли 3 объема «Связывающего раствора S», смесь инкубировали при 55°C до полного растворения геля в пробирке. Полученные раствор центрифугировали на сорбционной спин-колонке, где сорбируется только двухцепочечная ДНК, тогда как одноцепочечная ДНК, РНК, соли, ферменты, нуклеотиды и другие вещества остаются в растворе. Далее сорбент очищался от примесей промывочными растворами, а ДНК была элюирована для последующего секвенирования.

Секвенирование по методу Сэнгера осуществлялось в коммерческой биотехнологической компании ООО «Евроген» (Россия). Методика секвенирования по Сэнгеру основана на физико-химических принципах капиллярного электрофореза: разделение веществ в жидкой полимерной фазе в тонких капиллярах под воздействием высокого напряжения. Во время прогона отрицательно заряженные

Таблица 2 Последовательности праймеров ITS участков

Table 2 Primer sequences of ITS regions

Название праймера	Последовательность 5' – 3'
ITS1 (прямой)	TCC GTA GGT GAA CCT GCG G
ITS4 (обратный)	TCC TCC GCT TAT TGA TAT GC

молекулы ДНК попадали в капилляры за счёт миграции в сторону положительно заряженного электрода, тем самым создавалось электрическое поле между анодом и катодом. Данный процесс заставлял данные молекулы ДНК двигаться в полимере к противоположному концу капилляров (аноду). Более короткие фрагменты двигались быстрее, чем длинные; постепенно фрагменты ДНК мигрировали к окну детекции. В процессе прогона в окне детекции происходило возбуждение пришитых к фрагментам ДНК красителей узким пучком лазера; красители испускали флуоресценцию. Прибор собирал флуоресценцию со всех капилляров и проецировал на камеру ПЗС с помощью оптической системы. Сигналы флуоресценции разных красителей с ПЗС камеры конвертировался в хроматограмму, которая представляла собой многоцветные пики, которые, в свою очередь, соответствовали четырем видам нуклеотидов, составляющих молекулу ДНК. Объединение этих графиков при вторичной обработке позволило расшифровать нуклеотидную последовательность и определить длину фрагментов ДНК.

Полученные хроматограммы анализировали с помощью программного обеспечения Bio Edit Sequence Alignment Editor (version 7.0.4.1). Для множественного выравнивания последовательностей была использована программа «Clustal Omega». (<https://www.ebi.ac.uk/Tools/msa/clustalo/>) с её помощью каждая полученная нуклеотидная последовательность была выровнена для дальнейшей работы с ней. После нуклеотидные последовательности были проанализированы с использованием программы «Basic Local Alignment Search Tool» (Blast) (<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) для нахождения области сходства между биологическими последовательностями. Данная программа позволяет сравнивать нуклеотидные или белковые последовательности с базами данных последовательностей.

Обсуждение и результаты

В исследовании анализировались 14 изолятов, которые были успешно амплифицированы и секвенированы. После чего была получена четырехцветная хроматограмма, демонстрирующая результаты секвенирования (рис.1).

Стандартные ошибки, которые наблюдаются в начале и в конце прочтений ДНК, были исключены из анализа. Для образцов под номерами 2, 11(a), 15 и 34 наблюдалось наложение пиков хроматограммы, что делало невозможным определение нуклеотидной последовательности ДНК. Наиболее вероятной причиной наложения пиков является наличие в изоляте двух или более организмов из разных таксономических групп. В некоторых случаях наложение пиков происходит при наличии полиморфизмов, в первую очередь, однонуклеотидных полиморфизмов. В таком случае следует анализировать амплитуды пиков хроматограмм, так как они могут нести информацию о пропорциях тех или иных аллелей в образце [13]. Однако степень наложения пиков хроматограмм в образцах под номерами 2, 11(a), 15 и 34 не позволила идентифицировать видовую принадлежность грибов.

Анализ хроматограмм для образцов под номерами 1, 7, 9, 11, 11(2), 16, 33, 36, 37, 38 выявил последовательности ДНК, что позволяет идентифицировать видовую принадлежность грибов. Ожидалось, что в ряде пораженных деревьев будет идентифицирован *H. fraxineus*. Данный гриб вызывает в Европе смертельное заболевание ясеня. Патоген, вероятно, был занесен из Восточной Азии, а болезнь впервые обнаружили в Польше в начале 90-х годов [14]. Впоследствии эпидемия распространилась на весь естественный ареал произрастания деревьев-хозяев. *H. fraxineus* вызывает некротические поражения всех органов, включая листья и побеги, что в конечном итоге приводит к увяданию и гибели всего дерева. [15]. На территории России *H. fraxineus* впервые

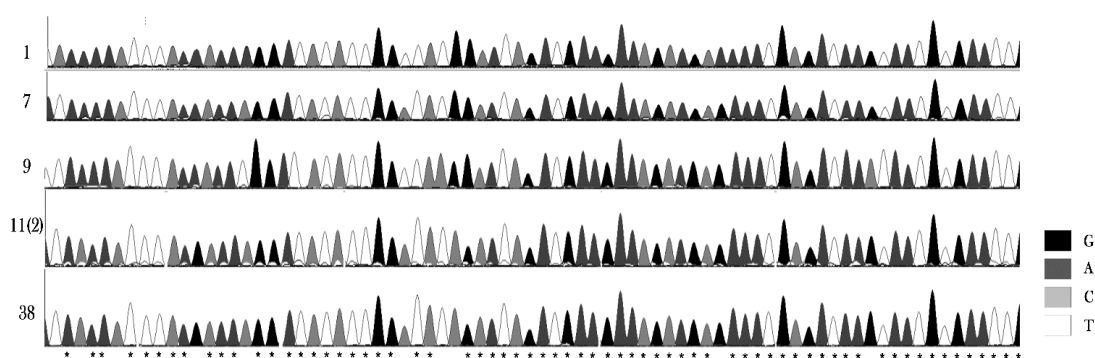


Рис. 1. Хроматограммы, полученные в результате секвенирования ДНК грибковых патогенов, выделенных из исследуемых образцов Ясеня. 1. Хроматограмма последовательности ДНК гриба вида *Fusarium avenaceum*; 7. Хроматограмма последовательности ДНК гриба вида *Erysiphe salmonii*; 9. Хроматограмма последовательности ДНК гриба вида *Aspergillus niger*; 11 (2). Хроматограмма последовательности ДНК гриба вида *Coprinellus micaceus*; 38. Хроматограмма последовательности ДНК гриба вида *Coprinellus ovatus*.

Fig. 1. Chromatograms, obtained as a result of DNA sequencing of fungal pathogens isolated from the studied ash samples. 1. Chromatogram of the DNA sequence of fungi *Fusarium avenaceum*; 7. Chromatogram of the DNA sequence of fungi *Erysiphe salmonii*; 9. Chromatogram of the DNA sequence of fungi *Aspergillus niger*; 11(2). Chromatogram of the DNA sequence of fungi *Coprinellus micaceus*; 38. Chromatogram of the DNA sequence of fungi *Coprinellus ovatus*.

был обнаружен в 2005 году в Приморском крае на другом виде ясеня *F. mandshurica* [16]. В Европейской части России *H. Fraxineus* впервые зарегистрирован в 2011 году в Санкт-Петербурге [6]. Позже усыхания ясеня отмечали на всей протяженности Федеральной трассы М1 от Беларуси до Москвы [17].

Однако анализ хроматограмм, полученных в результате секвенирования, не выявил ДНК, которая принадлежала бы *H. fraxineus*. В пробах 9, 11 и 34 был идентифицирован гриб *Aspergillus niger* – патогенный гриб-сапрофит из рода *Aspergillus*. Данный вид грибов, который сильно влияет на здоровье людей, животных и растений во всем мире [18]. Основным субстратом для роста *Aspergillus niger* является почва, однако считается, что он один из наиболее распространенных грибов в мире [19]. Есть данные, которые свидетельствуют о том, что споры гриба рода *Aspergillus* являются одними из наиболее часто определяемых грибковых конидий в атмосфере [20]. По этой причине обнаружение колоний *Aspergillus niger* не удивительно.

В образцах под номерами 7 и 16 был идентифицирован *Erysiphe salmonii* – гриб вида мучнисторосяных грибов. Мучнистая роса, образующаяся микроскопическими эктопаразитическими грибами, споры которых легко разносятся по воздуху, поражает многие породы древесных растений. На растении, которое заражено, появляется белый налет мицелия, на котором после вызревания спор образуются капли жидкости, похожей на росу. Обычно она распространяется снизу вверх по растению. Листья пораженных культур покрываются пятнами, вянут и опадают. Представители двух родов данного заболевания: *Erysiphe* и *Phyllactinia*, были зарегистрированы и ранее у видов *Fraxinus* [21]. Из четырёх зарегистрированных представителей рода *Erysiphe* на ясене наиболее распространены *E. fraxinicola* и *E. salmonii*. Оба вида встречаются только в Восточной Азии, например, в Китае, Корее и Японии, но *E. salmonii* недавно был зарегистрирован и в Восточной Европе [22,23], а теперь идентифицирован на территории г. Воронежа.

Таблица 3. Виды грибов, обнаруженные в исследуемых образцах Ясеня
 Table 3. Species of fungi found in the studied ash samples

Название грибов № пробы	<i>Fusarium avenaceum</i>	<i>Erysiphe salmonii</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Coprinellus micaceus</i>	<i>Coprinellus ovatus</i>
1					
7					
9					
11					
11(2)					
16					
33					
36					
37					
38					

В образце под номером 1 был идентифицирован вид грибов-аскомицетов *Fusarium avenaceum*. Ранее было показано, что данный гриб в большом количестве встречаются на ясенях, которые усыхали по причине поражения *H. fraxineus*. Однако данный гриб не является сильным патогеном [24]. Даже напротив, было показано, что грибы *Fusarium* sp являются эндофитом ясеня обыкновенного и обладают антагонистической активностью по отношению к *H. fraxineus* [25].

В образцах 11(2), 36, 37 идентифицирован *Coprinellus micaceus* – гриб семейства *Psathyrellaceae*. Он является типичным сапротрофным грибом, который обычно обитает на пнях и древесине лиственных пород деревьев [26]. Мы предполагали, что образец 38 является грибом из рода *Armillaria*. Наиболее часто встречаются *A. gallica* и *A. cepistipes*. Эти грибы обычно колонизируют камбий у основания дерева, что приводит к его постепенной гибели [27]. Однако анализ хроматограмм, полученных после сиквенса, позволил идентифицировать данный гриб как *Coprinellus ovatus* (табл. 3).

Список литературы/References

1. Fedorova A.I., Mikheeva M.A. Tree plants of Voronezh (biodiversity and sustainability). Voronezh, Publishing and Printing Center of Voronezh State University. 2008. 100 p. (In Russ.).

Заключение

Таким образом, анализ хроматограмм, полученных в результате секвенирования ДНК исследуемых грибов, не позволил нам выявить *H. fraxineus*, являющийся наиболее очевидным кандидатом на причину усыхания ясеня на территории г. Воронежа. Напротив, в одном из деревьев был обнаружен *Fusarium avenaceum*, который считается эндофитом ясеня обыкновенного и, по некоторым данным, обладает антагонистической активностью по отношению к *H. fraxineus*. Но, тем не менее, на двух деревьях была идентифицирована ДНК *E. salmonii*, гриба вида мучнисторосяных грибов, который поражает ясени на территории Восточной Европы.

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.

2. Antipov V.G. Resistance of woody plants to industrial gases. Minsk. Science and Technology. 1979. 215 p. (In Russ.).

3. Boyd I.L., Freer-Smith P.H., Gilligan C.A., Godfray H.C.J., The consequence of tree pests and diseases for ecosystem services. *Science*. 2013; 342(6160): 1235773-



1235773. <https://doi.org/10.1126/science.1235773>
4. Coker T.L.R., Rozsypálek J., Edwards A., Harwood T.P., Butfoy L., Buggs, R.J.A., Estimating mortality rates of European ash (*Fraxinus excelsior*) under the ash dieback (*Hymenoscyphus fraxineus*) epidemic. *PLANTS, PEOPLE, PLANET*. 2018; 1(1): 48-58. <https://doi.org/10.1002/ppp3.11>
5. Orlova-Bienkowskaja M.J., Drogvalenko A.N., Zabaluev I.A., Sazhnev A.S., Peregudova E.Y., Mazurov S.G., Komarov E.V., Struchaev V.V., Martynov V.V., Nikulina T.V., Bieńkowski A.O. Current range of *Agrilus planipennis* Fairmaire, an alien pest of ash trees, in European Russia and Ukraine. *Annals of Forest Science*. 2020; 77(2): 1-14. <https://doi.org/10.1007/s13595-020-0930-z>
6. Musolin D.L., Selikhovkin A.V., Shabunin D.A., Zviagintsev V.B., Baranchikov Yu.V. Between Ash Dieback and Emerald Ash Borer: Two Asian Invaders in Russia and the Future of Ash in Europe. *Baltic Forestry*. 2017; 23(1): 316-333.
7. Herms D.A., McCullough D.G., Emerald Ash Borer Invasion of North America: History, Biology, Ecology, Impacts, and Management. *Annual Review of Entomology*. 2014; 59(1): 13-30. <https://doi.org/10.1146/annurev-ento-011613-162051>
8. Forest plan of the Voronezh region. Decree of the Governor of the Voronezh Region of August 15. 2011 N 303-u (as amended on October 17, 2017). Access mode: <https://www.govrn.ru/1462> (date of access: 12.11.2021) (In Russ.). The first timber industry portal. Forestry news. Access mode: <http://www.wood.ru/ru/lonewsid-75837.html>. wood.ru (date of treatment 11/12/2021)
9. Orlova-Benkovskaya M.Ya. "Ash emerald narrow-bodied goldfish (*Agrilus planipennis*) settled in nine regions of European Russia: from Yaroslavl to Voronezh", Materials of the international conference, St. Petersburg, November 25-27, 2013. VII Readings in memory of O.A. Kataeva. Pests and diseases of woody plants in Russia. Ed. A.V. Selikhovkin and D.L. Musolina. SPb. SPbGLTU, 2013: 65-66. (In Russ.).
10. Kolganikhina GB, Panteleev SV. "First report of the harmful phytopathogenic fungus *Hymenoscyphus fraxineus* in Tellermanovsky forest (south forest-steppe of the European part of Russia)" Proceedings of the 2d International Conference "Biology, systematic and ecology of fungi and lichen in natural and agricultural ecosystems". Minsk. Kolorgrad. 2016: 115-118. (In Russ.).
11. Kolganikhin G.B., Pathogenic and saprotroph fungi on ash in plantings of the tellerman experimental forest area. *Forestry Bulletin*. 2018; 22(6): 40-48. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2018-6-40-48>(In Russ.).
12. Fantin Yu., Favorov A., Neverov A., Mironov A.A., Chulanov V. Analysis of complex chromatograms of population sequencing. Access mode: <http://itas2011.iitp.ru/pdf/1569459319.pdf> (date of access 12.11.2021) (In Russ.).
13. Kowalski T., Łukomska A., Badania nad zamieraniem jesionu (*Fraxinus excelsior* L.) w drzewostanach Nadleśnictwa Włoszczowa [The studies on ash dying (*Fraxinus excelsior* L.) in the Włoszczowa Forest Unit stands]. *Acta Agrobotanica*. 2005; 58(2): 429-440. <https://doi.org/10.5586/aa.2005.068> (In Russ.).
14. Gross A., Holdenrieder O., Pautasso M., Queloz V., Sieber T. N. *Hymenoscyphus pseudoalbidus*, the causal agent of European ash dieback. *Molecular Plant Pathology*. 2014; 15(1): 5-21. <https://doi.org/10.1111/mpp.12073>
15. Baral H.O., Bemmann M., *Hymenoscyphus fraxineus* vs. *Hymenoscyphus albidus* – A comparative light microscopic study on the causal agent of European ash dieback and related foliicolous, stroma-forming species. *Mycology*. 2014; 5(4): 228-290. <https://doi.org/10.1080/21501203.2014.963720>
16. Zviagintsev V.B., Baranov O.Yu., Panteleev S.V. "Distribution of ash dieback



disease caused by invasive mycopathogen *Hymenoscyphus fraxineus* Baral et al., in Moscow region and along the route M1". Problems of forest phytopathology and mycology. Materials of the IX international conference. Belarussian State Technological Institute. Minsk. 2015: 87-89.

17. Erfandoust R., Habibipour R., Soltani J. Antifungal activity of endophytic fungi from Cupressaceae against human pathogenic *Aspergillus fumigatus* and *Aspergillus niger*. *Journal de Mycologie Médicale*. 2020; 100987. <https://doi.org/10.1016/j.mycmed.2020.100987>

18. Martínez J., Nevado A., Suñén E., Gabriel M., Vélez-Del-Burgo A., Sánchez P., Postigo I. The *Aspergillus niger* Major Allergen (Asp n 3) DNA-Specific Sequence Is a Reliable Marker to Identify Early Fungal Contamination and Postharvest Damage in *Mangifera indica* Fruit. *Front Microbiol*. 2021; 12: 663323. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.663323>

19. Dijksterhuis J. Fungal spores: Highly variable and stress-resistant vehicles for distribution and spoilage. *Food Microbiology*. 2018; 81: 2-11. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2018.11.006>

20. Braun U., Cook R.T.A., Taxonomic Manual of the Erysiphales (powdery mildews). CBS Biodiversity Series no 11. *Utrecht: CBS-KNAW Fungal Biodiversity Centre*. 2012; 707.

21. Heluta V.P., Takamatsu S., Siahaan, S.A.S. *Erysiphe salmonii* (Erysiphales, Ascomycota), another East Asian powdery mildew fungus introduced to Ukraine. *Ukrainian*

Botanical Journal. 2017; 74: 212-219. <https://doi.org/10.15407/ukrbotj74.03.212>

22. Yamaguchi Y., Meeboon J., Heluta V.P., Liu S-Y., Feng J., Takamatsu S. Phylogeny and taxonomy of *Erysiphe* species (powdery mildew: Erysiphaceae) occurring on the ash trees (*Fraxinus* spp.). *Mycoscience*. 2021; 62(2): 205-211. <https://doi.org/10.47371/mycosci.2020.11.009>

23. Kowalski T., Bilański P., Kraj W. Pathogenicity of fungi associated with ash dieback towards *Fraxinus excelsior*. *Plant Pathology*. 2017; 66(8): 1228-1238. <https://doi.org/10.1111/ppa.12667>

24. Kosawang C., Amby D.B., Bussaban B., McKinney L.V., Xu J., Kjær E.D., Collinge, D.B., Nielsen L.R. Fungal communities associated with species of *Fraxinus* tolerant to ash dieback, and their potential for biological control. *Fungal Biology*. 2018; 122(2-3): 110-120. <https://doi.org/10.1016/j.funbio.2017.11.002>

25. Wang S., Zhang J., He Y., Chang M., Meng J. Characterization of the complete mitochondrial genome of *Coprinellus micaceus*, a wild saprobic mushroom in China. *Mitochondrial DNA Part B*. 2021; 6(7): 1979-1981. <https://doi.org/10.1080/23802359.2021.1938717>

26. Papic S., Longauer R., Milenković I., Rozsypálek J. Genetic predispositions of common ash to the ash dieback caused by ash dieback fungus. *Genetika*. 2018; 50(1): 221-229.

<https://doi.org/10.2298/GENSR1801221P>

Информации об авторах / Information about the authors

И.Ю. Буракова – аспирант кафедры биохимии и биотехнологии ВГУИТ, Воронеж; младший научный сотрудник кафедры биохимии и физиологии клетки, ВГУ, Воронеж младший научный сотрудник лаборатории метагеномики и пищевых биотехнологий ВГУИТ, Воронеж, Россия

А.П. Гуреев – старший преподаватель кафедры генетики, цитологии и биоинженерии медико-биологического факультета ВГУ, Во-

I.Yu. Burakova – Postgraduate student, Department of Biochemistry and Biotechnology, VSUET, Voronezh, Russian Federation, e-mail: vitalovai@inbox.ru

A.P. Gureev – Senior Lecturer, Department of Genetics, Cytology and Bioengineering, Faculty of Medicine and Biology, VSU, Voronezh; Junior Researcher,



ронез; младший научный сотрудник лаборатории метагеномики и пищевых биотехнологий ВГУИТ, Воронеж, Россия

Е.Ю. Аминаева – научный сотрудник отдела лесной генетики и биотехнологии ФГБУ «ВНИИЛГИСбиотех», Воронеж, Россия

С.Г. Ржевский – младший научный сотрудник отдела лесной генетики и биотехнологии ВНИИЛГИСбиотех, Воронеж, Россия

В.Н. Попов – д.б.н., профессор, заведующий кафедрой генетики, цитологии и биоинженерии медико-биологического факультета ВГУ, Воронеж; ректор ВГУИТ, Воронеж, Россия

Laboratory of Metagenomics and Food Biotechnologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: gureev@bio.vsu.ru

E.Yu. Amineva – researcher, Department of Forest Genetics and Biotechnology, All-Russian Research Institute of Forest Genetics, Breeding and Biotechnology (In Russian: VNIILGISbiotech), Voronezh, Russian Federation, e-mail: clena.pardaeva@mail.ru

S.G. Rzhhevskiy – Junior Researcher, Department of Forest Genetics and Biotechnology, All-Russian Research Institute of Forest Genetics, Breeding and Biotechnology (In Russian: VNIILGISbiotech), Voronezh, Russian Federation, e-mail: slavaosin@yandex.ru

V.N. Popov – Doctor of Biological Sciences, Professor, Head of the Department of Genetics, Cytology and Bioengineering, Faculty of Medicine and Biology, VSU, Voronezh; Rector of VSUET, Voronezh, Russian Federation, e-mail: pvn@bio.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 16.11.2021; одобрена после рецензирования 08.02.2022; принята к публикации 15.02.2022.

The article was submitted 16.11.2021; approved after reviewing 08.02.2022; accepted for publication 15.02.2022.

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 11.05.2022. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 26.05.2022.

Усл. печ. л. 14,65. Тираж 250 экз. Заказ 91

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

6+