

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 22, № 4, 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: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.6. Электрохимия (химические науки), 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки), 1.5.4. Биохимия (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (химические науки)

Индексируется:

Scopus, РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

При перепечатке ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы» обязательна

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.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:

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

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

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



©Воронежский государственный университет, 2022

SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES

Scientific journal
Published 6 times per year

Volume 22, No 4, 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.

The journal accepts publications and articles on specialties: 1.4.1. Non-organic chemistry (chemical sciences), 1.4.2. Analytical Chemistry (Chemical sciences), 1.4.4. Physical Chemistry (Chemical Sciences), 1.4.6. Electrochemistry (Chemical sciences), 1.4.7. High Molecular Compounds (Chemical sciences), 1.4.9. Bioorganic Chemistry (Chemical sciences), 1.4.10. Colloidal Chemistry (chemical sciences), 1.5.4. Biochemistry (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (Chemical sciences)

Journal is indexed: Russian Scientific Index Citations, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

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)

DEPUTY-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)

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», Electrosal')

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:

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

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

When reprinting the materials, a reference to the Sorption and Chromatography Processes must be cited

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, № 4

ISSN 1070-4280



CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

ИНФОРМАЦИЯ		
Колонка редактора	354-356	Editor's Column
ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ		
Шапошник В.А. М.С. Цвет: от рождения до признания	357-364	Shaposhnik V.A. M. S. Tsvet: from birth to recognition
Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Павлова Л.В., Муханова И.М., Платонов В.И. Мобильный диагностический комплекс для экспрессного количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе	365-376	Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Muhanova I.M., Pavlova L.V., Platonov V.I. A mobile diagnostics suite for the express quantitative determination of acetone in exhaled breath
Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х., Комарова И.В. Критерии существования самоподдерживающихся процессов умягчения и опреснения воды для простой двухкомпонентной системы	377-385	Prudkovskii A.G., Khamizov R. Kh., Komarova I.V. Criteria for the existence of self-sustaining water softening and desalination processes for a basic two-component system.
Дейнека В.И., Макаревич С.Л., Блинова И.П., Дейнека Л.А. Особенности определения энтальпии переноса антоцианов с подвижной фазы на стационарную в условиях обращенно-фазовой хроматографии на C18 стационарной фазе	386-392	Deineka V.I., Makarevich S.L., Blinova I.P., Deineka L.A. Determining the enthalpy of the transfer of anthocyanidins from the mobile phase to the stationary phase during reversed-phase chromatography on a C18 stationary phase.
Дейнека В.И., Буржинская Т.Г., Дейнека Л.А. Разделение каротиноидов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ: механизм удерживания и метиленовая селективность на «мономерной» стационарной фазе	393-405	Deineka V.I., Burzhinskaya T.G., Deineka L.A. Separation of carotenoids during reversed-phase HPLC: retention mechanism and methylene selectivity on a monomeric stationary phase
Каширцева Е.Р., Сафронова А.В., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н. Взаимодействие глицина с гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия	406-412	Kashirtseva E.R., Safronova A.V., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N. Interaction of glycine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and sodium acrylate
Шолохова А.Ю., Боровикова С.А., Матюшин Д.Д., Буряк А.К. Идентификация компонентов озонированной пиролизной жидкости с использованием газовой хромато-масс-спектрометрии, ионной жидкости в качестве неподвижной фазы и машинного обучения	413-420	Sholokhova A.Yu., Borovikova S.A., Matyushin D.D., Buryak A.K. K Identification of the components of an ozonated pyrolysis liquid through the use of gas chromatography-mass spectrometry, ion liquid as a stationary phase, and machine learning.
Хлуднева А.С., Карпов С.И. Влияние состава реакционной среды на структуру и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов	421-432	Khludneva A.S., Karpov S.I. The effect of the composition of the reaction medium on the structure and sorption properties of mesoporous silica
Еyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics	433-441	Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics

Томина Е.В., Ходосова Н.А., Лукин А.Н. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны	442-452	Tomina E.V., Khodosova N.A., Lukin A.N. Sorption and surface properties of modified biochar obtained as a result of carbonization of pine sawdust
Данилов Е.А., Самойлов В.М., Калякин Т.С., Шахназарова А.Б., Находнова А.В. Свойства суспензий малослойных графено- вых частиц, полученных прямой эксфолиа- цией природного графита в многатомных спиртах	453-465	Danilov E.A., Samoilov V.M., Kalyakin T.S., Shakhnazarova A.B., Nakhodnova A.V. Properties of suspe-sions of few-layer gra- phene particles obtained by means of the di- rect exfoliation of natural graphite in poly- atomic alcohols
Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Сорбция радиоактивных элементов синтети- ческими сорбентами	466-472	Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. Sorption of radioactive elements on synthetic sorbents
Недобух Т.А., Захарова Т.С., Воронина А.В., Кутергин А.С., Семенищев В.С. Исследование сорбционного поведения ради- онуклидов ⁹⁰ Sr и ¹³⁷ Cs в почвенно-поглощаю- щем комплексе	473-484	Nedobukh T.A., Zakharova T.S., Voronina A.V., Kutergin A.S., Semenischev V.S. Studying the sorption behaviour of ⁹⁰ Sr and ¹³⁷ Cs radionuclides in a soil-absorbing complex
Меметова А.Е., Зеленин А.Д., Меметов Н.Р., Герасимова А.В., Ягубов В.С., Столяров Р.А., Чапаксов Н.А. Адсорбция метана на нанопористом углерод- ном материале	485-493	Memetova A.E., Zelenin A.D., Memetov N.R., Gerasimova A.V., Yagubov V.S., Stolyarov R.A., Chapaksov N.A. Adsorption of methane on a nanoporous car- bon-based material
Болотов В.М., Шихалиев Х.С., Потапов М.А., Комарова Е.В., Саввин П.Н., Кошеварова И.Б. Исследование состава экстрактов гидрофоб- ных органических биологически активных соединений из лекарственного растительного сырья	494-501	Bolotov V.M., Shykhaliev Kh.S., Potapov M.A., Komarova E.V., Savvin P.N., Koshevarova I.B. Analysis of the composition of extracts of hy- drophobic biologically active compounds from medicinal plant raw mate-rials
Ершова А.Н., Тюрина И.В. Тонкослойная хроматография фосфолипидов растений <i>Zea mays (L.)</i> в условиях дефицита кислорода	502-511	Ershova A.N., Tyurina I.V. Thin-layer chromatography of phospholipids in <i>Zea mays (L.)</i> under oxygen deficit
Карлов П.А., Кучменко Т.А. Изучение сорбционных свойств модифици- рованных МУНТ к парам органических со- единений	512-522	Karlov P.A., Kuchmenko T.A. Studying the sorption properties of modified MWCNT for organic compound vapours
Мещерякова Е.Е., Бровкина М.А., Фалина И.В., Васильева В.И., Акберова Э.М. Влияние содержания ионообменной смолы на электротранспортные характеристики гетерогенных мембран	523-533	Meshcheryakova E.E., Brovkina M.A., Falina I.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M. The effect of the concentration of ion-ex- change resin on the electrotransport properties of heterogeneous membranes
Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Ухинова М.В. Синтез Fe-алюмосиликатных материалов на основе монтмориллонита и тестирование их сорбционных свойств	534-544	Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Ukhinova M.V. Synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials based on montmorillonite and an as- sessment of their sorption properties.
Федорин Д.Н., Флорес Каро О.Х., Епринцев А.Т. Хроматографическое выделение изофермен- тов сукцинатдегидрогеназы из листьев куку- рузы при солевом стрессе	545-551	Fedorin D.N., Flores Caro O.X., Eprintsev A.T. Chromatographic extraction of succinate de- hydrogenase isoenzymes from maize leaves under salinity stress
Даванков В.А. Жизнь – невероятная случайность или непознаваемая закономерность?	552-555	Davankov V.A. Is life an incredible accident or an unknowable regularity?
Персоналии	556-560	Persons

КОЛОНКА РЕДАКТОРА

В 1918 году по декрету В.И. Ленина был образован и начал свою работу Воронежский государственный университет. Таким образом, в 2018 году ВГУ отметил свой 100-летний юбилей, а химический факультет – 85-летний юбилей. Следует констатировать, что химический факультет, как и другие факультеты, в настоящее время продолжает и развивает те главные университетские традиции, которые были заложены выдающимися учеными и педагогами, приехавшими из Юрьевского (Дерптского) университета в Воронеж: Н.Н. Бурденко, Н.Н. Боголюбовым, М.С. Цветом, К.К. Сент-Илером, А.Д. Богоявленским, В.А. Афанасьевым и другими.

Среди упомянутых фамилий особое место занимает Михаил Семенович Цвет (1872-1919 гг.), который известен не только как ботаник, физиолог и биохимик, но и как создатель метода хроматографического анализа, ставшего впоследствии предтечей новой междисциплинарной науки «Хроматография». К 1917 году о предложенном им хроматографическом методе и научных трудах Михаила Семеновича знали именитые ученые (в том числе немецкий химик Р. Вильштеттер и его коллеги, ставшие благодаря открытию М.С. Цвета Нобелевскими лауреатами, так как успешно использовали предложенный метод в своих исследованиях).

Опустим факты, не позволившие Михаилу Семеновичу Цвету стать Нобелевским лауреатом, а также факты замалчивания (в основном, химиками немецкой школы) значимости величайшего открытия им нового метода разделения, концентрирования и анализа веществ. И только благодаря изданию монографии «Хроматографический адсорбционный метод» в 1937 году Л. Цехмейстером и Л. Чолноки прежнее неприятие великого вклада М.С. Цвета в становление науки «Хроматография» было преодолено. В настоящее время 70% всех химических анализов выполняется с использованием хроматографических методов (в том числе и в России); до 80% всех аналитов определяется с применением того или иного варианта хроматографии.

В чем же проявилась привлекательность нового метода, предложенного Михаилом

Семеновичем Цветом? По определению академика РАН Ю. А. Золотова хроматографический метод – это гибридный метод, объединяющий в себе одновременно и возможности количественного определения при проведении анализа, и возможности осуществления выделения, разделения и концентрирования веществ. Это, во-первых.

Во-вторых, помимо фронтальной хроматографии, при которой анализируемая смесь непрерывно подается на колонку с сорбентом без дополнительной подвижной фазы, Цвет впервые предложил и использовал прием, называемый теперь элюентной (проявительной) хроматографией (промывка сорбционной колонки через первично полученную хроматограмму чистым растворителем). Заслуживает внимания тот факт, что об аналогичных опытах, представленных русским ученым еще в 1903 году, шведский химик А. Тизелиус сообщил лишь в 1940 году, после чего (ничтоже сумняшеся) десятки зарубежных авторов явно несправедливо стали именовать Тизелиуса первооткрывателем этого вида хроматографии. Вообще-то, подобная недобросовестность зарубежных «первооткрывателей» по отношению к достижениям российских ученых наблюдается довольно часто. Так, и основы вытеснительной хроматографии, заложенные в 1910 году М.С. Цветом, который писал о вытеснительной десорбции компонентов активно сорбирующимися элюентами, за рубежом пытаются связать опять-таки с опытами А. Тизелиуса, проведенными только в 1943 году.

В этом ряду следует отметить также бумажную хроматографию, которую Цвет использовал при капиллярном и капельном анализе. При этом он представил теоретические расчеты переноса сорбата в адсорбенте и установил, что процессы расслоения и в колонке, и в планарном бумажном слое сходны. Между тем, открытие метода бумажной хроматографии приписывается в зарубежных изданиях А.Д. Мартину и Р.Л.М. Сингу, работавшим в данном направлении в 1940 году.

Представления М.С. Цвета о возможности «полярной адсорбции» за счет взаимодействия противоположно заряженных частиц положили начало ионообменной



хроматографии (Г. Шваб, 1937-1940 гг.). Очевидно, вопрос о правомочности отнесения ионообменных процессов к хроматографическим не вызывает сомнений.

Особенное место в становлении теоретических основ хроматографии (в становлении хроматографии как науки) занимают исследования М.С. Цвета по установлению «адсорбционных рядов» и «адсорбционно-десорбционного обмена». Это позволило использовать открытый им динамический процесс десорбции как для разработки новых методических приемов, так и для внесения поправок в формулировки и расчеты, касающиеся адсорбции в статических условиях. О незаурядных физико-химических знаниях М.С. Цвета, высочайшей оценке проведенных им многолетних исследований по выявлению природы веществ, находящихся в живой клетке, в настоящее время известны высказывания многих ученых. Вот мнение об этом Нобелевского лауреата Р.Л.М. Синга: «Цвет был таким же хорошим физико-химиком, как и настоящим ботаником, когда он выдвинул ясные идеи о принципах и механизмах хроматографии».

Именно М.С. Цвет является первооткрывателем метода хроматографии и основоположником науки о ней без всяких экивоков на его биологическое образование. Согласно мнению академика РАН Ю.А. Золотова, современная терминология подразумевает под хроматографией четыре понятия – наука, процесс, явление и метод:

- 1) хроматография – наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз;
- 2) процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц;
- 3) явление природы, при котором наблюдается образование концентрационных зон на неподвижной фазе при движении вдоль нее второй фазы со смесью веществ;
- 4) метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системах

несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Все эти трактовки имели место в трудах М.С. Цвета с различной глубиной проникновения в их суть (Е.М. Сенченкова, 2000 г.). Анализируя научные достижения замечательного ученого, необходимо отметить следующее. Несмотря на то, что открытие М.С. Цвета не было достойно оценено современниками, несмотря на то, что не сбылись его мечты о создании собственной кафедры или лаборатории в одном из Российских Университетов, о создании собственной научной школы, великий русский ученый оставил своим потомкам бесценное научное наследство. Объективным стало признание его исторических заслуг в науке в наше время. Плодотворные идеи М.С. Цвета, которые перешагнули многие десятилетия (как и научные идеи М.В. Ломоносова, Д.И. Менделеева, А.М. Бутлерова), сохраняют и теперь должны достойное место в науке, несмотря на громадный прогресс хроматографии во всех ее ипостасях в начале второго века своего существования. Михаил Семенович Цвет причисляется к десяти крупнейшим ученым-химикам XX столетия, а само открытие и признание хроматографии внесено в перечень выдающихся событий в истории химии (по Ю.А. Золотову, 1995 г.). Особенно важно и отрадно, что признание заслуг М.С. Цвета пришло и в Россию, родину его предков, хотя и не сразу.

В Воронежском государственном университете свято чтут память о Михаиле Семеновиче Цвете. Кафедра аналитической химии и научно-образовательных центр ВГУ «Иониты и мембраны» проводят научные конференции по сорбции, хроматографии, ионному обмену и мембранным процессам Всероссийского уровня с международным участием. В университете издается журнал «Сорбционные и хроматографические процессы», включенный в Перечень ВАК и базы цитирования Scopus и Chemical Abstract. В журнале печатаются статьи известных ученых региона, России и Зарубежья по теории и практике хроматографических, ионообменных и мембранных процессов. Журнал доступен для публикаций молодых ученых, аспирантов и студентов.

11-13 мая 2022 года в Воронежском государственном университете проведена



Всероссийская школа-семинар «Сорбция и хроматография» с международным участием, посвященная 150-летию со дня рождения Михаила Семеновича Цвета. Проведение школы-семинара «Сорбция и хроматография» было поддержано руководством ВГУ, о чем в приветственном выступлении сказал проректор ВГУ по науке, инновациям и цифровизации О.А. Козадеров. Интересные данные о жизни и деятельности М.С. Цвета в своем докладе «Михаил Семенович Цвет от рождения до признания» привел профессор Шапошник Владимир Алексеевич.

Внимание молодых ученых, аспирантов и студентов было обращено на сообщения ведущих ученых России в области хроматографии, сорбции, ионного обмена: профессора В.А. Иванова (МГУ, Москва) «Природа ионной селективности в решении проблемы извлечения цезия из радиоактивных растворов и других объектов»; доктора химических наук Р.Х. Хамизова (ГЕОХИ и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва) «Самоподдерживающиеся процессы умягчения/опреснения воды»; профессора И.А. Платонова (Самарский аэрокосмический университет им. С.П. Королева, Самара) «Хроматографические династии в Самарской области»; профессора В.И. Дейнека

(Белгородский государственный научно-исследовательский университет, Белгород) «Разделение каротиноидов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ на «мономерных» и «полимерных» стационарных фазах»; доктора химических наук С.М. Староверова (МГУ, Москва) «Возможности современной отечественной хроматографии в производстве субстанций».

Молодые ученые, аспиранты и студенты также представили результаты своих исследований, которые были включены в программу школы-семинара. Доклады А.Ю. Шолоховой (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина, Москва); Фидан Бахмановой (БаГУ, Баку, Азербайджан); Ле Динь Туана (ВГУ), Е.Р. Каширцевой (ВГУ), А.С. Ельниковой (ВГУ); Эмиры Эюбовой (БаГУ, Баку, Азербайджан); Е.А. Буцких (ВГУ), О.Е. Чарушиной (ВГУ), А.С. Хлудневой (ВГУ) содержали интересный экспериментальный материал и были по достоинству оценены слушателями.

Лучшие сообщения и докладчики были поощрены дипломами и монографиями по хроматографической тематике.

Данный выпуск журнала включает статьи, публикуемые по материалам докладов школы-семинара «Сорбция и хроматография».

В.Ф. Селеменев, Т.В. Елисеева, И.В. Воронюк



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10562

М. С. Цвет: от рождения до признания

Владимир Алексеевич Шапошник¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

v.a.shaposhnik@gmail.com

Аннотация. Статья посвящена жизни и деятельности создателя хроматографии Михаила Семеновича Цвета. В этом году исполнилось 150 лет со дня его рождения. Этой дате была посвящена школа-семинар «Сорбция и хроматография», проведенная с 11 по 13 мая в Воронежском государственном университете. Данная статья является сокращенным вариантом доклада, который был сделан на семинаре. Описано трагическое начало жизни Михаила, когда после родов умерла мать. В формировании его как ученого большую роль сыграл отец Семен Николаевич Цвет - высокообразованный и творческий человек. Кратко описаны детские и юношеские годы, проведенные в Швейцарии. Они закончились защитой докторской диссертации в 1896 г. в Женевском университете, однако эта степень не была принята в России и вплоть до 1901 г. он не имел постоянной работы. В 1901 г. он нашел работу лаборанта в Варшавском университете. В исключительно трудных условиях он продолжал исследовательскую работу, которая привела к открытию динамического адсорбционного метода разделения растительных пигментов. Ему впервые удалось полностью разделить важнейшие, по мнению Дарвина, вещества – хлорофиллы а и в, которые являются источниками жизни на Земле. Дан методический и методологический анализ первых работ по хроматографии. Эти работы не были признаны авторитетными учеными при жизни М.С. Цвета, что привело к отсутствию достойной работы и ухудшению здоровья. Последние годы он провел в Воронеже, где и был похоронен в 1919 г. Мировое признание работ М.С. Цвету принесло следующее поколение, когда многие Нобелевские лауреаты в своих лекциях выражали признательность методу М.С. Цвета в своих открытиях. Можно утверждать, что даты его рождения и открытия хроматографии отмечаются на международных симпозиумах и конференциях более торжественно и чаще, чем даты любых других ученых в мире. Например, только столетию хроматографии в 2003 г. были посвящены симпозиумы и конференции в Воронеже, Москве, Петербурге, Амстердаме и Нью-Йорке. В США были изготовлены памятные медали, которые были вручены в разные годы 51 хроматографистам мира. Труды Цвета были изданы по инициативе Президента АН СССР С.И. Вавилова в только что созданной серии «Классики науки» в один год с трудами И. Ньютона.

Ключевые слова: хроматография, открытие, сорбция, хлорофилл, элюент.

Для цитирования: Шапошник В.А. М. С. Цвет: от рождения до признания // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 357-364.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10562>

Original article

M. S. Tsvet: from birth to recognition

Vladimir A. Shaposhnik¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The article describes the life and work of the father of chromatography - Mikhail Tsvet. This year we celebrated his 150th anniversary. A workshop “Sorptions and chromatography” held by Voronezh State University between 11 and 13 of May was already dedicated to this anniversary. The article presents an abridged version of the report made at the workshop. It started with a tragic event at the very beginning of Mikhail Tsvet’s life. His mother died during childbirth. His father, Semen Tsvet, was a highly educated and artistic person, who contributed a lot to the development of the future scientist. Tsvet spent his childhood and



youth in Switzerland. He defended his doctoral thesis at the University of Geneva in 1896. However, the degree was not recognised in Russia until 1901, and he could not find a permanent job. He started working at the University of Warsaw in 1901. Despite the severe conditions, he continued his research which eventually resulted in the development of the dynamic adsorption method for the separation of plant pigments. He was the first to separate the most important (according to Darwin) substances - chlorophyll a and chlorophyll b, which are sources of life on Earth. The article also presents a methodological analysis of his first works on chromatography. They were not recognised by the scientific community in his lifetime, and therefore he could not find a good job and his eyesight started to deteriorate. He spent the last years of his life in Voronezh and was buried here in 1919. His contribution was only recognised by the next generation of scientists, and a lot of Nobel Prize laureates paid tribute to the method devised by M.S. Tsvet. Nowadays, international conferences and symposiums are dedicated to his anniversaries as well as the anniversaries of the invention of chromatography. For instance, the 100th anniversary of chromatography in 2003 was marked by symposiums and conferences in Voronezh, Moscow, St. Petersburg, Amsterdam, and New York. Honorary medals were produced in the USA and presented to 51 leading chromatography scholars. Works by Mikhail Tsvet were published by the president of the Academy of Sciences of the USSR S.I. Vavilov in a series "Classics of Science" together with works by Isaac Newton.

Keywords: chromatography, invention, sorption, chlorophyll, eluent

For citation: Shaposhnik V.A. M. S. Tsvet: from birth to recognition. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 357-364. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10562>

От рождения до открытия

В этом году исполняется 150 лет со дня рождения создателя хроматографии, Михаила Семеновича Цвета. Этой дате была посвящена школа-семинар «Сорбция и хроматография», проведенная с 11 по 13 мая 2022 г. в Воронежском государственном университете и IX Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика ионного обмена» в Сочи с 30 октября по 5 ноября.

М.С. Цвет был рожден 14 мая 1872 года в старинном пьемонтском городе Асти на северо-западе Италии. Его отец Семен Николаевич Цвет был высокообразованным и мыслящим человеком. Он начинал учиться в Харьковском университете, а затем перешел в Дерптский (ныне Тартуский университет), закончив его кандидатом. После этого С.Н. Цвет слушал лекции в Гейдельбергском университете и Сорбонне. Он был автором многих книг по самым актуальным проблемам литературы, политики и экономики, однако понял, что литературный труд не может обеспечить благополучное существование и поступил на государственную службу, где достиг высокого чина действительного тайного советника. О матери М.С. Цвета итальянке Марии де

Дороцца известно очень мало. Она родилась в турецком городе Кютахья. Как попала в Россию, неизвестно. Мария воспитывалась в семье поэта А.М. Жемчужникова, одного из создателей сатирического литературного образа Козьмы Пруткова. С.Н. Цвет и М. де Дороцца прибыли для лечения в Геную, откуда направлялись в Швейцарию. По дороге они остановились в Асти в отеле «Реале», где и родился мальчик. Через несколько дней после родов мать умерла, и Цвет никогда не знал, что такое материнская ласка и забота. Отцу нужно было возвращаться на службу. В теплой и солнечной Лозанне с видом на Женевское озеро и Альпы он нашел для сына кормилицу, вследствие чего его родным языком стал французский. Ежегодно отец приезжал в отпуск к сыну, но после публикации книги «Государство и религия» по настоянию оберпрокурора Святейшего синода Победоносцева он был уволен, переехал в Женеву и взял туда сына. Отставка С.Н. Цвета закончилась после смерти Победоносцева, и он вернулся на службу. В Женеве М.С. Цвет закончил коллеж Сент Антуан по программе гимназии, поступил в университет, где специализировался по ботанике, и завершил образование защитой докторской диссертации в 1896 г.

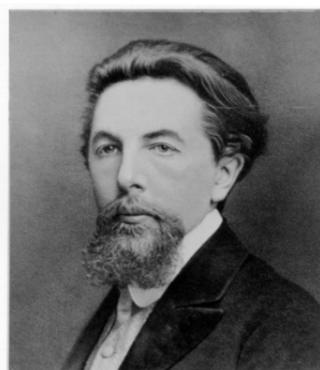


Рис. 1. М.С. Цвет в детстве и в зрелые годы
Fig. 1. M.S. Tsvet in childhood and in adulthood

Сейчас, когда интернет заполнен рекламой, о возможности получить высококачественное образование в Швейцарии, трудно понять, почему диплом доктора ботаники Женевского университета не дал ему возможность найти работу в России. Ему даже было отказано в сдаче магистерского экзамена. С большим трудом М.С. Цвет добился права на сдачу экзамена и защиту магистерской диссертации в Казанском университете в 1901 г. После смерти отца отсутствие оплачиваемой работы заставило его принять должность сверхштатного лаборанта в Варшавском университете. В то время Варшава входила в Российскую империю, и преподавание велось на русском языке. Коллектив кафедры был замечательным. Заведующим кафедрой был выдающийся ученый Д.И. Ивановский, открывший вирусы при изучении мозаичной болезни листьев табака. В Варшаве М.С. Цвет занимался анализом растительных пигментов. Важнейшим из растительных пигментов является хлорофилл. Его выделили в 1817 г. П. Пеллетье и Ж. Каванту. Было установлено, что благодаря хлорофиллу поглощается энергия излучения Солнца. По утверждению Ч. Дарвина, хлорофилл является главным веществом на Земле, обеспечивающим жизнь.

Парадокс открытия

Первые исследования М.С. Цвета в Варшаве были посвящены адсорбции

растительных пигментов. Результаты исследования были доложены в Биологическом отделении Варшавского Общества естествоиспытателей 8/21 марта 1903 г. [1,2]. Так как эта дата признается большинством ученых днем рождения хроматографии, то анализ данной публикации представляет большой исторический и научный интерес. Предварительно М.С. Цвет исследовал экстракцию растительных пигментов и установил, что полная экстракция из листьев возможна только при добавлении в неполярный растворитель (лигроин) полярного растворителя (этанола). Однако уже извлеченные из листьев пигменты хорошо растворялись в лигроине, так как не удерживались хлоропластином. Наибольший интерес вызывает применение им носика воронки в качестве колонки, в которую Цвет наливал лигроиновый раствор пигментов. Ему удалось количественно отделить каротин от хлорофиллов и ксантофиллов, но не удалось разделить эти пигменты. Особенно важным было высказывание: «При последующем пропускании через инулиновый столб чистого лигроина оба кольца, зеленое и желтое, значительно расширяются и распространяются вниз» [1,2]. Именно в эту одну фразу вложен смысл открытия. Было известно, что при прибавлении растворителя к смеси веществ компоненты смешиваются, но не разделяются, но М.С. Цвет увидел впервые парадоксальный эффект разделения



растительных пигментов при пропускании растворителя. Крупные открытия, как правило, парадоксальны. А.С. Пушкин писал:

«О сколько нам открытий чудных готовят просвещения дух

И опыт, сын ошибок трудных, и гений, парадоксов друг»

Открытию способствовало то обстоятельство, что М.С. Цвет не имел помощников, так как сам в это время работал лаборантом. Эффект разделения был обнаружен при подготовке колонки к новой работе. Если бы он имел помощников, то поручил им рутинную работу и не увидел бы эффект разделения при пропускании через колонку чистого растворителя.

Обнаруженный эффект стал основой для создания хроматографического метода анализа, о котором он сообщил в двух публикациях в 1906 г. в немецком «*Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft*» [1,2]. Современная терминология IUPAC ввела для метода Цвета термин элюентная хроматография (*elution chromatography*) [3], в котором ключевым словом является элюент от латинского *eluo* вымывать смывать. Номенклатура ИЮПАК также ввела термины фронтальная и вытеснительная хроматографии, однако фронтальная хроматография позволяет из смеси выделить только один наиболее подвижный компонент, а в вытеснительной хроматографии чередуются фракции компонентов с промежуточными фракциями. Время показало, что для аналитической химии элюентная хроматография является единственным методом, позволяющим разделять и идентифицировать все компоненты смеси веществ. Макроскопическая интерпретация элюентной хроматографии основана на селективности сорбента к сорбату в многокомпонентных системах в динамических условиях. Микроскопическая теория до сих пор еще не создана. Попытки построения её на основе электростатического взаимодействия для ионообменных

сорбентов остаются дискуссионными [4, 5].

Многие зарубежные хроматографисты считают 1906 г. датой рождения хроматографии, потому что в опубликованных статьях не только был введен термин хроматография, но и был проведен полный анализ растительных пигментов, а главное, впервые удалось разделить полностью хлорофиллы а и в. Именно это стало камнем преткновения в признании хроматографии, так как полученные им физико-химические характеристики отличались от показателей, полученных другими авторами. Среди них были будущий лауреат Нобелевской премии Р. Вильштеттер, получивший её в 1915 г. за исследование в области химии хлорофилла, и К.А. Тимирязев, в архиве которого осталась книга М.С. Цвета с ремаркой «Вранье!!!» [6]. Вызывает интерес тот факт, что ученик Р. Вильштеттера А. Винтерштайн еще при жизни учителя доказал, что тот получал хлорофилл в с 25% содержанием хлорофилла а.

Современная методология науки отдает приоритет в открытии теории. К. Поппер полагал, что именно теоретик указывает путь экспериментатору, и доказывал это многочисленными примерами [8]. Открытие хроматографии Цветом является редким, а может быть даже уникальным примером того, как из проницательного наблюдения возникает сначала научный результат, а затем и теория.

В 1910 г. М.С. Цвет успешно защитил докторскую диссертацию в Варшавском университете, где оппонентами были известные ученые, доброжелательно относившиеся к открытию, Д.И. Ивановский, В.Ф. Хмелевский и В.В. Курилов. В конце 1911 г. М.С. Цвет принял участие во Втором Менделеевском съезде в Петербурге, выступил с докладом и на выставке демонстрировал созданный им прибор для наблюдения флуоресценции и опалесценции. Вскоре после съезда он



Рис. 2. Мемориальная доска на доме А.И. Веревкина, улица Батуринакская 16, во флигеле которого жил в Воронеже М.С. Цвет.
Fig. 2. Memorial plaque on the house of A.I. Verevkin, Baturinskaya Street 16, in the outbuilding of which M.S. Tsvet lived in Voronezh



Рис. 3. Сенотаф на кладбище Алексеевского-Акатова монастыря в г. Воронеже
Fig. 3. Cenotaph at the cemetery of the Alekseevsky-Akatov Monastery in Voronezh

был удостоен Большой премии имени М.Н. Ахматова за его труд «Хромофиллы в растительном и животном мире». Однако, эти успехи не позволяли ученому найти профессию в каком-либо университете России. В 1911 г. он не прошел по конкурсу в Московский университет, в 1916 г. – в Новороссийский университет в Одессе. И только в 1917 г. М.С. Цвет был избран по конкурсу в Тартуский университет на кафедру ботаники, и там ему было поручено одновременно руководство Ботаническим садом. Спокойная работа в Тарту продолжалась недолго. Немецкие войска оккупировали Лифляндию, и университет был эвакуирован в 1918 г. в Воронеж. В Воронеже Цвету не было предоставлено жилье, близкое к университету, и только ветеринар А.И. Веревкин приютил его во флигеле своего дома (рис.2), в то время как в Ботаническом институте были свободные комнаты

с отдельным входом. Ухудшение здоровья Цвета не позволило ему подниматься по крутому Чернавскому спуску для чтения лекций, и он был лишен заработной платы. Трудно представить, как можно было жить более полугода в ожидании того, что добрый Алексей Иванович Веревкин пригласит к себе в дом поужинать. В апреле Комиссариат народного просвещения разобрался в ситуации, вынес ректору порицание. Цвет продолжил чтение лекций и в мае ему вернули зарплату. Однако здоровье было подорвано и 26 июня 1919 г. он умер. Странно, что не только в документах (на это причиной могла быть война), но и в памяти современников даже не сохранилось сведений о месте захоронения. Было принято считать, что он похоронен на кладбище Акатово-Алексеевского монастыря. Там на личные средства Карла Ивановича Сакодынского была поставлена стела с надписью: «Ему



было дано открыть хроматографию, разъединяющую молекулы и объединяющую людей» (рис.3).

Из письма сестры М.С. Цвета Н.С. Лященко [2] мы узнали, что он был похоронен на Чугуновском кладбище г. Воронежа, и, таким образом, поставленная стела является сенотафом. Это роднит его судьбу с Моцартом, которого похоронили на кладбище святого Марка в Вене в яме для бедняков, и только позже хранитель кладбища сделал сенотаф. Значительно позже, когда пришло понимание величия Моцарта, на Главном кладбище в Вене (Wiener Hauptfriedhof) ему был поставлен памятник. Придет ли понимание роли Цвета в мировой науке, поймет ли эту роль воронежская администрация – вопрос остается открытым.

Признание

Макс Планк писал: «Великая идея редко внедряется путём постепенного убеждения и обращения своих противников, редко бывает, что Саул становится Павлом. В действительности дело происходит так, что оппоненты постепенно вымирают, а растущее поколение с самого начала осваивается с новой идеей» [8]. Так и произошло с открытием Цвета. Нобелевские премии по химии 1937 г. (П. Каррер), 1938 г. (Р. Кун) и (Бутенант А., Ружичка Л.) были получены за успехи в органической химии, достигнутые с помощью хроматографического анализа. Об этом Нобелевские лауреаты говорили в Стокгольме во время своих Нобелевских лекций. Первыми лауреатами Нобелевской премии конкретно за работы по хроматографии стали А. Мартин и Р. Синг в 1952 г. В том же году А. Мартин с А. Джеймсом создали особенно важный для экологического анализа атмосферы метод газовой хроматографии.

Лауреат Нобелевской премии по литературе Морис Метерлинк написал пьесу «Синяя птица», которая долго не сходила со сцены Московского художественного академического театра. В этой пьесе

внуки в поисках синей птицы попали в неизвестную страну и увидели живыми давно умерших дедушку и бабушку, удивились и обрадовались. Дедушка и бабушка сказали им, что пока кто-то будет о них помнить, они будут живы. Память о Цвете живет так, что возможно нет другого ученого даже среди самых знаменитых, которого бы так часто вспоминали и посвящали ему конгрессы, конференции и симпозиумы. На моей памяти первым был Симпозиум в Ленинграде в Таврическом дворце в 1972 г. В нем приняли участие выдающиеся зарубежные ученые Э. Ледерер (Франция), Р. Кайзер (Германия), А. Златкис и Д. Фенимор (США), Я. Янак (Чехословакия) и другие, также советские хроматографисты. Среди них была М.С. Шрайбер из Харькова, которая вместе с Н.А. Измайловым предложила в 1938 г. метод тонкослойной хроматографии. В том же году состоялось заседание Хорватского химического общества, посвященное столетию открытия М.С. Цветом хроматографии. В августе 1972 г. Американское химическое общество провело трехдневный семинар по теме «Михаил Цвет и хроматография». На IX Международном симпозиуме по хроматографии, проходившем в Хьюстоне (США), появилась традиция отмечать выдающиеся работы по хроматографии памятными медалями Цвета. Всего медали получили 51 ученый из 14 стран, в том числе московский хроматографист А.В. Киселев. В 1978 г. в Таллине прошел Международный симпозиум по хроматографии, на котором участники получили именные медали. Ведущий американский хроматографист Л. Эттре свою медаль забыл в гостинице Виру и в 1993 г. эта медаль была вручена мне на конференции посвященной 90-летию открытия М.С. Цветом хроматографии. Когда я разобрался, что эта медаль была предназначена не мне, а Л. Эттре, то передал её в музей истории Воронежского государственного университета с тем, чтобы с неё был начат стенд



посвященный самому выдающемуся ученому университета М.С. Цвету, о котором до сих пор в музее не было никакой информации. Беседа с сотрудниками показала, что они непременно восполнят этот существенный пробел в освещении истории университета. Особенно показательным был 2003 г., когда отмечалось столетие создания хроматографии. Прошли конференции и симпозиумы в Воронеже, Москве, Петербурге, Амстердаме и Нью-Йорке. С 11 по 13 мая этого года в Воронежском университете работала школа-семинар, посвященная 150-летию со дня рождения М.С. Цвета, а в октябре состоится Симпозиум в Сочи, также посвященный этой дате.

В далёком первом послевоенном 1946 г. президент АН СССР С.И. Вавилов прочитал статьи М.С. Цвета и поручил издать их в только что образованной серии «Классики науки». В этом году в этой серии были изданы труды И. Ньютона и М.С. Цвета [1]. В 1949 г. С.И. Вавилов, выступая на сессии Академии наук, сказал: «Давно приспела пора отдать должное достижениям нашей науки, наших отечественных ученых, правильно и по достоинству оценить многие их великие открытия. В частности, замечательный хроматографический метод профессора Цвета, который по значению справедливо сравнивают со спектральным анализом, был долго забыт на родине Цвета» [6].

Список литературы

1. Цвет М.С. Хроматографический анализ. Серия классики науки. М. Наука, Изд-во АН СССР, 1946. 273 с.
2. Цвет М.С. Избранные труды. Памятники отечественной науки. М. Наука. 2013. 679 с.
3. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.1. Полутом 2. М. ВИНТИ, 1979. 660 с.
4. Шапошник В.А. Электростатическая теория селективности ионообменника// Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 48-53.

Кроме того, С.И. Вавилов сказал, что химики, физики и биологи навсегда останутся в неоплатном долгу перед М.С. Цветом. Важно сделать так, чтобы этот долг не накапливался. Ведь не нашлось даже места для него на аллее ученых перед Воронежским университетом. Возмутительными были публикации об открытии Цвета в газете «Воронежский университет», где оно было представлено как наблюдение за протекшим потолком с кровати, в то время как Цвет вплоть до 1907 г. спал на лабораторном столе, чтобы экономить деньги на необходимые для экспериментов реактивы. В настоящее время, когда мир обеспокоен экологическими проблемами, нет иного способа, кроме хроматографии, для полного анализа всех компонентов воздуха и воды. Трудно лучше сказать о об открытии Цвета, чем это сделал американский химик Г. Стрейн: Х.: «В 1906 г. в Варшаве был предложен новый остроумный метод химического анализа, которому предназначено оказать влияние на жизнь человечества и всего живого мира. Он позволяет осветить сложнейшие процессы природы, как-то: процессы питания, влияние гормонов на вид и характер людей и животных. Благодаря ему в сложном механизме живой клетки были обнаружены реакции, ранее не снившиеся и во сне» [1,2,6].

5. Хамизов Р.Х., Долгоносков А.М. Дискуссии О статье В.А. Шапошника «Электростатическая теория селективности ионообменников» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 5. С. 641-646.

6. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет создатель хроматографии. М. Янус-К. 1997. 440 с.

7. Поппер К. Логика научного исследования. М. Республика. 2004. 447 с.

8. Планк М. Избранные труды. Серия классики науки. М. Наука. 1975. 788 с.



References

1. Tsvett M.S. Chromatographic analysis. Classics of Science series. M., Nauka, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1946, 273 p.
2. Tsvett M.S. Selected works. Monuments of Russian science. M., Nauka, 2013, 679 p.
3. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. London, Butterworths, 1973, 660 p.
4. Shaposhnik V.A. Electrostatic theory of ion exchanger selectivity. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2020; 20(1): 48-53. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2379>
5. Khamizov R.H., Dolgonosov A.M. Discussions about the article by V.A. Shaposhnik «Electrostatic theory of ion exchanger selectivity» *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2020; 20(5): 641-646.
6. Senchenkova E.M. M.S. Tsvett creator of chromatography. M. Janus-K, 1997, 440 p.
7. Popper K. Logic of scientific research. M., Republic, 2004, 447 p
8. Plank M. Selected works. Classics of Science series. M., Nauka, 1975, 788 p.

Информация об авторах / Information about the authors

В.А. Шапошник – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

V.A. Shaposhnik – Dr. Sc., Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Статья поступила в редакцию 15.06.2022; одобрена после рецензирования 22.06.2022; принята к публикации 23.06.2022.

The article was submitted 15.06.2022; approved after reviewing 22.06.2022; accepted for publication 23.06.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 54.062

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10563

Мобильный диагностический комплекс для экспрессного количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе

Игорь Артемьевич Платонов^{1✉},

Ирина Николаевна Колесниченко¹, Лариса Викторовна Павлова¹,

Ирина Михайловна Муханова¹, Владимир Игоревич Платонов¹

¹Самарский национально-исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, Россия, pia@ssau.ru[✉]

Аннотация. Анализ летучих соединений в выдыхаемом воздухе является основой неинвазивной диагностики биомаркеров метаболических нарушений здоровья и выявления факторов риска развития патологических процессов с целью выявления заболеваний на ранних стадиях. Ацетон в выдыхаемом воздухе является биомаркером диабета, содержание его в количестве более 0.9 ppm является признаком развития болезни. Представлен мобильный диагностический комплекс на основе портативного газового микрохроматографа «ПИА» и разработана методика экспрессного количественного определения ацетона в пробах выдыхаемого воздуха. Конфигурация аналитической системы включает в себя планарные микрофлюидные колонки внутренним сечением 0.8 мм², заполненные сорбентом Carborack В (фракция 80-100 МЕШ). и термokatалитический детектор и оснащена термодесорбером. Методика предназначена для количественного определения ацетона в диапазоне концентраций от 0.1 ppm до 10 ppm, время анализа составляет 3 минуты. Проведена оценка возможных источников неопределенностей стадий отбора пробы, подготовки и калибровки. Изучены возможности и ограничения применения различных калибровочных смесей: поверочные газовые смеси, газовые смеси, приготовленные в статических условиях методом анализа равновесной паровой фазы, статическим волнометрическим методом и хромато-десорбционным способом в дискретном режиме. Установлено, что целесообразно приготовление калибровочных смесей непосредственно перед проведением анализа. Установлено, что для диагностики функциональных нарушений (0.9-2 ppm) и нормотипичного уровня (менее 0.9 ppm) ацетона в выдыхаемом воздухе при его количественном определении необходимо использовать калибровочные газовые смеси, получаемые волнометрическим или хромато-десорбционным способом, обеспечивающих снижение вклада этапа калибровки в общий бюджет неопределенности методики до 10-30%. Даны рекомендации по установлению прослеживаемости и аттестации массовой доли ацетона в калибровочных газовых смесях с использованием динамической установки «Микрогаз» в термодиффузионном режиме с источниками микропотоков. Выявлены методические приемы снижения суммарной неопределенности методики. Даны рекомендации по перспективам использования хромато-десорбционных систем для пробоподготовки и концентрирования проб выдыхаемого воздуха в условиях идентичных калибровочным и снижения предела обнаружения методики.

Ключевые слова: газовая хроматография, мобильный диагностический комплекс, микрофлюидные системы, неинвазивная диагностика, биомаркеры, хромато-десорбционные системы, ацетон, выдыхаемый воздух, калибровочные газовые смеси.

Для цитирования: Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Павлова Л.В., Муханова И.М., Платонов В.И. Мобильный диагностический комплекс для экспрессного количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе// *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 365-376.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10563>



Original article

A mobile diagnostics suite for the express quantitative determination of acetone in exhaled breath

Igor A. Platonov¹✉, Irina N. Kolesnichenko¹, Larisa V. Pavlova¹,
Irina M. Muhanova¹, Vladimir I. Platonov¹

¹Samara National Research University, Samara, Russian Federation

Abstract. Analysis of volatile compounds in exhaled breath is the basis of non-invasive diagnostics based on the use of biomarkers of metabolic disorders and the identification of risk factors of the development of pathological processes performed for early diagnostics. Acetone in exhaled breath is a biomarker of diabetes. Concentrations of over 0.9 ppm indicate the development of the disease. The article presents a mobile diagnostics suite based on a portable gas chromatograph PIA and a method for the express quantitative determination of acetone in exhaled breath. The analytical system includes planar microfluidic columns with the internal section of 0.8 mm², filled with a Carboxen B sorbent (80-100 mesh fraction), a thermocatalytic detector, and a thermal desorption unit. The suggested method can be used for quantitative determination of acetone in the concentration range from 0.1 ppm to 10 ppm. The analysis takes 3 minutes. We also assessed the possible sources of uncertainties during sampling, preparation, and calibration. In our study, we analysed the advantages and limitations of various calibration mixtures: control gas mixtures, gas mixtures prepared under static conditions by means of the analysis of equilibrium vapour phases, statistical volumetric analysis, and chromato-desorption method in a discrete mode. The study determined that it is advisable to prepare calibration mixtures immediately before the analysis. It also demonstrated that diagnostics of functional disorders (0.9-2 ppm) and neurotypical level (below 0.9 ppm) of acetone in exhaled breath requires the use of calibration gas mixtures obtained by means of volumetric or chromato-desorption methods, which decrease the impact of the calibration stage to the total level of uncertainty by 10-30%. The article also provides recommendations on the traceability and assessment of the mass fraction of acetone in calibration gas mixtures by means of a Microgas dynamic unit in the thermal diffusion mode with microflow sources. Methods for the reduction of uncertainty are suggested. The article also describes the prospects of using chromato-desorption systems for sample preparation and concentration of the samples of exhaled breath under conditions identical to the calibration conditions and reduction of the detection limit.

Ключевые слова: gas chromatography, mobile diagnostics suit, microfluidic systems, non-invasive diagnostics, biomarkers, chromato-desorption systems, acetone, exhaled breath, calibration gas mixtures.

For citation: Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Muhanova I.M., Pavlova L.V., Platonov V.I. A mobile diagnostics suite for the express quantitative determination of acetone in exhaled breath. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 365-376. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10563>

Введение

Анализ выдыхаемого воздуха является одним из перспективных направлений развития неинвазивной диагностики, обладающим большим потенциалом не только для обнаружения заболеваний на ранних стадиях, но и для выявления факторов риска возникновения патологий и функциональных нарушений здоровья [1-7]. Анализ выдыхаемого воздуха привлек пристальное внимание в области медицинской диагностики и мониторинга заболеваний за последние два десятилетия. Ряд летучих соединений, содержащихся в

выдыхаемом воздухе, являются маркерами метаболических и биохимических процессов, происходящих в организме человека, и обладают диагностическим потенциалом для выявления патологических процессов и факторов риска развития заболевания [2, 3, 8-11]. Главными преимуществами метода является неинвазивность, экспрессность, возможность динамического мониторинга болезненного состояния и оценки воздействия окружающей среды на человека. Основные аналитические пути решения сфокусированы на создании сенсорных систем,

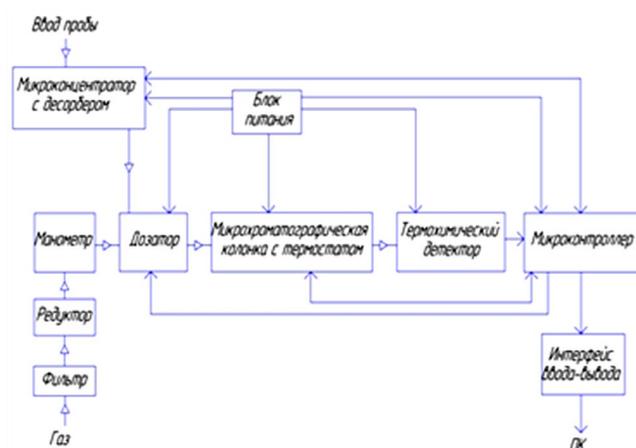


Рис. 1. Схема мобильного диагностического комплекса с газовым микрохроматографом «ПИА» и термодесорбером для количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе

Fig. 1. A scheme of the diagnostics suit with a PIA gas chromatograph and a thermal desorption unit used for the quantitative determination of acetone in exhaled breath

селективных к изучаемым биомаркерам [12-16], применении газовой хроматографии и масс-спектрометрии [8-11, 17-19], а также разработке систем отбора пробы выдыхаемого воздуха [20-23] или его конденсата [24]. Вместе с тем, остается актуальной разработка комплексных подходов, совмещающих калибровку оборудования и концентрирование в идентичных условиях, поскольку отбор осложнен тем, что аналитически информативным является только альвеолярный воздух [17, 25-32], отбор которого сопряжен с большим количеством возможных источников случайных погрешностей, кроме того для количественного определения биомаркеров в большинстве случаев необходимо дополнительное концентрирование пробы и удаление мешающих компонентов. Таким образом, широкое внедрение серийных анализов сдерживается отсутствием унифицированных подходов и доступного аналитического и приборного обеспечения, позволяющего в режиме экспресс-анализа осуществлять количественное определение биомаркеров в выдыхаемом воздухе.

Целью настоящей работы являлась апробация мобильного диагностического

комплекса и разработка методики количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе.

Экспериментальная часть

Мобильный диагностический комплекс включает в себя газовый микрохроматограф «ПИА» (номер в Госреестре средств измерений 60785-15) с термохимическим детектором, термодесорбером и планарной хроматографической колонкой с каналами внутренним сечением 0.8 мм², заполненными сорбентом Carborack В (фракция 80-100 МЕШ). Температура термостата колонок 60°C, давление 75 кПа. Время анализа 3 мин, время удерживания для ацетона 151 сек. Определение предела детектирования проводили по ГОСТ 8.485-2013. На рисунке 1 представлена схема и фотография мобильного диагностического комплекса.

Калибровку осуществляли в диапазоне от предела детектирования до 10 ppm. Выбор диапазона обусловлен диагностическим содержанием ацетона в выдыхаемом воздухе: для здоровых людей максимальное содержание ацетона составляет 0.9 ppm [2], концентрации выше 1.8 ppm свидетельствуют об острой патологии. Для калибровки в диапазоне 1-10 ppm использовались ПГС 10385-2013 (ООО

«Мониторинг»), для калибровки в диапазоне 0.1 до 10 ppm использовали газовые смеси, полученные методом анализа равновесной паровой фазы (ПФА) [33] и газовые смеси, полученные волюмометрическим разбавлением [34], где в качестве газа-разбавителя использовали воздух синтетической категории чистый для анализа по ТУ 2114-016-05015259-2016 (АО «Линде Газ РУС»). Получение газовых смесей, содержащих следовые количества ацетона также реализовывали с использованием хромато-десорбционных систем (ХДС), согласно методике, описанной в [35-36]. В качестве сорбента использовали инертный носитель Chromatop N-AV с нанесенной на него неподвижной фазой полиэтиленгликоль 20М в количестве 15%. Насыщение системы проводили капельным методом, объем 1 мкл, предподготовка осуществлялась дискретным продуванием воздухом (категории чистый для анализа по ТУ 2114-016-05015259-2016, производитель АО «Линде Газ РУС») 10 см³. Десорбцию проводили дискретно при температуре 25°C.

Отбор пробы осуществлялся в тедларовые инертные мешки, в аналогичных условиях готовились модельные смеси.

Обсуждение результатов

Пробоотбор. Основными аналитическими стадиями, определяющими точность количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе, являются пробоотбор, пробоподготовка и калибровка оборудования. Аналитические возможности ограничиваются метрологическими характеристиками средств измерений. При определении предела детектирования полезный сигнал целесообразно брать больше чем 2 уровня шума, в силу того, что в отличие от модельных смесей реальные пробы выдыхаемого воздуха содержат пары воды, что даёт дополнительное размытие профиля хроматограммы. Предел детектирования газового микрохроматографа «ПИА» для ацетона

составляет 0.1 ppm. Этот уровень достаточный для прямого определения ацетона без дополнительного концентрирования проб. Для предотвращения попадания конденсата может быть рекомендовано применение фильтров из инертного волокнистого материала, применение хлоркальциевых трубок и других осушителей является затруднительным ввиду сорбционной активности этих солей [37], что приводит к потерям целевого вещества и недостоверности анализа.

Для минимизации случайных погрешностей служит оптимизация стадии градуировки, которая заключается в использовании максимально приближенных к объекту исследования сред и адекватность калибровочных смесей (по агрегатному состоянию, составу, соответствие всех манипуляций аналогичным стадиям пробоподготовки). В связи с этим перспективными для получения калибровочных смесей являются методы, основанные на анализе равновесной паровой фазы, волюмометрический и хромато-десорбционный способ получения газовых смесей.

В режиме дискретного дозирования ресурс хромато-десорбционной системы определяется периодом поддержания квазипостоянства концентрации, который обуславливает количество воспроизводимых вводов. Для проведения калибровки необходимо не менее трех результатов на каждый калибровочный уровень. Функция, описывающая характер изменения концентрации аналита от количества дискретных актов пропускания воздуха через хромато-десорбционную систему, является полиномиальной. На рисунке 2 представлен общий вид функции. Участки 1,3,5 соответствуют периоду установления равновесия в системе, участки 2,4,6 – динамическое равновесие, характеризующееся поддержанием квазипостоянства концентрации аналита в системе (квазистационарные концентрации). Шаг снижения концентрации $z_{1,2}$

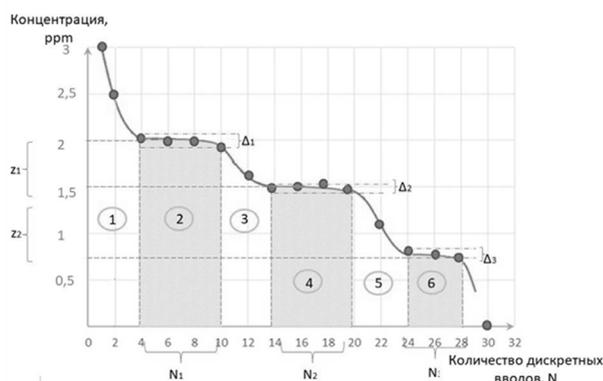


Рис. 2. Зависимость концентрации аналита на выходе из хромато-десорбционной системы от количества дискретных этапов пропускания воздуха

Fig. 2. Dependence of the concentration of the analyte at the outlet of the chromato-desorption system on the number of discrete stages of air transmission

характеризует изменение условий динамического равновесия в системе при истощении запаса аналита, обеспечивающего поддержание квазистационарной концентрации. Продолжительность периода динамического равновесия (ресурс) системы определяет $N_{1,2,3}$ – количество последовательных воспроизводимых проб с концентрацией, постоянной в интервале $\Delta_{1,2,3}$, который характеризует ста-

бильность поддержания постоянства концентрации. Таким образом, используя одну и ту же хромато-десорбционную систему, варьируя условия подготовки, а именно количество пропущенного через систему воздуха, возможно получать газовые смеси с различным содержанием аналита. Математическое прогнозирование концентрации на каждом уровне динамического равновесия осуществляется в рамках теории метода адсорбционного

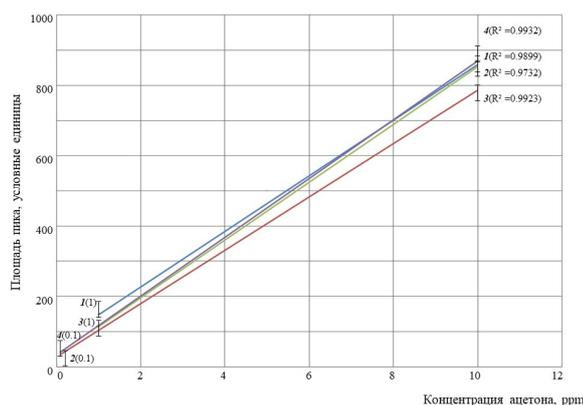


Рис. 3. Зависимость площади пика от концентрации ацетона в калибровочной смеси, полученной разными способами: 1 – поверочные газовые смеси; 2 – газовые смеси, полученные методом анализа равновесной паровой фазы; 3 – газовые смеси полученные статистическим волюмометрическим методом; 4 – газовые смеси, полученные хромато-десорбционным способом

Fig. 3. Dependence of the peak area on the concentration of acetone in the calibration mixture obtained using various methods: 1 – control gas mixtures; 2 – gas mixtures obtained by means of the analysis of equilibrium vapour phases; 3 – gas mixtures obtained by means of a statistical volumetric analysis; 4 – gas mixtures obtained by means of a chromato-desorption method

равновесного концентрирования [38], однако ввиду возможного наличия источников неисключенной неопределенности (этап подготовки системы) для подтверждения количественного содержания аналита в момент динамического равновесия целесообразно использовать газовые смеси нулевого или первого разряда.

Сравнительный анализ калибровочных зависимостей, полученных с использованием разных способов получения газовых смесей, показал хорошую корреляцию результатов. На рисунке 3 представлена зависимость площади пика ацетона от концентрации в калибровочной смеси. Функция линейна во всем диапазоне, как видно из представленных данных коэффициент регрессии R^2 стремится к 1 во всех рассматриваемых вариантах приготовления газовых смесей. Для использования в стационарных условиях альтернативными могут быть любые из перечисленных вариантов калибровочных смесей. При использовании в составе мобильного диагностического комплекса выбор предпочтительного способа будет определяться простотой аппаратного оформления, габаритами, экономической целесообразностью и экологичностью. Таким образом для применения при калибровки портативного хроматографа целесообразно применение мобильных хромато-десорбционных систем. Применение поверочных газовых смесей ограничивается рабочими диапазонами от 1 ppm, то есть пригодны только для диагностики стадии выраженного заболевания, для ранней диагностики и выявления группы риска необходимо количественное определение ниже 0.9 ppm. В связи с этим перспективными являются результаты, полученные для газовых смесей, приготовленных методом анализа равновесной паровой фазы и хромато-десорбционным способом.

В таблице 1 представлены данные расширенной неопределенности аттестованного значения ацетона в калибровоч-

ной смеси для разных диапазонов концентрации. Для обеспечения калибровка аналитического оборудования в диапазоне 0.1-1 ppm пригодны ограниченное количество методов: коммерческие поверочные газовые смеси доступны с концентрацией от 1 ppm, источники газовых смесей ПИГС с 0.5 ppm. При этом погрешность достигает 30%, даже приблизительно оценивая бюджет неопределенности других стадий методики можно сказать, что суммарная расширенная неопределенность методики будет превышать 60%, что диагностическую значимость данной методики. Следовательно, необходим выбор калибровочных смесей, обеспечивающих большую точность анализа и калибровку в необходимом диапазоне. Калибровка с использованием газовых смесей, полученных статическим методом анализа равновесной паровой фазы имеет потенциальную возможность получения газовых смесей с содержанием ацетона 0.1-1 ppm, однако кроме трудоемкости и большого количества ручных операций, которые вносят значительный вклад в общую неопределенность результата измерения, перепады температур часто являются неучтенным источником неопределенности. В совокупности эти факторы делают сомнительным оценку аттестованного значения аналита в калибровочной смеси по процедуре приготовления, корректнее осуществлять ее по аттестованной методике с использованием поверочных газовых смесей более высокого разряда. В качестве таковых могут быть рекомендованы парофазные источники газов (ПИГС-У-11) или динамическая установка «Микрогаз» в термодиффузионном режиме с источниками микропотоков. Указанных недостатков лишен волюмометрический метод получения газовых смесей, последовательным статическим разбавлением можно получать газо-воздушные смеси с содержанием ацетона от 0.1 до 10 и более ppm. Однако значительным недостатком

Таблица 1. Характеристики калибровочных смесей, пригодных для использования при количественном определении ацетона в выдыхаемом воздухе
Table 1. Characteristics of calibration mixtures which can be used for the quantitative determination of acetone in exhaled breath

Способ получения калибровочной смеси	Содержание ацетона в калибровочной смеси, ppm		
	0.1-1.0 включительно	1.0-5.0	5.0-20.0
	Расширенная неопределенность, %		
«Микрогаз» (термодиффузионный режим, источник микропотоков № 15075-95)	8		
ПИГС-У-11 (Номер в Госреестре 44308-10) ¹	10	10	5
ПГС 10385-2013	-	30	20
ПФА	40	30	20
Волюмометрическое разбавление	30	10	7
Хромато-десорбционный способ	15	9	8

¹допускаемое относительное отклонение номинального значения массовой концентрации целевого вещества от заданного значения не превышает $\pm 15\%$ для исполнения «У».

является отклонение от расчетного значения на 30% при низких содержаниях аналита и невозможность хранения таких образцов, ввиду возникновения артефактов за счёт сорбции аналита на поверхностях ёмкости и диффузии. Кроме того, процедура приготовления трудоёмкая, требует сложного аппаратного оформления и не пригодна для использования для экспресс-анализа. Для оценки отклонения расчетного значения от истинного предпочтительно применение динамической установки, в этом случае получаемые газовые смеси будут иметь прослеживаемость к эталонному образцу, что значительно повышает надежность результатов. Данный подход справедлив и для хромато-десорбционного способа получения газовых калибровочных смесей. Преимуществом в данном случае является предварительная оценка качества калибровочного образца и отсутствие дополнительных неавтоматизированных операций. Таким образом, по характеристикам неопределенности аттестованного значения калибровочные смеси, полученные хромато-десорбционным способом равнозначны парофазным источникам газов ПИГС-У-11 и позволяют получать калибровочные газовые смеси во

всем диагностически значимом для анализа выдыхаемого воздуха диапазоне концентраций ацетона. Кроме того, важным достоинством является малый вес и габаритные размеры устройства: совокупный вес с газовыми коммуникациями 100 г, длина 100 мм, диаметр 5 мм.

В таблице 2 представлены данные по оценке суммарной неопределенности количественного определения ацетона в модельных смесях выдыхаемого воздуха с использованием газового микрохроматографа «ПИА» и предложенных методических подходов. Во всех случаях суммарная неопределенность результата измерения не превышает 50%, однако для диагностических целей целесообразен выбор для получения калибровочных смесей метод волюмометрического разбавления или хромато-десорбционный метод, обеспечивающих снижение неопределенности до 10-30%. Применение газовых смесей, полученных хромато-десорбционным способом позволяет осуществлять калибровку во всем диапазоне концентраций и обеспечивать суммарную неопределенность измерения от 10 до 25%. Сравнительный анализ данных таблицы 1 и 2 показывает, что основной вклад в общий бюджет неопределенности вносит

Таблица 2. Суммарная неопределенность количественного определения ацетона в модельных смесях выдыхаемого воздуха

Table 2. Total uncertainty of the quantitative determination of acetone in model mixtures of exhaled breath

Способ получения калибровочной смеси	Концентрация ацетона в модельной смеси, ppm	Определенная по методике концентрация ацетона, ppm	Расширенная неопределенность, %отн.
ПГС 10385-2013	0.2	–	–
	0.9		
	2.0	1.35	32.5
ПФА	0.2	0.11	45.0
	0.9	0.53	41.1
	2.0	1.55	22.5
Волюмометрическое разбавление	0.2	0.13	35.0
	0.9	0.75	16.7
	2.0	1.82	9.0
Хромато-десорбционный способ	0.2	0.15	25.0
	0.9	0.74	17.8
	2.0	1.80	10.0

стадия калибровки, расширенная неопределенность этого этапа составляет 60-90% от общей неопределенности результата измерения. Очевидно, что совершенствуя этап приготовления калибровочных смесей и исключая возможные источники неучтенных вкладов, общая неопределенность методики измерения пропорционально снижается, что повышает достоверность анализа и диагностическую значимость данной методики. В этом перспективны хромато-десорбционные системы, которые кроме того имеют потенциал для применения аналогичных систем для концентрирования проб для снижения порога определения ацетона в выдыхаемом воздухе.

Заключение

Апробирован мобильный диагностический комплекс на основе газового микрохроматографа «ПИА» с термодетектором, термодесорбером и планарными микрофлюидными колонками. Разработана методика количественного анализа ацетона в выдыхаемом воздухе хроматографическим методом, предназначенная для прямого определения ацетона в диапазоне концентраций от

0.1 до 10 ppm. Изучены возможности и ограничения применения различных способов получения калибровочных газовых смесей: поверочные газовые смеси, газовые смеси, приготовленные статическим методом анализа равновесной паровой фазы, статическим волюмометрическим методом и хромато-десорбционным способом в дискретном режиме. Установлено, что целесообразно приготовление калибровочных смесей непосредственно перед проведением анализа, причем использование поверочных газовых смесей возможно только в диапазоне более 1 ppm, то есть только для диагностики уже развитой стадии диабета. Для диагностики функциональных нарушений и нормотипичного уровня ацетона в выдыхаемом воздухе необходимо использовать калибровочные газовые смеси, получаемые волюмометрическим или хромато-десорбционным способом, обеспечивающих калибровку во всем рабочем диапазоне от предела детектирования, а также снижение вклада этапа калибровки в общий бюджет неопределенности методики на 10-20%. При установлении прослеживаемости измерений при аттестации массо-



вой концентрации ацетона в калибровочной смеси целесообразно использование динамическая установка «Микрогаз» в термодиффузионном режиме с источниками микропотоков. Кроме того, важным преимуществом хромато-десорбционных систем является возможность их использования для концентрирования проб в условиях идентичных калибровочным.

Список литературы/References

1. Vsemirnaya organizaciya zdorovohraneniya. Global'nyj doklad po diabetu. ZHeneva, 2018, 88 p. (In Russ.)

2. Sagnik Das, Mrinal Pal. Non-Invasive Monitoring of Human Health by Exhaled Breath Analysis: A Comprehensive Review, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020; 167: 037562. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab67a6>

3. Kopylov F.Yu., Syrkin A.L., Chomahidze P.Sh., Bykova A.A., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V., Pershenkov V.S., Samotaev N.N., Golovin A.V., Vasil'ev V.K., Malkin E.K., Gromov E.A., Ivanov I.A., Lipatov D.YU., YAKovlev D.Yu. Perspektivy diagnostiki razlichnyh zabolevanij po sostavu vydyhaemogo vozduha, *Klinicheskaya medicina*. 2013; 10: 16-21. (In Russ.)

4. Kulikov V.Yu., Ruyatkina L.A., Sorokin M.Yu., Shabanova E.S., Baldin M.N., Gruznov V.M., Efimenko A.P., Petrovskij D.V., Shnajder E.P., Moshkin M.P. Vzaimosvyaz' mezhdru sodержaniem v vydyhaemom vozduhe acetona i osobenno-styami metabolicheskikh narushenij u bol'nyh saharnym diabetom pervogo i vtorogo tipov [Elektronnyj resurs] *Medicina i obrazovanie v Sibiri: elektronnyj nauchnyj zhurnal*. 2011; 1: 2. (In Russ.)

5. Rydosz A. Micropreconcentrator in LTCC Technology with Mass Spectrometry for the Detection of Acetone in Healthy and Type-1 Diabetes Mellitus Patient Breath. *Metabolites*. 2014; 4(4): 921-931. <https://doi.org/10.3390/metabo4040921>

Разработанная методика может быть использована в клинических исследованиях.

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.

6. Toyooka T., Hiyama S., Yamada Y. A prototype portable breath acetone analyzer for monitoring fat loss. *J Breath Res*. 2013; 7(3): 036005. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/3/036005>

7. Anderson J.C. Measuring breath acetone for monitoring fat loss: Review. *Obesity (Silver Spring)*. 2015; 23(12): 2327-2334. <https://doi.org/10.1002/oby.21242>

8. Issitt Th., Wiggins L., Veysey M., Sweeney S.T., Brackenbury W.J., Redeker K. Volatile compounds in human breath: critical review and meta-analysis. *Journal of Breath Research*. 2022; 16(2): 024001. <https://doi.org/10.1088/1752-7163/ac5230>

9. Miekisch W., Schubert J.K., Noeldge-Schomburg G.F.E. Diagnostic potential of breath analysis--focus on volatile organic compounds. *Clin Chim Acta*. 2004; 347(1-2): 25-39. <https://doi.org/10.1016/j.cccn.2004.04.023>

10. Gashimova E.M., Temerdashev A.Z., Porhanov V.A., Polyakov I.S., Perunov D.V. Letuchie organicheskie soedineniya v vydyhaemom vozduhe kak biomarkery raka legkih. Dostizheniya i vozmozhnye problem. *ZHurnal analiticheskoy khimii*. 2022; 77(7): 585-615. (In Russ.)

11. Gashimova E.M., Temerdashev A.Z., Porhanov V.A., Polyakov I.S., Perunov D.V., Osipova A.K., Dmitrieva E.V. Ocenka vozmozhnosti differencirovaniya gi-stologicheskogo tipa i lokalizacii opuholi u pacientov s rakom legkih po sostavu vydyhaemogo vozduha. *ZHurnal analiticheskoy khimii*. 2021; 76(8): 723-729. (In Russ.)



12. Ryabtsev S.V., Shaposhnick A.V., Lukin A.N., Domashevskaya E.P. Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999; 59(1): 26-29.
13. Shaposhnik A., Zviagin A., Sizask E., Vasiliev A. Acetone and Ethanol Selective Detection by a Single MOX-sensor. *Procedia Engineering*. 2014; 87: 1051-1054.
14. Zvyagin A.A., SHaposhnik A.V., Ryabcev S.V., SHaposhnik D.A., Vasil'ev A.A., Nazarenko I.N. Opredelenie parov acetona i etanola poluprovodnikovymi sensorami. *ZHurnal analiticheskoy khimii*. 2010; 65(1): 96-100. (In Russ.)
15. Saasa V., Malwela Th., Beukes M., Mokgotho M., Liu Ch.-P., Mwakikunga B. Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath for Diabetes Diagnosis and Monitoring. *Diagnostics*. 2018; 8 (1): 12. <https://doi.org/10.3390/diagnostics8010012>
16. Hashoul D, Haick H. Sensors for detecting pulmonary diseases from exhaled breath. *Eur Respir Rev*. 2019; 28: 190011. <https://doi.org/10.1183/16000617.0011-2019>
17. Malysheva A.O., Baldin M.N., Gruznov V.M., Blinova L.V. Vnelaboratornyj ekspressnyj gazohromatograficheskij metod analiza vydyhaemogo chelovekom vozduha s avtomatizirovannoj graduirovkoj. *Analitika i kontrol'*. 2018; 22(2): 177-185. (In Russ.)
18. Gashimova E.M., Temerdashev A.Z., Porhanov V.A., Polyakov I.S., Perunov D.V., Azaryan A.A., Dmitrieva E.V. Ocenka vozmozhnosti gazohromatograficheskogo opredeleniya letuchih organicheskikh soedinenij v vydyhaemom vozduhe dlya neinvazivnoj diagnostiki raka legkih. *ZHurnal analiticheskoy khimii*. 2019; 74(5): 365-372. (In Russ.)
19. Gashimova E.M., Temerdashev A.Z., Porhanov V.A., Polyakov I.S., Perunov D.V., Azaryan A.A., Dmitrieva E.V. Prime-nenie analiza vydyhaemogo vozduha dlya identifikacii markerov raka legkih. *Zlo-kachestvennyye opukholi*. 2019; 9(3): 1-66. (In Russ.)
20. Baldin M.N., Simakov V.A., Gruznov V.M., Moshkin M.P., Kozlov V.A., Firsov A.P. Probootbornik dlya gazovogo analiza vydyhaemogo vozduha. Patent na poleznuyu model' RU 117078 U1, 20.06.2012. Zayavka № 2012106953/15 ot 27.02.2012.
21. Di Francesco F., Loccioni C., Fioravanti M., Russo A., Pioggia G., Ferro M., Roehrer I., Tabucchi S., Onor M. Implementation of Fowler's method for end-tidal air sampling. *Journal of Breath Research*. 2008; 2(3): 037009. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/2/3/037009>
22. Di Gilio A., Palmisani J., Ventrella G., Facchini L., Catino A., Varesano N., Pizzutilo P., Galetta D., Borelli M., Barbieri P., Licen S., de Gennaro G. Breath Analysis: Comparison among Methodological Approaches for Breath Sampling. *Molecules*. 2020; 25(24): 5823. <https://doi.org/10.3390/molecules25245823>
23. Harshman S.W., Pitsch R.L., Davidson C.N., Lee E.M., Scott A.M., Hill E.M., Mainali P., Brooks Z.E., Strayer K.E., Schaeublin N.M., Wiens T.L., Brothers M.C., Drummond L.A., Yamamoto D.P., Martin J.A. Evaluation of a Standardized Collection Device for Exhaled Breath Sampling onto Thermal Desorption Tubes. *Journal of Breath Research*. 2020; 14: 036004. <https://doi.org/10.1088/1752-7163/ab7e3b>
24. Chuchalin A.G., Kudryavcev V.B., Alekseev D.V., Anaev E.H., Anohina T.N., Nosov M.V., Revel'skij A.I., Revel'skij I.A., Rodionov A.A. Matematikokomp'yuternaya obrabotka kvveksperimentov po raspoznavaniyu legochnyh zabolevanij. *Intel-lectual'nye sistemy*. 2011; 15(1-4): 265-290. (In Russ.)
25. Malysheva A.O., Baldin M.H., Gruznov B.M. Opredelenie koefitsientov raspredeleniya letuchih organicheskikh veshchestv v sisteme zhidkost'vozduh dlya sozdaniya graduirovocnyh gazoobraznyh obrazcov so sledovymi koncentraciyami veshchestv. *ZHurnal analiticheskoy khimii*. 2017; 72(10): 867-871. (In Russ.)
26. Španěl P., Dryahina K., Smith D. A quantitative study of the influence of in-



haled compounds on their concentrations in exhaled breath. *Journal of Breath Research*. 2013; 7(1): 017106. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/1/017106>

27. Herbig J. Buffered end-tidal (BET) sampling – a novel method for real-time breath-gas analysis. *Journal of Breath Research*. 2008; 2(3):037008. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/2/3/037008>

28. Anderson J. Modeling soluble gas exchange in the airways and alveoli. *Annals of Biomedical Engineering*. 2003; 31(11): 1402-22. <https://doi.org/10.1114/1.1630600>

29. Schubert J. CO₂-controlled sampling of alveolar gas in mechanically ventilated patients. *Journal of Applied Physiology*. 2001; 90(2): 486-492.

30. Phillips M. Method for the Collection and Assay of Volatile Organic Compounds in Breath. *Analytical Biochemistry*. 1997; 247(2): 272-278.

31. Miekisch W. Impact of sampling procedures on the results of breath analysis. *Journal of Breath Research*. 2008; 2(2): 026007. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/2/2/026007>

32. Sukul P. Immediate effects of breath holding maneuvers onto composition of exhaled breath. *Journal of Breath Research*. 2014; 8(3): 037102. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/3/037102>

33. Rodinkov O.V., Bugajchenko A.S., Moskvina L.N. Statische parofaznyy analiz i ego sovremennoe sostoyanie. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2020; 75(1): 3-23. (In Russ.)

34. GOST R ISO 6144-2008. Nacionalnyy standart rossijskoj federacii analiz gazov. Prigotovlenie graduirovannykh gazovykh smesey. Statische ob'emnyy metod. Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures. Static volumetric method. (In Russ.)

35. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Pavlova L.V. Ispol'zovanie sorbtsionnykh mikrosistem dlya sozdaniya obrazcov sostava letuchih organicheskikh soedinenij. *Izmeritel'naya tekhnika*. 2019; 7: 62-66. (In Russ.)

36. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Muhanova I.M. poluchenie gazovykh smesey izvestnogo sostava dinamicheskimi metodami. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(3): 378-387. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/391> (In Russ.)

37. Zhuravleva G.A. Zakonomernosti uderzhivaniya N, O, S-soderzhashchih organicheskikh soedinenij iz gazovoy fazy sorbentami na osnove soley perekhodnykh metallov // *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(5): 750-755. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/435> (In Russ.)

38. Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A. Parofaznyy gazohromatograficheskij analiz: metrologicheskie prilozheniya. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2011; 66(5): 452-472. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – д.т.н., профессор кафедры химии Самарского университета, Самара

В.И. Платонов – к.х.н., доцент, доцент кафедры химии Самарского университета, Самара

И.Н. Колесниченко – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского университета, Самара

I.A. Platonov – Doctor of Engineering Sciences, Professor of Department of Chemistry Samara University, Samara. E-mail: pia@ssau.ru

V.I. Platonov – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the Chemistry Department, E-mail: rovvv@yandex.ru

I.M. Kolesnichenko – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the Chemistry Department, irniks@mail.ru



И.Н. Муханова – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского университета, Самара

Л.В. Павлова – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского университета, Самара

I.M. Muhanova– Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the Chemistry Department, mim042004@mail.ru

L.V. Pavlova– Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the Chemistry Department, lora-pavlova@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18.05.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 19.07.2022.

The article was submitted 18.05.2022; approved after reviewing 18.07.2022; accepted for publication 19.07.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.1; 628.16

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10564

Критерии существования самоподдерживающихся процессов умягчения и опреснения воды для простой двухкомпонентной системы

**Андрей Гаральдович Прудковский¹✉,
Руслан Хажсетович Хамизов, Ирина Владимировна Комарова**

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии наук, Москва, Россия, prudkovsky@gmail.com✉

Аннотация. Ещё во второй половине прошлого века возникла идея создания безреагентных процессов умягчения и очистки воды. Смысл идеи в том, что регенерация колонны после умягчения производится концентратом раствора, полученного после удаления очищенной воды. Фундаментальная причина принципиальной реализуемости подобных процессов состоит в так называемом «эффекте электроселективности», состоящим в том, что при одном и том же соотношении эквивалентных концентраций разнозарядных катионов в растворе, селективность катионита к ионам с меньшим зарядом повышается с увеличением суммарной концентрации катионов. Интерес к самоподдерживающимся процессам умягчения-опреснения (СМП) связан с новыми технологическими возможностями создания систем водоподготовки нового поколения, например, мобильных автономных установок или систем с высокой степенью извлечения пресной воды и концентрирования рассола.

Как показывают наши теоретические исследования, подобный процесс возможен при выполнении некоторых условий. Именно для уточнения этих условий нами и был поставлен численный эксперимент на простейшем нейтральном двухкомпонентном растворе, содержащем катионы кальция и натрия, а также анионы хлора. Выведены формулы для трёх критериев существования СМП-процессов.

Как показали наши расчёты, СМП-процессы возможны только в случае растворов, содержащих ограниченную концентрацию ионов кальция, которая не должна превышать одной десятой от ёмкости употребляемого сорбента. Кроме того, на характеристики самоподдерживающихся процессов, оказывают также влияние: суммарная концентрация ионов и степень концентрирования в опреснителе. Все эти условия выражены в виде критерия, который можно оценить не только по формулам, но и практически по результатам исследования первого цикла реального процесса. Результаты статьи могут быть обобщены для более сложных систем.

Ключевые слова: самоподдерживающиеся процессы, умягчение, опреснение, катионит, сорбция, регенерация, стационарный режим.

Для цитирования: Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х., Комарова И.В. Критерии существования самоподдерживающихся процессов умягчения и опреснения воды для простой двухкомпонентной системы // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 377-385.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10564>

Original article

Criteria for the existence of self-sustaining water softening and desalination processes for a basic two-component system

Andrey G. Prudkovskii¹✉, Ruslan Kh. Khamizov¹, Irina V. Komarova¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science Moscow, Russian Federation, prudkovsky@gmail.com✉

Abstract. The idea of reagentless softening and purification of water appeared in the first half of the 20th century. The idea implies that the regeneration of the column after softening is performed using a solution concentrate obtained after removing the purified water. The possibility of the implementation of such processes is accounted for by the so-called electroselectivity effect. It means that when using the same ratio of equivalent concentrations of multi-charge cations in the solution, the selectivity of the cation exchanger to ions with smaller charges increases with an increase in the total concentration of cations. The interest to self-sustaining softening and purification processes has been induced by new technological capabilities for the creation of the next-generation water treatment systems, for instance mobile systems or systems ensuring a high degree of extraction of fresh water and brine concentration.

Our theoretical study demonstrated that the process is possible under certain conditions. To determine these conditions we conducted a numerical experiment using a basic neutral two-component solution containing calcium and sodium cations and chlorine anions. The study determined the formulae for three criteria for a self-sustaining process.

Our calculations demonstrated that self-sustaining processes are only possible in solutions containing a limited concentration of calcium ions, which should be below one tenth of the volume of the sorbent used. The characteristics of self-sustaining processes are also affected by the total concentration of ions and the degree of concentration in the distiller. These conditions are presented as a criterion which can be assessed using the suggested formulae as well as based on the results of the practical study of the first cycle of the actual process. The results of the study can be generalised and propagated to more complex systems.

Keywords: self-sustaining processes, softening, desalination, cation exchanger, sorption, regeneration, stationary mode

For citation: Prudkovskii A.G., Khamizov R. Kh., Komarova I.V. Criteria for the existence of self-sustaining water softening and desalination processes for a basic two-component system. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 377-385. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10564>

Введение

Первые исследования возможности существования самоподдерживающихся процессов умягчения-опреснения (СМП) проводились в 70-годах прошлого столетия в лаборатории конверсии морской воды Калифорнийского университета [1, 2]. Эта идея, развитая впоследствии в наших работах [3, 4], заключается в следующем: в повторяющемся циклическом процессе через колонну с катионитом в *Na*-форме пропускается раствор, содержащий катионы натрия и кальция, последние сорбируются в результате реакции ионного обмена, умягченная вода подвергается глубокому опреснению без опасности образования отложений слабо-растворимых веществ, рассол, содержащий только соли натрия, накапливается и возвращается на регенерацию катионита после его отработки для вытеснения катионов жесткости и обратного перевода катионита в *Na*-форму. Весь процесс проиллюстрирован на рис.1.

В начале циклического процесса колонна загружена сорбентом КУ-2, нахо-

дящимся в натриевой форме, при умягчении натрий вытесняется кальцием. Объем сорбента W , здесь численный эксперимент идет на колонне объемом $W=0.196\text{ м}^3$. В соответствии со схемой (рис. 1) циклический процесс имеет следующие фазы:

1) на колонну подается поток электролита, содержащий катионы натрия и кальция с концентрациями C_{Na} (моль-экв/дм³) и C_{Ca} (моль-экв/дм³), а также анионы хлора $C_{Cl}=C_0=C_{Na}+C_{Ca}$.

2) процесс умягчения ведется до проскока ионов кальция с заданной концентрацией $C_{pr} \ll C_{Ca}$; $C_{pr} \ll C_{Na}$, здесь принято $C_{pr}=0.005$ (моль-экв/дм³);

3) получившийся объем V_S умягченной воды, содержащей в основном только ионы натрия, подается на блок опреснителя;

4) после опреснителя поток делится на опресненную воду, концентрация катионов в которой равна C_W (моль-экв/дм³) и концентрат с содержанием ионов натрия C_R (моль-экв/дм³), в данной работе $C_W=0.005$, $C_R=1$;

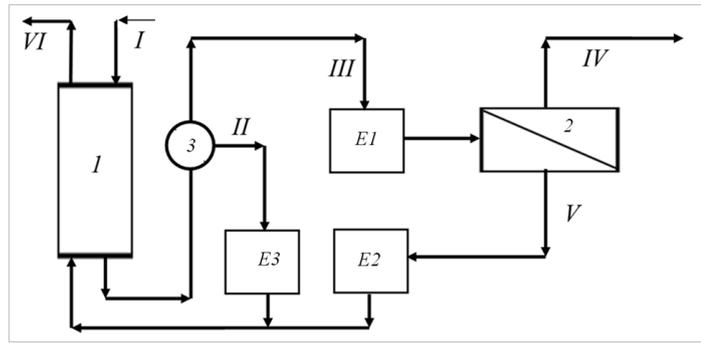


Рис. 1. Схема СМП-процесса: 1 – колонна с катионитом; 2 – опреснитель; 3 – переключающее устройство потоков со стадии вытеснения электролита на стадию умягчения; E1 – бак для умягченной воды; E2 – бак для регенерационного рассола; E3 – бак для электролита, вытесненного из межзернового пространства слоя катионита; I – поток исходной воды; II – поток электролита, вытесненного из межзернового пространства слоя катионита; III – поток умягченной воды; IV – поток опресненной воды; V – поток регенерирующего рассола; VI – сброс.

Fig. 1. A scheme of a self-sustaining process: 1 – column with the cationite; 2 – distiller; 3 – a device for switching the flows from forcing out the electrolyte to the softening stage; E1 – water softening tank; E2 – regeneration brine tank; E3 – a tank for the electrolyte forced out of the inter-grain space of the cationite layer; I – cold water flow; II – flow of the electrolyte forced out of the inter-grain space of the cationite layer; III – softened water flow; IV – desalinated water flow; V – regeneration brine flow; VI – discharge.

5) поток концентрата с концентрацией C_R подаётся на регенерацию колонны в противоточном режиме;

6) после регенерации колонны отработанный раствор уходит на сброс и начинается новый цикл процесса.

Кроме того, процесс содержит малый цикл II, связанный с отмывкой колонны от содержимого жидкой фазы. Объём раствора, циркулирующий в этом цикле, не превышает объёма колонны W и много менее объёма раствора V_S , циркулирующего в основном цикле.

Целью данной работы было найти условия, при которых процесс мог бы стать замкнутым и безреагентным, то есть, без дополнения каких-либо ещё реагентов, кроме входного электролита.

Теоретическая часть

Численное моделирование эксперимента производилось программой, созданной в ГЕОХИ, алгоритм работы которой подробно описан в [5]. Стадия умягчения заканчивается в момент заданного проскока кальция на выходе из колонны, при этом количество кальция, сорбируемого в колонне, составляет $C_{Ca}V_S$. Количество натрия, выходящего

из колонны состоит из натрия, поданного на колонну извне, плюс количество натрия, вытесненного из колонны кальцием входного раствора. Таким образом, на выходе из колонны получаем следующее количество кальция $(C_{Na}+C_{Ca})V_S=C_0V_S$. Процесс концентрирования-опреснения управляется коэффициентами:

$$k_W = \frac{C_W}{C_0} < 1 \quad k_R = \frac{C_R}{C_0} > 1 \quad (1)$$

Выписывая материальные уравнения для объёма раствора и количества натрия в нём, получаем для объёмов концентрата V_R и опреснённой воды V_W :

$$\begin{cases} V_R + V_W = V_S \\ C_R V_R + C_W V_W = C_0 V_S \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_R + V_W = V_S \\ k_R V_R + k_W V_W = V_S \end{cases} \quad (2)$$

$$V_W = \frac{k_R - 1}{k_R - k_W} V_S$$

$$V_R = V_S - V_W = \left[1 - \frac{k_R - 1}{k_R - k_W} \right] V_S = \frac{1 - k_W}{k_R - k_W} V_S ;$$

Для удобства дальнейшего изложения введём обозначение $Q_R = \frac{1 - k_W}{k_R - k_W} \equiv \frac{C_0 - C_W}{C_R - C_W}$,

которое будет определять связь между

объемами умягчённой воды и концентратом, которым затем производится регенерация колонны $V_R = Q_R V_S$.

При циклическом процессе всё дополнительное количество кальция, добавленное при умягчении, должно быть заменено натрием при регенерации, откуда имеем первый критерий R_C возможности существования циклического процесса:

$$V_R \cdot C_R > V_S C_{Ca} \Rightarrow R_C = \frac{Q_R C_R}{C_{Ca}} > 1 \quad (3)$$

Формула (3) для критерия R_C полностью аналогична формуле критерия R_C , предложенной в работе [4] для более сложной системы.

Второй критерий, управляющий циклическим процессом, получается в результате рассмотрения первой сорбции, когда возможно точно определить объём $V_S = \frac{a_0 W}{C_{Ca}}$. Учитывая, что нормальная работа процесса происходит при $V_S \gg W$, второй критерий R_A можно записать в виде:

$$R_A = \frac{a_0}{C_{Ca}} \gg 1 \quad (4)$$

Как показали исследования с помощью модельных расчётов, конкретная величина критерия R_A зависит от длины колонны. Для колонны в один метр это значение равно 10, для колонн меньшей длины коэффициент R_A увеличивается, а для большей длины колонны может незначительно снижаться. Для колонок малой длины следует учитывать ещё один критерий:

$$R_H = \frac{L}{H} \gg 1, \quad (5)$$

где L – длина колонны, а H – высота теоретической тарелки ВЭТТ [6, 7], определяющая диффузионное размытие:

$$H = 2v \left[\frac{D_L}{v^2} + \frac{1}{\beta} + \theta \right] \quad (6)$$

где D_L – коэффициент продольной диффузии, v – линейная скорость потока, коэффициент $\beta^{-1} \sim v^{-0.5}$ определяет характерное время внешней диффузии, а θ –

характерное время внутренней диффузии [7].

Экспериментальная часть

Для численного эксперимента мы использовали систему, показанную на рис.1, со следующими параметрами.

Колонна, заполнена сорбентом КУ-2, ёмкостью $a_0 = 2$ кг-экв/м³, диаметром 0.5 м, высота слоя сорбента 1 м, скорость потока при сорбции пять колоночных объёмов в час, при регенерации – один колоночный объём в час. Электролит содержит ионы хлора, натрия и кальция. Конец процесса умягчения определялся по проскоку кальция 0.005N, такая же величина была выбрана и для опреснённой воды $C_{Cl} = 0.005N$. Регенерация проводилась одонормальным раствором $NaCl$: $C_R = 1N$.

Численный эксперимент проводился для двух суммарных концентраций анионов и катионов в умягчаемой воде: $C_{Cl} = C_0 = \{0.1 \text{ и } 0.3\}$ (моль-экв/дм³); концентрации катионов натрия и кальция варьируются как отношения: 1:4, 1:1, 4:1. Условия численных экспериментов приведены в таблице 1. Результаты численных экспериментов представлены в таблицах 2 и 3, а также на рисунках 2-5.

Как показали расчёты, циклический СМП-процесс был получен для всех вариантов начальных данных, кроме варианта $A23$ ($C_{Na} = 0.006N$; $C_{Ca} = 0.024N$; $R_A = 8$; $R_C = 1.24$), в котором критерий $R_A = 8$ менее 10. Решено было найти гипотетический сорбент большей ёмкостью, который позволял бы увеличить критерий R_A при постоянном значении критерия $R_C = 1.24$ так, чтобы восстановить условия СМП-процесса. Такой сорбент был найден численным перебором. При ёмкости сорбента $a_0 = 5$ кг-экв/м³ найден СМП-процесс $A24$ с теми же входными концентрациями $C_{Na} = 0.006N$, $C_{Ca} = 0.024N$, но с увеличением значения критерия R_A за счёт увеличения ёмкости сорбента $R_A = 21$, при этом значение второго критерия осталось прежним $R_C = 1.24$.



Таблица 1. Начальные условия численных экспериментов (вариант A24 моделирует процесс на сорбенте с $a_0=5$)

Table 1. Initial conditions in numerical experiments (variant A24 simulates the process on the sorbent $a_0=5$)

Варианты	Концентрации (моль-экв)			Критерии		
	C_0	N_a	C_a	Q_R	R_a	R_c
A11	0.1	0.08	0.02	0.095	100	4.77
A12	0.1	0.05	0.05	0.095	40	1.9
A13	0.1	0.02	0.08	0.095	25	1.19
A14	0.1	0.008	0.092	0.095	22	1.03
A21	0.3	0.24	0.06	0.296	33	4.9
A22	0.3	0.15	0.15	0.296	13	1.98
A23	0.3	0.06	0.24	0.296	8	1.24
A24	0.3	0.06	0.24	0.296	21	1.24

Таблица 2. Объемы умягченного раствора в зависимости от номера цикла СМП-процесса.

Концентрация на входе $C_0=0.1$ моль-экв/дм³

Table 2. Volumes of the softened solution depending on the number of the cycle of the self-sustaining process. The inlet concentration is $C_0=0.1$ mol-eq/dm³

Номера циклов	Варианты							
	A11	A12	A13	A14	A21	A22	A23	A24
0	79.62	36.06	23.85	21.1	22.12	11.07	7.657	19.1
1	70.7	25.86	14.55	12.08	18.21	7.22	4.192	9.608
2	69.49	23.61	12.25	9.9	17.47	6.321	3.342	7.183
3	69.21	22.69	11.05	8.683	17.22	5.887	2.823	6
4	69.14	22.29	10.33	7.894	17.13	5.66	2.39	5.263
5	69.12	22.1	9.858	7.336	17.1	5.531	2.027	4.734
6	69.12	22.02	9.542	6.919	17.09	5.455	1.702	4.327
7	69.12	21.97	9.317	6.592	17.08	5.412	1.358	4.017
8	69.12	21.96	9.15	6.331	17.08	5.388	0.8725	3.788
9	69.12	21.95	9.025	6.116	17.08	5.372	-	3.607
10	69.12	21.94	8.942	5.937	17.08	5.362	-	3.464
11	69.12	21.94	8.875	5.785	17.08	5.359	-	3.339
12	69.12	21.94	8.817	5.653	17.08	5.356	-	3.243
13	69.12	21.94	8.783	5.537	17.08	5.352	-	3.173
14	69.12	21.94	8.75	5.438	17.08	5.352	-	3.114
15	69.12	21.94	8.733	5.352	17.08	5.352	-	3.058
157	69.12	21.94	8.733	4.46	17.08	5.352	-	2.81
158	69.12	21.94	8.733	4.46	17.08	5.352	-	2.81

Для варианта A13 СМП-процесс также близок к срыву в силу малости критерия $R_c=1.19$. Критерий R_A для варианта A13 большой: $R_A=25$. В связи с этим, мы решили проверить, при каком значении коэффициента R_c наступит срыв СМП-процесса. Так, методом перебора было найдено последнее возможное значение критерия $R_c=1.03$, ниже этого значения СМП-процесс перестает существовать. Вариант A14 с входными концентрациями $C_{Na}=0.008N$, $C_{Ca}=0.092N$, $R_A=22$,

$R_c=1.03$ представлен в таблицах и на рисунках.

Обсуждение результатов

Численные эксперименты показали возможность существования СМП – процессов и влияние на эти процессы введённых здесь критериев R_A и R_c . Следует также отметить, что начальный этап умягчения на колонке, находящейся в

Таблица 3. Объёмы регенерационного раствора в зависимости от номера цикла СМП-процесса. Концентрация на входе $C_0=0.3$ моль-экв/дм³

Table 3. Volumes of the regeneration solution depending on the number of the cycle of the self-sustaining process. The inlet concentration is $C_0=0.3$ mol-eq/dm³

Номера циклов	Варианты							
	A11	A12	A13	A14	A21	A22	A23	A24
0	7.593	3.438	2.275	1.978	6.488	3.212	2.202	5.593
1	6.742	2.463	1.385	1.149	5.392	2.135	1.237	2.84
2	6.625	2.248	1.165	0.9405	5.172	1.865	0.9825	2.118
3	6.598	2.16	1.049	0.8237	5.097	1.735	0.8275	1.763
4	6.592	2.122	0.9803	0.7478	5.07	1.666	0.6992	1.543
5	6.59	2.103	0.9352	0.6942	5.06	1.627	0.5922	1.386
6	6.59	2.095	0.9045	0.6542	5.055	1.604	0.4972	1.265
7	6.59	2.092	0.8825	0.6228	5.055	1.592	0.3967	1.174
8	6.59	2.09	0.867	0.5977	5.053	1.585	0.2547	1.107
9	6.59	2.088	0.8553	0.5772	5.053	1.58	-	1.053
10	6.59	2.088	0.847	0.56	5.053	1.577	-	1.012
11	6.59	2.088	0.8403	0.5453	5.053	1.576	-	0.9748
12	6.59	2.088	0.8353	0.5327	5.053	1.575	-	0.9468
13	6.59	2.088	0.8318	0.5215	5.053	1.574	-	0.9265
14	6.59	2.088	0.8287	0.512	5.053	1.574	-	0.909
15	6.59	2.088	0.8267	0.5038	5.053	1.574	-	0.8925
157	6.59	2.088	0.8267	0.418	5.053	1.574	-	0.82
158	6.59	2.088	0.8267	0.418	5.053	1.574	-	0.82

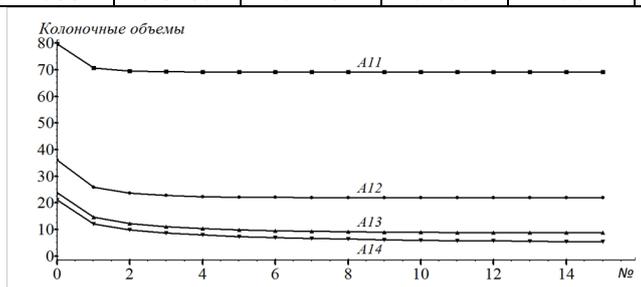


Рис. 2. Объёмы умягчённого раствора для вариантов A11-A14 в зависимости от номера цикла. Концентрация на входе $C_0=0.1$ моль-экв/дм³

Fig. 2. Volumes of the softened solution for A11-A14 variants depending on the number of the cycle. The inlet concentration is $C_0=0.1$ mol-eq/dm³

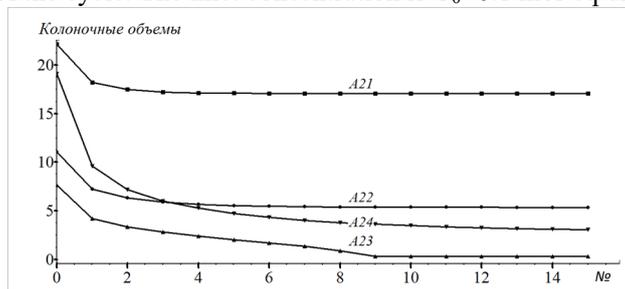


Рис. 3. Объёмы умягчённого раствора для вариантов A21-A24 в зависимости от номера цикла. Концентрация на входе $C_0=0.3$ моль-экв/дм³

Fig. 3. Volumes of the softened solution for A21-A24 variants depending on the number of the cycle. The inlet concentration is $C_0=0.3$ mol-eq/dm³

натриевой форме, позволяет оценить критерии R_A и R_H экспериментально без расчётов по формулам (4, 5). Так, критерий

R_A равен объёму раствора V_S , полученному до проскока кальция, делённому на

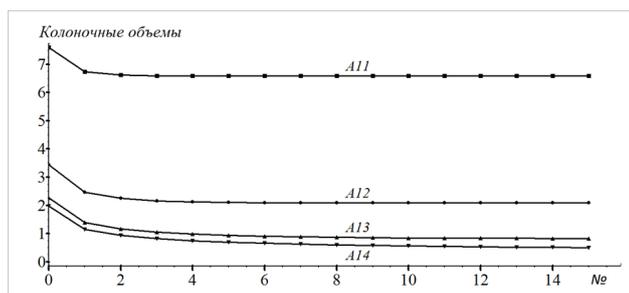


Рис. 4. Объёмы регенерационного раствора для вариантов A11-A14 в зависимости от номера цикла. Концентрация на входе $C_0=0.1$ моль-экв/дм³

Fig. 4. Volumes of the regeneration solution for A11-A14 variants depending on the number of the cycle. The inlet concentration is $C_0=0.1$ mol-eq/dm³

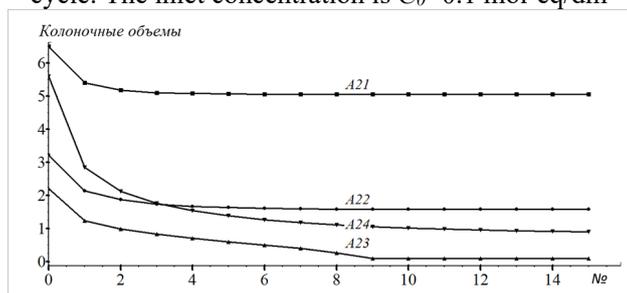


Рис. 5. Объёмы регенерационного раствора для вариантов A21-A24 в зависимости от номера цикла. Концентрация на входе $C_0=0.3$ моль-экв/дм³

Fig. 5. Volumes of the regeneration solution for A21-A24 variants depending on the number of the cycle. The inlet concentration is $C_0=0.3$ mol-eq/dm³

Таблица 4. Величины H – высоты теоретической тарелки ВЭТТ и критерия R_H для разных вариантов счёта

Table 4. H-heights of the theoretical plate HETP and criterion R_H for various calculation variants

Номера циклов	Варианты							
	A11	A12	A13	A14	A21	A22	A23	A24
L_H (см.)	98.6	97.3	96.6	94.6	93.4	93.0	92.5	92.7
H (см.)	2.8	5.4	6.8	10.8	13.2	14.0	15.0	14.6
R_H	36	18	15	9	7.6	7.0	6.6	6.8

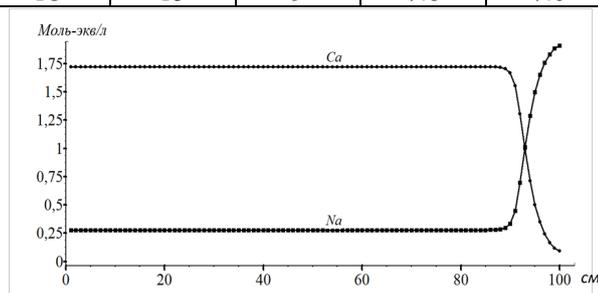


Рис. 6. Содержимое колонны после первой сорбции для варианта A22 в зависимости от длины колонны. Графики концентраций кальция и натрия пересекаются в сечении 93 см, высота тарелки равна 14 см, а критерий $R_H=7$.

Fig. 6. The content of the column after the first sorption for the A22 variant depending on the length of the column. Concentration graphs of calcium and sodium intersect in the cross-section of 93 cm, the height of the plate is 14 cm, and the criterion $R_H=7$.

объём сорбента в колонне: $R_A = \frac{V_s}{W}$. Критерий $R_H > 1$ можно рассчитать по размы-

тию фронта концентраций натрия и кальция в колонке после сорбции. Для этого достаточно найти сечение колонны L_H , в котором концентрации кальция и натрия

равны между собой. Расстояние от этого сечения до конца колонны приблизительно равно половине величины ВЭТТ: $H = 2(L - L_H)$; $R_H = L/H$. Аналогично можно оценить критерий R_H и по выходной кривой до момента V_H равенства концентраций натрия и кальция $R_H = V_S / \{2(V_H - V_S)\}$. Результаты оценок критерия R_H для представленных здесь вариантов счёта представлены в таблице 4, а пример содержимого колонны для варианта A22 дан на рисунке 6.

Критерий R_C также можно получить экспериментально, измерив концентрацию натрия в концентрате C_R и его объём V_R , полученные после опреснителя: $R_C = \frac{C_R V_R}{C_{Ca} V_S}$, где C_{Ca} – концентрация кальция во входном растворе.

Заключение

Проведённые численные эксперименты показали условия существования

Список литературы

1. Klein G., Vermeulen T. Cyclic performance of layered beds for binary ion exchange // *AICHE Symp. Ser.* 1975. Vol. 71. No 152. pp. 69-76.

2. Klein G. Design and development of cyclic operations // *NATO ASI Ser. Ser.E.* 1981. Vol. 33. pp. 427-441.

3. Хамизов Р.Х., Комарова И.В. Галкина Н.К., Прудковский А.Г. Самоподдерживающиеся процессы умягчения-опреснения воды. Простые двухкомпонентные системы // *Теоретические основы химической технологии.* 2020. Т.54. №5. С. 649-660.

4. Хамизов Р.Х., Комарова И.В. Галкина Н.К., Прудковский А.Г. Самоподдерживающиеся процессы умягчения-опреснения воды. Хлоридно-сульфатные системы // *Теоретические основы химической технологии.* 2022. Т.56. № 2. С. 183-196.

5. Комарова И.В., Галкина Н.К., Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х., Математическое моделирование и расчет процесса

циклических СМП-процессов в простейших хлоридных натрий-кальциевых системах. Исследована связь найденных критериев R_A , R_C , R_H с возможностью существования замкнутого безреагентного процесса. Найденные значения критериев $R_A=10$, $R_C=1$, $R_H=1$ являются критическими в идеальных системах, практически следует использовать увеличенные значения этих коэффициентов $R_A>20$, $R_C>1.2$, $R_H>5$. Результаты статьи могут быть обобщены на более сложные системы.

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.

деминерализации воды в промышленном фильтре Сообщение 1. Гидродинамика регенерации и отмывки промышленного фильтра // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2017. Т.17. №1. С.10-19.

6. Долгонос А.М. Критерий выбора неподвижных фаз для повышения производительности хроматографического анализа // *Журнал аналитической химии.* 2019. Т. 74. № 4. С. 279-284.

7. Долгонос А.М., Рудаков О.Б., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование. СПб. Лань. 2015. 468 с.

References

1. Klein G., Vermeulen T. Cyclic performance of layered beds for binary ion exchange // *AICHE Symp. Ser.* 1975; 71(152): 69-76.

2. Klein G. Design and development of cyclic operations. *NATO ASI Ser. Ser.E.* 1981; (33): 427-441.

3. Khamizov R. Kh., Komarova I.V., Galkina N.K., Prudkovskii A.G. Self-Sustaining Processes of Water Softening and



Desalination: Simple Two-Component Systems. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020; 54(5): 919-930.

4. Khamizov R. Kh., Komarova I.V., Galkina N.K., Prudkovskii A.G. Self-Sustaining Water Softening-Desalination Processes: Chloride-Sulfate Systems. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022; 56(2): 186-199.

5. Komarova I.V., Galkina N.K., Prudkovskii A.G., Khamizov R.Kh. Mathematical simulation and calculation of the process of water demineralization in industrial filter

part 1. Hydrodynamics of regeneration and washing of industrial filter. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(1): 10-19.

6. Dolgonosov A.M. A criterion of selection of stationary phases for improving the performance of chromatographic analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019; 74(4): 376-381.

7. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Prudkovskii A.G. Kolonochnaja analiticheskaja hromatografija: praktika, teorija, modelirovanie. SPb: Lan. 2015. 468 p

Информация об авторах / Information about the authors

А.Г. Прудковский – д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

Р.Х. Хамизов – чл.корр., зав. лаборатории сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

И.В. Комарова – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

A.G. Prudkovskii – Dr.Sci. (Phys/Math.), Leading researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, prudkovsky@gmail.com

R.Kh. Khamizov – Dr.Sci.(Chem), Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, khamiz@mail.ru

I.V. Komarova – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, ivk.geohi@gmail.com

Статья поступила в редакцию 15.07.2022; одобрена после рецензирования 29.07.2022; принята к публикации 02.08.2022.

The article was submitted 15.07.2022; approved after reviewing 29.07.2022; accepted for publication 02.08.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544-971.62

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10565

Особенности определения энтальпии переноса антоцианов с подвижной фазы на стационарную в условиях обращенно-фазовой хроматографии на C18 стационарной фазе

**Виктор Иванович Дейнека¹✉, Сергей Леонидович Макаревич²,
Ирина Петровна Блинова¹, Людмила Александровна Дейнека¹**

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, deineka@bsu.edu.ru✉

²Белгородская межобластная ветеринарная лаборатория, Белгород, Россия

Аннотация. В работе исследована зависимость удерживания 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов – дельфинидина, петунидина, мальвидина, цианидина, пеонидина и пеларгонидина от давления на входе в колонку, т.е. от скорости подвижной фазы. Установлено, что на хроматографической колонке 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм, в подвижной фазе 10 об.% ацетонитрила и 10 об.% муравьиной кислоты в воде удерживание возрастало с ростом скорости подачи подвижной фазы в диапазоне 0.2-0.8 см³/мин. При этом рост фактора удерживания был наибольшим при наименьшей температуре разделения. Кроме того, рост фактора удерживания оказался пропорциональным мольному объему. Для всех исследованных температур (30, 40 и 50°C) зависимость между натуральным логарифмом фактора удерживания антоцианов от давления на входе в колонку описывалась квадратичным уравнением. Это позволило выполнить расчет энтальпий переноса антоцианов с подвижной фазы на стационарную традиционным методом – по натуральным логарифмам факторов удерживания при постоянных значениях скорости подачи подвижной фазы (т.е. при различных входных давлениях на колонку) и по натуральным логарифмам расчетных значений факторов удерживания антоцианов, найденным по квадратичным уравнениям – для выбранных постоянных давлениях на входе в колонку, т.е. при различных скоростях подачи подвижной фазы. Оказалось, что в первом варианте найденные значения энтальпий для одних и тех же веществ различались для расчетов, выполненных при различных скоростях подвижных фаз, примерно на 10%. Второй вариант расчета привел к практически не зависящим от входного давления значениям энтальпий для всех шести антоцианов. Следовательно, для корректных расчетов термодинамических характеристик сорбатов следует учитывать зависимость их удерживания от скорости подачи подвижной фазы или от входного давления на колонку.

Ключевые слова: обращенно-фазовая хроматография, антоцианы, удерживание, давление на входе в колонку, энтальпия переноса, расчет.

Для цитирования: Дейнека В.И., Макаревич С.Л., Блинова И.П., Дейнека Л.А. Особенности определения энтальпии переноса антоцианов с подвижной фазы на стационарную в условиях обращенно-фазовой хроматографии на C18 стационарной фазе // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 386-392. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10565>

Original article

Determining the enthalpy of the transfer of anthocyanidins from the mobile phase to the stationary phase during reversed-phase chromatography on a C18 stationary phase

Victor I. Deineka¹✉, Sergey L. Makarevich², Irina P. Blinova¹, Lyudmila A. Deineka¹

¹Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, deineka@bsu.edu.ru✉

²Belgorod Interregional Veterinary Laboratory, Belgorod, Russian Federation



Abstract. The article focuses on the dependence of the retention of 3-glucosides of six common anthocyanidins: delphinidin, petunidin, malvidin, cyanidin, peonidin, and pelargonidin, - on the pressure in the column input, i.e. on the mobile phase flow rate. The study determined that on a 150×4.6 mm Symmetry C18 column, 3.5 μm, in the mobile phase of 10 vol.% of acetonitrile and 10 vol.% of formic acid in water, the retention increased with an increase in the mobile phase flow rate within the range of 0.2-0.8 cm³/min. An increase in the retention factor was maximal at the lowest temperature of separation. The increase in the retention factor was also proportional to the molar volume. For all the studied temperatures (30, 40, and 50°C) the dependence of the natural logarithm of the retention factor of anthocyanins on the inlet pressure was described by a quadratic equation. This allowed us to calculate the enthalpy of transfer of anthocyanins from the mobile phase to the stationary phase using a traditional method, i.e. based on the natural logarithms of the retention factors with constant values of the mobile phase flow rate (i.e. different values of the inlet pressure) and natural logarithms of the calculated values of the retention factors of anthocyanins calculated using quadratic equations for the selected constant values of the inlet pressure (i.e. at different mobile phase flow rates). It appeared that in the first case the calculated enthalpy values for the same substances differed from the results of the calculations performed at different rates of mobile phase flow by about 10%. In the second case, the enthalpy values did not depend on the inlet pressure for all of the six anthocyanins. Therefore, to perform accurate calculation of the thermodynamic characteristics of sorbates, it is necessary to take into account the dependence of their retention on the mobile phase flow rate or the inlet pressure in the column.

Keywords: reversed-phase chromatography, anthocyanins, retention, inlet pressure, enthalpy of transfer, calculation.

For citation: Deineka V.I., Makarevich S.L., Blinova I.P., Deineka L.A. Determining the enthalpy of the transfer of anthocyanidins from the mobile phase to the stationary phase during reversed-phase chromatography on a C18 stationary phase. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(4): 386-392. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10565>

Введение

Для термодинамических расчетов во всей хроматографии и в обращенно-фазовой в частности используется уравнение [1-4].

$$\ln k = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \Phi \quad (1)$$

В этом уравнении Φ – так называемое фазовое отношение колонки – соотношение объемов сорбционного слоя и подвижной фазы, ΔH^0 и ΔS^0 стандартные изменения энтальпии и энтропии при переносе вещества с подвижной фазы на стационарную, R – газовая постоянная, а T – абсолютная температура. Идеальный вариант использования уравнения (1) – построение графика Вант Гоффа – зависимости натурального логарифма фактора удерживания ($\ln k$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$) по уравнению (1). Однако, не всегда такой график линеен, что можно интерпретировать как смену механизма сорбции или определяющих удерживание типов межмолекулярных взаимодействий [5]. Вторая возможная причина нелинейности графика Вант Гоффа – непостоянство Φ при смене тем-

пературы, при котором ΔH^0 может оставаться константой [4]. В цитированных работах обсуждаются серьезные проблемы, отличающие исследование распределения сорбатов в обращенно-фазовой ВЭЖХ по сравнению с распределением веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами. И это не удивительно, поскольку стационарная обращенная фаза содержит привитые алкильные радикалы у поверхности сорбента разряженные примерно в 2 раза по сравнению с твердой фазой алканов [6], пустоты между радикалами могут быть заполненными компонентами из подвижной фазы – по специфике структуры даже вопреки растворимости соответствующих веществ в n -алканах.

С другой стороны, в последнее время появились публикации, в которых указывается, что фактор удерживания может быть не постоянным при смене скорости подачи подвижной фазы, приводящей к изменению давления на входе в колонку [7-9]. При этом и расчетные значения термодинамических параметров могут зависеть от скорости подвижной фазы [10].

Цель настоящей работы – определение зависимости термодинамических параметров переноса антоцианов с подвижной фазы на стационарную от скорости подачи подвижной фазы, т.е. от давления на входе в колонку.

Экспериментальная часть

Антоцианы были экстрагированы из листьев багрянника канадского [11] и плодов барбариса обыкновенного [12] настаиванием растительного материала в 0.1 М водном растворе соляной кислоты. Перед хроматографированием экстракты очищали методом твердофазной экстракции на патронах ДИАПАК С16 (БиоХим-Мак СТ, Москва) [13].

Хроматографическое поведение антоцианов исследовали на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором, термостатом колонок и автодозатором. Хроматографическая колонка 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм. Подвижная фаза 10 об.% ацетонитрила, 10 об.% муравьиной кислоты в воде. Объем вводимой пробы 5 мкл. Мертвое время определяли по удерживанию урцила.

Хроматограммы записывали при длине волны детектора 515 нм, хранили и обрабатывали в ПО Agilent ChemStation.

Мольные объемы антоцианидинов рассчитывали в программе ACD ChemSketch 12.0.

Обсуждение результатов

Результаты определения факторов удерживания 3-глюкозидов (3G) шести основных природных антоцианидинов (дельфинидина Dp3G, петунидина Pt3G, мальвидина Mv3G, цианидина Cy3G, пеонидина Pn3G и пеларгонидина Pg3G при трех различных скоростях подачи подвижной фазы, содержащей 10 об.% ацетонитрила и 10 об.% муравьиной кислоты в воде при температуре 30 и 50°C представлены в табл. 1 и табл. 2, соответственно.

По данным табл. 1 факторы удерживания всех веществ возрастают с увеличением давления, причем прирост факторов удерживания тем выше, чем больше число как гидроксильных, так и метокси-групп в кольце В агликона, проникающего в привитую фазу. При этом между изменением фактора удерживания (в процентах) и мольными объемами соответствующих агликонов (именно эта часть погружается внутрь привитой фазы по «поплавочному» механизму [14]) обнаруживается связь близкая к прямолинейной, рис. 1.

По данным табл. 2 с ростом температуры изменение фактора удерживания

Таблица 1. Факторы удерживания, k , веществ и их изменения с ростом давления при 30°C ($\pm 0.5\%$)

Table 1. Retention factors, k , of substances and changes caused by the growth of pressure at 30°C ($\pm 0.5\%$)

№	u, см ³ /мин	0.8	0.4	0.2	Максимальное изменение k^{**} , %
	Давление, P, bar	171	86	43	
1	Dp3G	0.784	0.745	0.717	8.6
2	Cy3G	1.502	1.436	1.386	7.7
3	Pt3G	2.234	2.127	2.047	8.4
4	Pg3G	2.666	2.561	2.477	7.1
5	Pn3G	3.991	3.812	3.675	7.9
6	Mv3G	5.575	5.298	5.087	8.8

*скорость подачи подвижной фазы, **рост k при 0.8 см³/мин по сравнению с данными при 0.2 см³/мин.

Таблица 2. Факторы удерживания, k , веществ и их изменения с ростом давления при 50°C ($\pm 0.5\%$)

Table 2. Retention factors, k , of substances and changes caused by the growth of pressure at 50°C ($\pm 0.5\%$)

№	u^* , см ³ /мин	0.8	0.4	0.2	Максимальное изменение k^{**} , %
	Давление, P, bar	152	76	38	
1	Dp3G	0.377	0.377	0.371	1.6
2	Cy3G	0.772	0.771	0.763	1.2
3	Pt3G	1.138	1.133	1.122	1.4
4	Pg3G	1.395	1.397	1.389	0.5
5	Pn3G	2.103	2.098	2.083	0.9
6	Mv3G	2.878	2.866	2.842	1.2

*скорость подачи подвижной фазы, **рост k при 0.8 см³/мин по сравнению с данными при 0.2 см³/мин

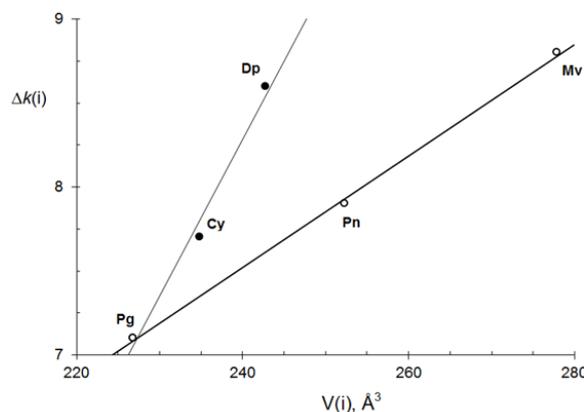


Рис. 1. Зависимость изменения фактора удерживания с ростом давления от мольного объема соответствующего антоцианидина

Fig. 1. Dependence of the change in the retention factor following the increase in pressure on the molar volume of the corresponding anthocyanin

антоцианов при изменении давления на входе в колонку уменьшается.

Определение энтальпии переноса сорбата из подвижной фазы на стационарную осуществляют, измеряя факторы удерживания сорбатов при различных температурах при одном и том же составе подвижной фазы и при одной и той же скорости подачи подвижной фазы. Поскольку фактор удерживания связан с константой распределения через фазовое соотношение колонки, которое в настоящее время не представляется возможным определить, то по экспериментально найденным значениям факторов удерживания можно рассчитать только изменение энтальпии данного переноса по уравнению (1).

Однако вследствие зависимости факторов удерживания от давления при различных скоростях подачи подвижной фазы получают заметно различающиеся значения энтальпий переноса, табл. 3 – энтальпии уменьшаются примерно на 10 % при снижении скорости подачи подвижной фазы.

С другой стороны, выполненные в работе исследования, показали, что между логарифмами факторов удерживания антоцианов и давлением на входе в колонку существует зависимость, хорошо аппроксимируемая квадратичным уравнением (2), рис. 2.

$$\ln k(i) = a_0 + a_1 \cdot P + a_2 \cdot P^2 \quad (2)$$

Используя найденные для всех антоцианов при всех температурах параметры

Таблица 3. Энтальпии переноса антоцианов (кДж/моль) и их изменения относительно величин, определенных при 0.8 см³/мин

Table 3. Enthalpies of transfer of anthocyanins (kJ/mol) and changes in them as compared to the enthalpies at 0.8 cm³/min

№	Антоциан	Энтальпии при скоростях подачи подвижной фазы, см ³ /мин				
		0.8	0.4		0.2	
		ΔH	ΔH	ΔΔH*, %	ΔH	ΔΔH, %
1	Dp3G	-29.8	-27.8	6.73	-26.8	10.0
2	Cy3G	-27.1	-25.3	6.48	-24.3	10.2
3	Pt3G	-27.5	-25.6	6.73	-24.5	10.9
4	Pg3G	-26.4	-24.6	6.5	-23.6	10.7
5	Pn3G	-26.1	-24.3	6.9	-23.1	11.4
6	Mv3G	-26.9	-25.0	7.1	-23.7	12.0

*изменения ΔH относительно величин, определенных при 0.8 см³/мин.

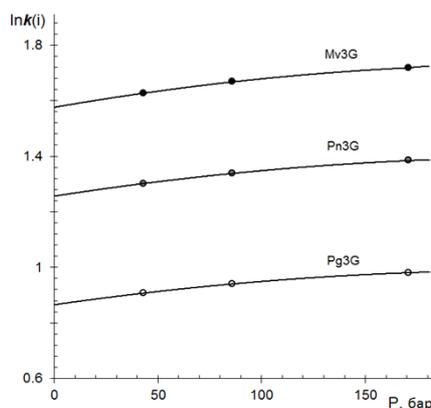


Рис. 2. Зависимость между давлением на входе в колонку и натуральным логарифмом фактора удерживания

Fig. 2. Dependence between the pressure in the inlet of the column and the natural logarithm of the retention factor

Таблица 4. Энтальпии переноса антоцианов, кДж/моль, рассчитанные при постоянных давлениях на входе в колонку

Table 4. Enthalpies of transfer of anthocyanins (kJ/mol) calculated at a constant pressure in the inlet of the column

№	Антоциан	ΔH при давлении, бар			Расхождение, %
		0	50	100	
1	Dp3G	-25.8	-26.1	-26.6	-3.1
2	Cy3G	-23.3	-23.4	-23.6	-1.2
3	Pt3G	-23.3	-23.2	-23.2	0.5
4	Pg3G	-23.4	-23.4	-23.3	0.4
5	Pn3G	-21.8	-21.8	-21.6	1.0
6	Mv3G	-22.3	-22.2	-21.9	1.6

уравнений типа (2), несложно рассчитать логарифмы факторов удерживания не при постоянных скоростях подвижных фаз, а при любом заданном значении входного давления. Только после этого по найденным значениям натуральных

логарифмов факторов удерживания при различных температурах можно воспользоваться уравнением (1). для расчета соответствующих энтальпий. Такой пересчет привел к принципиально иным результатам, табл. 4.



По данным табл. 4 энтальпии, определенные для всех антоцианов при трех значениях (включая экстраполированное на нулевое) давления на входе в колонку, оказались близкими между собой для каждого из антоцианов. Максимальное расхождение только для Др3G (как соединения с самым маленьким удерживанием, т.е. с самой высокой чувствительностью к точности определения мертвого времени колонки) составило более 3%, а в остальных случаях составляло порядка одного процента.

Заклучение

Таким образом, перед определением энтальпий сорбционных процессов в обращенно-фазовой ВЭЖХ необходимо

оценить зависимость факторов удерживания от давления на входе в колонку (т.е. от скорости подачи подвижной фазы), определить функциональную зависимость между логарифмом фактора удерживания сорбата при различных температурах. По найденным уравнениям рассчитать логарифмы факторов удерживания при некотором (или некоторых) значении входного давления, используя полученные результаты для расчета энтальпии переноса.

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. Bocian S., Soukup J., Jandera P. *et al.* Thermodynamics Study of Solvent Adsorption on Octadecyl-Modified Silica. *Chromatographia*. 2015; 78: 21-30. <https://doi.org/10.1007/s10337-014-2788-4>
2. Marchetti N., Giovannini P.P., Catani M. *et al.* Thermodynamic Insights into the Separation of Carotenoids in Reversed-Phase Liquid Chromatography. *Int. J. Anal. Chem.* 2019; 2019, Article ID 7535813. <https://doi.org/10.1155/2019/7535813>
3. Tanase M., Soare A., David V. *et al.* Sources of Nonlinear van't Hoff Temperature Dependence in High-Performance Liquid Chromatography. *ACS Omega*. 2019; 4: 19808-19817. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02689>
4. Chester T.L., Coym J.W. Effect of phase ratio on van't Hoff analysis in reversed-phase liquid chromatography, and phase-ratio-independent estimation of transfer enthalpy. *J. Chromat. A*. 2003; 1003 (1-2): 101-111. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00846-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00846-X)
5. Cole L.A., Dorsey J.G., Dill K.A. Temperature dependence of retention in reversed-phase liquid chromatography. 1. Stationary-phase considerations. *Anal. Chem.* 1992; 64(13): 1324-1327. <https://doi.org/10.1021/ac00037a004>
6. Deineka V.I., Nguyen Anh Van, Deineka L.A. Model of a Reversed Phase Grafted on Silica Gel. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019; 93: 2490-2493. <https://doi.org/10.1134/S0036024419120057>
7. Berek D., Macko T. Pressure effects in high performance liquid chromatography. *Pure Appl. Chem.* 1989; 61: 2041-2046. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198961112041>
8. Martin M., Guiochon G. Effects of high pressure in liquid chromatography. *J. Chromat. A*. 2005; 1090(1-2): 16-38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.06.005>
9. Felinger A., Boros B., Ohmacht R. Effect of pressure on retention factors in HPLC using a non-porous stationary phase. *Chromatographia. Suppl.* 2002; 56: S61-S64. <https://doi.org/10.1007/BF02494114>
10. Galaon T., Mihailciuc C., Medvedovici A. *et al.* The influence of mobile-phase flow-rate in RP-LC on thermodynamic parameters studied for polar compounds. *J. Liq. Chromat. RT*. 2011; 34(7): 521-536. <https://doi.org/10.1080/10826076.2011.556974>



11. Doronin A., Tretiakov M., Deineka V. et al. Peculiarities of Use of Bentonite Clay at Solid-Phase Purification of Anthocyanins and Flavonoids from Leaves of Plants. *Adv. Biol. Sci. Res.* 2019; 7: 90-93.

12. Vu Thi Ngok An', Dejneka V.I., Dejneka L.A. et al. Antioksidanty rastitel'nogo proiskhozhdeniya: antociany plodov nekotoryh rastenij semeystva Berberdaceae. *Nauchnye vedomosti BelGU. Ser.*

Medicina. Farmaciya. 2013; 18 (161): 235-239. (in Russ.)

13. Deineka V.I., Solomatin N.M., Dejneka L.A. et al. Yabloki s krasnoj myakot'yu kak istochnik antocianov. *Khimija rastitel'nogo syr'ja.* 2014; 4: 163-168 (in Russ.)

14. Deineka V.I., Dejneka L.A., Saenko I.I. et al. A float mechanism of retention in reversed-phase chromatography. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015; 89(7): 1300-1304. <https://doi.org/10.1134/S0036024415070079>

Информация об авторах / Information about the authors

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

С.Л. Макаревич – инженер-химик II категории, ФГБУ «Белгородская межобластная ветеринарная лаборатория», Белгород, Россия

И.П. Блинова – доцент кафедры общей химии, к.х.н., Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

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

V.I. Deineka – Professor of the Department of General Chemistry Belgorod National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail deineka@bsu.edu.ru

S.L. Makarevich – Chemical engineer category II, FSBI "Belgorod Interregional Veterinary Laboratory", Belgorod, Russian Federation, e-mail sergmazay@yandex.ru

I.P. Blinova – Associate Professor of the Department of General Chemistry Belgorod state national research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail blinova@bsu.edu.ru

L.A. Deineka – Associate Professor of the Department of General Chemistry Belgorod state national research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail deyneka@bsu.edu.ru

Статья поступила в редакцию 08.02.2022; одобрена после рецензирования 06.06.2022; принята к публикации 04.07.2022.

The article was submitted 08.02.2022; approved after reviewing 06.06.2022; accepted for publication 04.07.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:543.63:615.322

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10568

Разделение каротиноидов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ: механизм удерживания и метиленовая селективность на «мономерной» стационарной фазе

Виктор Иванович Дейнека^{1✉},

Таисия Григорьевна Буржинская¹, Людмила Александровна Дейнека¹

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, deineka@bsu.edu.ru[✉]

Аннотация. Выделенные методом нормально-фазовой ТСХ фракции каротиноидов плодов болгарских перцев (*Capsicum annuum*) использованы для исследования некоторых свойств хроматографического удерживания каротиноидов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ на традиционной «мономерной» стационарной фазе. Различие в удерживании α - и β -каротинов на стационарных фазах одной марки (*Kromasil*) с различной длиной привитых радикалов (C18, C8 и C4) в одном и том же составе подвижной фазы свидетельствует о распределительном механизме сорбции каротиноидов на «мономерной» C18-фазе. Сопоставлены элюирующие способности ацетона, этилацетата и пропанола-2 как добавок к ацетонитрилу по отношению к каротиноидам. Установлено, что наибольшей элюирующей силой обладает этилацетат, особенности аналогичного свойства пропанола-2 объяснены известными по литературным данным самоассоциацией этого соединения и его ассоциацией с ацетонитрилом. Для определения метиленовой селективности использовали фракцию диэфиров зеаксантина. При этом дано обоснование ошибочного использования всех членов гомологического ряда для определения метиленовой селективности на основе представлений В.М. Татевского об атомах одинакового вида. Рассмотрен вариант расчета количественных характеристик удерживания членов гомологического ряда с использованием «мертвого» времени, определенного по удерживанию урацила и по удерживанию гомологов. Показано, что полученные величины инкрементов (вкладов в удерживание пары метиленовых групп) заметно различаются. Приведено обсуждение полученных результатов. Сопоставлено поведение гомологических рядов на основе зеаксантина и на основе более гидрофильного капсантина. Показано преимущество определения «мертвого» времени, рассчитанного по удерживанию гомологических рядов. При этом обнаруживается предсказанная ранее зависимость инкрементов (или метиленовой селективности) от строения основы ряда – при идеальном совпадении инкрементов для всех переходов между диэфирами (от дилаурата до дипальмитата) инкременты для слабее удерживаемых диэфиров капсантина на 0.002 логарифмических единиц меньше, чем для диэфиров зеаксантина.

Ключевые слова: удерживание, ТСХ, ОФ ВЭЖХ, распределительный механизм сорбции, каротиноиды, диэфиры ксантофиллов, метиленовая селективность.

Для цитирования: Дейнека В.И., Буржинская Т.Г., Дейнека Л.А. Разделение каротиноидов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ: механизм удерживания и метиленовая селективность на «мономерной» стационарной фазе // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 393-405. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10568>

Original article

Separation of carotenoids during reversed-phase HPLC: retention mechanism and methylene selectivity on a monomeric stationary phase

Viktor I. Deineka^{1✉},

Taisia G. Burzhinskaya¹, Lyudmila A. Deineka¹

¹Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, deineka@bsu.edu.ru[✉]



Abstract. Fractions of carotenoids of orange bell pepper (*Capsicum annuum*) obtained by means of normal phase thin layer chromatography were used to study certain features of chromatographic retention of carotenoids during reversed-phase HPLC on a traditional monomeric stationary phase. The difference in the retention of α - and β -carotenoids on stationary phases of the same make (Kromasil) with different lengths of implanted radicals (C18, C8, and C4) in the same composition of the mobile phase demonstrates the presence of sorption distribution of carotenoids on the monomeric C18 phase. We compared the eluting ability of acetone, ethyl acetate, and 2-propanol used as additives to acetonitrile towards carotenoids. The study determined that ethyl acetate has the greatest eluting ability. A similar ability demonstrated by 2-propanol is explained by the literature data regarding the self-association of the compound and its association with acetonitrile. To determine the methylene selectivity a fraction of zeaxanthin diesters was used. In the article we also explain why it is not advisable to use all the substances of the homologous series to determine the methylene selectivity based on the concept of atoms of the same type suggested by V.M. Tatevsky. The article describes a method of calculating the quantitative characteristics of retention of the elements of the homologous series using the “dead” time determined based on the retention of uracil and homologues. The obtained increments (contributions to the retention of a pair of methylene groups) varied significantly. The article presents the discussion of the obtained results. It compares the behaviour of homologous series based on zeaxanthin and capsanthin, the latter being more hydrophilic. The article demonstrates the advantages of determining the “dead” time based on the retention of homologous series. We also observed a predicted earlier dependence of the increments (or methylene selectivity) on the structure of the homologous series: while for all the transitions between diesters (from dilaurate to dipalmitate) the increments are the same, the increments of capsanthin diesters retained less strongly are by 0.002 logarithmic units lower than those of zeaxanthin diesters.

Keywords: retention, TLC, RP-HPLC, sorption distribution mechanism, carotenoids, xanthophyll diesters, methylene selectivity.

For citation: Deineka V.I., Burzhinskaya T.G., Deineka L.A. Separation of carotenoids during reversed-phase HPLC: retention mechanism and methylene selectivity on a monomeric stationary phase. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 393-405. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10568>

Введение

Каротиноиды являются важнейшими жирорастворимыми биологически активными веществами, синтезируемыми в основном в растениях, суммарный уровень биосинтеза которых на Земле оценивается в 100 млн. тонн за год [1]. Каротиноиды относятся к тетратерпенам (содержат 40 атомов углерода). Молекулы обычных каротиноидов могут быть условно разделены на две части по двадцать атомов углерода, внутри которых изопреноидные фрагменты связаны по типу «голова – хвост», а эти два C_{20} -фрагмента соединены связью «хвост–хвост» [2]. Большое разнообразие строения природных каротиноидов, – к настоящему времени известно 1204 типов структур (<http://carotenoiddb.jp/>), – во-первых, обеспечивается различием структур двух концевых групп при одинаковой (за небольшим исключением) средней части, рис. 1. При этом каротиноиды, не содержащие атомы кислорода, называются ка-

ротиноами, а с кислородом – ксантофиллами. Во-вторых, разнообразие связано с появлением (обычно) в концевых структурах атомов кислорода в виде кето- и гидроксо-групп, при этом эпокси-соединения формально можно также отнести к ксантофиллам [3], хотя чаще говорят о эпокси-каротинах и эпокси-ксантофиллах [4], а карбокси- группы присутствуют в апокаротиноидах.

Каротиноиды являются соединениями с высокой липофильностью [5], для экстракции или растворения которых используются органические растворители, такие как пентан, гексан, петролейный эфир, дихлорметан, хлороформ, тетрагидрофуран, ацетон, этилацетат, метанол, этанол, бутанол [6] и др. Для разделения каротиноидов, содержащих кислородсодержащие функциональные группы можно использовать нормально-фазовую хроматографию (ТСХ на силикагелевых пластинах), но обращенно-фазовая ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) чувствительна не

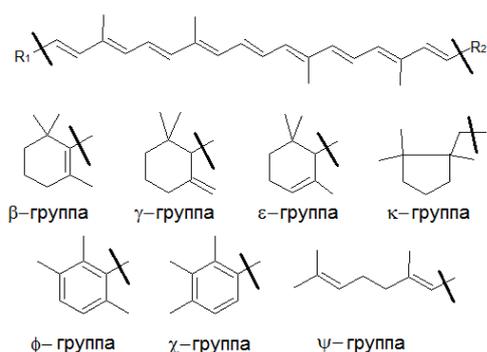


Рис. 1. Элементы строения каротиноидов
 Fig. 1. Elements of the structure of carotenoids

только к гидрофильности, но и к липофильности сорбатов, поэтому используется чаще [7]. Для разделения чаще всего в прежние годы использовали С18 привитые стационарные фазы, а в последние годы предпочтение отдается «полимерным» С30 стационарным фазам [7-22], с различными ингредиентами подвижных фаз, табл. 1.

Тест на метиленовую селективность входит во все известные системы характеристики обращенных фаз [23]. Исследованию зависимости удерживания сорбатов гомологических рядов от длины алкильного радикала (нормального строения) посвящено большое количество опубликованных ранее исследований [24]. Основная идея относительно удерживания таких соединений – последовательное увеличение логарифма фактора удерживания членов гомологического ряда на постоянную величину (инкремент):

$$\lg k(n+1) = \lg k(n) + \Delta(CH_2) \quad (1)$$

Но в обстоятельном исследовании [25] на основе оптимизации установлено, что первые два-три члена гомологических рядов должны быть исключены из списка, как выпадающие из общей зависимости.

Цель настоящей работы – определение механизма сорбции и установление закономерностей удерживания, связанных с метиленовой селективностью при разделении гомологов в условиях ОФ ВЭЖХ на «мономерной» С18 стационарной фазе.

Экспериментальная часть

Каротиноиды, необходимые для исследования, выделяли из природных материалов: корнеплодов моркови (α- и β-каротины), из плодов томатов (ликопин), из плодов перцев болгарских (*Capsicum annuum*), и из цветков бархатцев (*Tagetes patula* и *T. erecta*) и коробочек физалиса декоративного (*Physalis alkekengi*). Плоды измельчали блендером, замораживали в морозильной камере (-40°C), затем удаляли влагу на лиофильной сушилке Labconco FreeZone 2.5. Цветки бархатцев высушивали вне доступа прямого солнечного света. Каротиноиды экстрагировали из полученного материала *n*-гексаном. Узкие фракции необходимого каротиноидного состава препаративно получали разделением на ТСХ-платах Сорбфил при заданном составе подвижной фазы на основе *n*-гексана и ацетона. Зоны каротиноидов соскабливали в бюксы, в которых их реэкстрагировали ацетоном и после отстаивания фильтровали через мембранный насадочный фильтр после разбавления ацетонитрилом для последующего ВЭЖХ определения.

Разделение каротиноидов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором на колонках: 1) 100×4.6 мм Kromasil 100-5-C18; 2) 100×4.6 мм Kromasil 100-5-C8; 3) 100×4.6 мм Kromasil 100-5-C4; 4) 250×4.6 мм Kromasil 100-5-C18. Разделение проводили

Таблица 1. Условия для ОФ ВЭЖХ разделения каротиноидов
 Table 1. Conditions for the separation of carotenoids by means of RP-HPLC

№	Подвижная фаза	Стационарная фаза	Ссылка
1	Ацетонитрил, метанол, вода, градиентный режим	Acquity UPLC® BEH 130Å C18, Waters	[4]
2	Метанол – метил-трет-бутиловый эфир – вода, градиентный режим	C30 (YMC Co., Kyoto, Japan)	[8]
3	Ацетонитрил, метанол, этилацетат, градиентный режим	15 стационарных фаз	[9]
4	Метил-трет-бутиловый эфир – метанол - вода, градиентный режим	C30 (YMC™, Waters)	[10]
5	Метил-трет-бутиловый эфир – метанол – 10 г/дм ³ ацетата аммония в воде, градиентный режим	C30 (YMC, Dinslaken, Germany)	[11]
6	Метанол – метил-трет-бутиловый эфир – 3.9 ммоль/дм ³ ацетата аммония, градиентный режим	C30 (YMC Co., Kyoto, Japan)	[12]
7	Метанол – метил-трет-бутиловый эфир, градиентный режим	Intersil C30 S-Select (Shanghai, China)	[13]
8	Ацетонитрил, метанол, тетрагидрофуран, диизопропиловый эфир, хлороформ, дихлорметан, этилацетат, изократический режим	Zorbax ODS (Du Pont, Wilmington, DE), Ultrasphere ODS (Altex, Berkeley, CA).	[14]
9	Ацетонитрил, ацетон, метанол, 2-пропанол, этилацетат, тетрагидрофуран, дихлорметан, водный раствор ацетата аммония (1 масса/объем %), 0.1% бутилгидрокситолуол, 0.05% триэтиламина, градиентный и изократический режимы	Spherisorb ODS-1	[15]
10	Ацетон, вода, градиентный режим	Zorbax SB-C18 (Agilent, USA)	[16]
11	Ацетонитрил, метанол, дихлорметан, 0.1% ВНТ, 0.05% триэтиламин, изократический режим; метанол, тетрагидрофуран, 0.1% триэтиламин, изократический режим; ацетонитрил, ВНТ, триэтиламин, ацетат аммония, метанол, дихлорметан,	Waters Spherisorb ODS2 (Alltech), Vydac (polymerically modified C18),	[17]
12	Ацетонитрил, хлороформ, изократический режим	C18 Bondapak	[18]
13	Ацетонитрил, пропанол-2, 10 мМ водный раствор ацетата аммония, градиентное элюирование	Synchroneis C18	[19]
14	Ацетонитрил, дихлорметан, изократический режим	YMC J'Sphere ODS H80.	[20]
15	Ацетонитрил, метанол, тетрагидрофуран, изократический режим	A Novapak C18 (Waters, Milford, USA)	[21]
16	Ацетонитрил, метанол, вода, этилацетат, градиентное элюирование	Waters Novapak C18 radial compression column	[22]

при температуре 30°C. Хроматограммы регистрировали при длине волны детектора 450 нм, хранили и обрабатывали в программе Agilent ChemStation.

Идентификацию каротиноидов осуществляли по электронным спектрам поглощения [26] в комбинации с хроматографической подвижностью, а также с

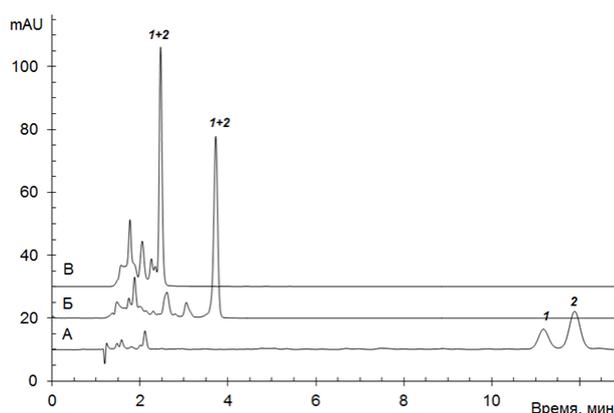


Рис. 2. Разделение экстракта моркови на трех стационарных фазах марки Kromasil: А – 100-5С18; Б – 100-5С8 и В – 100-5С4. Подвижная фаза: 60 об. % ацетона и 40 об.% ацетонитрила, 0,8 см³/мин. Длина волны детектора 450 нм. Каротиноиды; 1 – α-каротин, 2 – β-каротин.

Fig. 2. Separation of the orange carrot extract on three stationary Kromasil phases: А – 100-5С18; В – 100-5С8; С – 100-5С4. Mobile phase: 60 vol.% of acetone and 40 vol.% of acetonitrile, 0.8 ml/min. The detector wavelength is 450 nm. Carotenoids; 1 – α-carotene. 2 – β-carotene.

учетом ранее найденного состава каротиноидов цветков бархатцев [27] и коробочек декоративного физалиса [28]. Отметим, что высушенные цветки бархатцев и коробочки физалиса прекрасно сохраняются вне доступа прямого солнечного света, по крайней мер, от урожая до урожая.

Обсуждение результатов

При определении механизма удерживания необходимо дифференцировать два варианта – адсорбцию (на поверхности стационарной фазы) или абсорбцию (проникновение в привитую фазу). Эта проблема легко решается [29] сопоставлением удерживания сорбатов при одних и тех же подвижных фазах на стационарных фазах, синтезированных на одинаковых силикагелях (по площади поверхности и параметрам пор), но с различной длиной привитых алкильных радикалов, например, С4, С8 и С18 стационарные фазы марки Kromasil. На рис. 2 представлены хроматограммы экстракта моркови на этих стационарных фазах в одной и той же подвижной фазе (60 об.% ацетона и 40 об.% ацетонитрила). Из представленных данных следует, что при сокращении

длины привитого радикала немногим более чем в 2 раза (переход от С18 к С8 фазе) фактор удерживания β-каротина уменьшается в пять раз в элюенте, содержащем 60 об.% ацетона и 40 об.% ацетонитрила, а при переходе к фазе С4 – в тринадцать раз, что может быть объяснено только при распределительном механизме удерживания. В то же время, для хлорогеновой кислоты, как вещества, не способного проникать в привитую фазу из-за наличия сильно гидрофильной части (радикала хинной кислоты) [30], рост фактора удерживания при переходе от фазы С18 к фазе С4 находился в пределах 1.3±0.1 раза для подвижных фаз, содержащих от 12.5 до 20 об.% метанола в воде.

Для выбора компонентов подвижной фазы учтем, что кроме ацетона из легкодоступных компонентов с высокой элюирующей способностью нами были использованы пропанол-2 и этилацетат, рис. 3.

Оказалось, что элюирующая способность этилацетата примерно в 1.5 раза больше, чем ацетона. При этом элюирующая способность пропанола-2 при концентрациях ниже 40 об.% почти такая же,

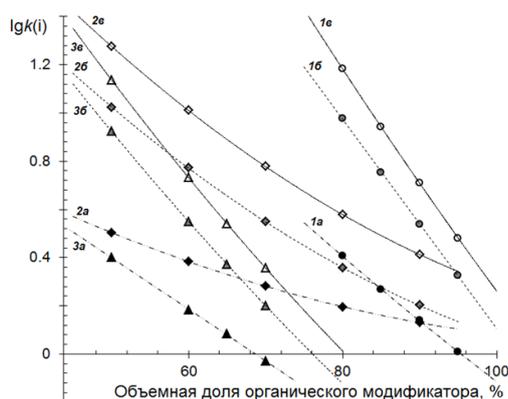


Рис. 3. Зависимость удерживания каротиноидов от содержания модификатора в смеси с ацетонитрилом. Модификаторы: 1 – ацетон, 2 – пропанол-2, 3 – этилацетат. Каротиноиды: а – β-каротин, б – дипальмитат капсантина, в – дипальмитат зеаксантина. Стационарная фаза Kromasil 100-5C18.

Fig. 3. Dependence of the retention of carotenoids on the concentration of the modifier in the acetonitrile mixture. Modifiers: 1 – acetone, 2 – 2-propanol, 3 – ethyl acetate. Carotenoids: a – β-carotene, b – capsanthin dipalmitate, c – zeaxanthin dipalmitate. Kromasil 100-5C18 stationary phase.

как этилацетата, а с ростом концентрации существенно снижается, практически сравниваясь с элюирующей способностью ацетона. Вероятно, это связано с процессами ассоциации спирта с ацетонитрилом и самоассоциации спирта при росте содержания пропанола-2 [31].

Эфиры ксантофиллов являются удобными и легко доступными сорбатами для исследования удерживания членов гомологических рядов, поскольку обычно эфиры образованы насыщенными жирными кислотами. При этом в природных источниках синтезируются эфиры кислот с четным числом атомов углерода – от лауриновой до стеариновой [32]. Следовательно, природные диэфиры ксантофиллов образуют гомологические ряды, с интервалом не в одну, а в две метиленовые группы. Усложнение хроматограмм за счет присутствия (и образования при хранении растворов) *цис*-изомеров не мешает определению удерживания только полностью *транс*-изомеров благодаря легкой дифференциации *цис*-изомеров по электронным спектрам поглощения.

Необходимость исключения первых членов гомологических рядов для выполнения соотношения (1), показанная оптимизацией удерживания в работе [33], не

является неожиданной. Так, по исследованиям В.М. Татевского [34] переносимость свойств атомов наблюдается с высокой точностью только в том случае, если эти атомы являются атомами одинакового вида. По предложению Владимира Михайловича атомы химических элементов могут быть разделены на различные роды по ковалентности (т.е. по числу образованных ковалентных связей). Затем следует деление атомов по распределению ковалентности на соседние атомы – на типы атомов (например, один тип атомов С образует четыре одинарные связи, другой тип – две одинарные и одну двойную связь и т.д.). Два сопоставляемых атома являются атомами одного и того же вида, если они являются атомами одного и того же типа, связанными соседними атомами, которые также являются атомами попарно одинакового типа. Так, при переходе от бензола к толуолу добавляется атом четырех-ковалентного углерода, связанного с тремя атомами водорода и с одним атомом углерода в sp^2 -гибридном состоянии. При переходе от толуола к этилбензолу появляется четырех-ковалентный атом углерода метиленовой группы, связанный с двумя атомами водорода, с одним атомом

углерода в sp^2 -гибридном состоянии и одним атомом углерода в sp^3 -гибридном состоянии. Появление атомов углерода одинакового вида происходит только начиная с перехода от этилбензола к *n*-пропилбензолу (это средний атом углерода). Поэтому из гомологического ряда бензол и толуол в таких случаях исключаются.

Для количественной характеристики удерживания сорбатов в хроматографии используют не экспериментально определяемые времена удерживания, $t_R(i)$, а расчетные значения фактора удерживания, $k(i)$, (или его логарифма), которые могут быть определены только при использовании «мертвого» времени колонки, t_0 :

$$k(i) = \frac{t_R(i) - t_0}{t_0}. \quad (2)$$

А проблема определения мертвого времени, несмотря на целый ряд предложенных способов [34], должна быть признанной не решенной к настоящему времени [35]. По одному из подходов с «мертвым» временем колонки отождествляют время удерживания сорбата, признаваемого как не сорбируемого в условиях эксперимента, например, урацила, тиомочевина или др. По другому подходу для расчета мертвого времени используется указанная ранее идея о равенстве селективности разделения трех последовательных членов гомологического ряда:

$$\alpha(CH_2) = \frac{t_R(n+2) - t_0}{t_R(n+1) - t_0} = \frac{t_R(n+1) - t_0}{t_R(n) - t_0}. \quad (3)$$

Этот вариант позволяет рассчитать «мертвое» время, которое можно назвать термодинамически обоснованным при идее одинакового роста энергии Гиббса переноса сорбатов из подвижной фазы на стационарную при переходе между последовательными членами гомологического ряда:

$$t_0 = \frac{t_R(n+2) \cdot t_R(n) - [t_R(n+1)]^2}{t_R(n+2) + t_R(n) - 2 \cdot t_R(n+1)}. \quad (4)$$

Однако при наличии более чем трех членов гомологического ряда можно воспользоваться другой процедурой, позволяющей получать усредненное значение «мертвого» времени. Пусть для диэфиров ксантофиллов справедливо соотношение:

$$\lg k(n+2) - \lg k(n) = \Delta(CH_2 - CH_2). \quad (5)$$

В таком случае:

$$\lg \frac{k(n+2)}{k(n)} = \Delta(CH_2 - CH_2),$$

$$\frac{k(n+2)}{k(n)} = 10^{\Delta} = \frac{t_R(n+2) - t_0}{t_R(n) - t_0},$$

$$t_R(n+2) = 10^{\Delta} \cdot t_R(n) - (10^{\Delta} - 1) \cdot t_0. \quad (6)$$

В итоге получаем соотношение типа уравнения Зенкевича [36]:

$$\lg k(n+2) = a \cdot \lg k(n) + b. \quad (7)$$

Коэффициенты уравнения регрессии легко определяются в MS Excel, а мертвое время рассчитывается по формуле:

$$t_0 = \frac{-b}{a-1}. \quad (8)$$

Все приведенные выше расчеты справедливы при линейности зависимости логарифма фактора удерживания от числа атомов углерода, $N(C)$, в алкильных радикалах:

$$\lg k(i) = a \cdot N(C) + b. \quad (9)$$

Времена удерживания диэфиров зеаксантина, выделенных из экстракта болгарских перцев оранжевой окраски, полученные для пяти наблюдений (последовательных хроматографирований) представлены в табл. 2.

Отметим, что, во-первых, «мертвое» время, определенное по урацилу заметно более воспроизводимо по сравнению со временем, рассчитанным по уравнению (8) несмотря на высокие значения R^2 для всех пяти параллельных наблюдений. Во-вторых, значения t_0 оказались заметно больше по первому варианту, чем по второму. Одним из возможных объяснений различных значений t_0 может быть эксклюзивный эффект - невозможность проникновения больших по размеру молекул диэфиров ксантофиллов в мелкие поры, доступные для урацила.

Таблица 2. Времена удерживания диэфиров зеаксантина на стационарной фазе Kromasil 100-5C18 в подвижной фазе 55 об. % этилацетата и 45 об. % ацетонитрила в пяти последовательных наблюдениях

Table 2. Time of retention of zeaxanthin diesters on the Kromasil 100-5C18 stationary phase in the mobile phase of 55 vol.% of ethyl acetate and 45 vol. % of acetonitrile in five subsequent experiments

Соединения		Времена удерживания, мин				
Урацил		1.830	1.830	1.829	1.829	1.829
Расчетный параметр (8)	t_0	1.630	1.648	1.660	1.660	1.714
	R^2	0.999994	0.999998	0.999999	0.999999	0.999997
Диэфиры зеаксантина	12+12	7.941	7.939	7.937	7.936	7.936
	12+14	9.377	9.383	9.374	9.373	9.375
	14+14	11.146	11.148	11.138	11.138	11.135
	14+16	13.328	13.325	13.313	13.313	13.304
	16+16	15.992	15.999	15.979	15.98	15.978

Таблица 3. Логарифмы факторов удерживания и инкременты, приходящиеся на две метиленовые группы для удерживания диэфиров зеаксантина (см. Табл. 2) для «мертвого» времени, рассчитанного по уравнению (8).

Table 3. Logarithms of the retention factors and increments of two methylene groups for the retention of zeaxanthin diesters (see Table 2) for the “dead” time calculated using the equation (8).

№	Тип диэфира зеаксантина	$\lg k(i)$ для пяти параллельных наблюдений				
		1	2	3	4	5
1	12+12	0.588	0.582	0.578	0.578	0.560
2	12+14	0.677	0.672	0.667	0.667	0.650
3	14+14	0.766	0.761	0.757	0.757	0.740
4	14+16	0.856	0.850	0.846	0.846	0.830
5	16+16	0.945	0.9403	0.936	0.936	0.920
R^2		0.999999	1.000000	1.000000	1.000000	0.999999
Переход		Инкременты $\Delta(CH_2-CH_2)$				
1→2		0.089	0.090	0.090	0.090	0.090
2→3		0.089	0.089	0.089	0.089	0.090
3→4		0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
4→5		0.089	0.090	0.089	0.090	0.090
Среднее значение		0.089	0.090	0.090	0.090	0.090

Для логарифмов факторов удерживания диэфиров зеаксантина, рассчитанных по уравнению (8), характерна высокая степень линейности в зависимости от числа атомов углерода в алкильных фрагментах радикалов кислот – R^2 не ниже 0.99999, табл. 3. При этом расхождение в величинах инкрементов не превышало 0.001 как для параметров внутри каждого из экспериментов, так и между параллельными наблюдениями. Это указывает

на высокую надежность определения инкрементов по данному методу: $\Delta(CH_2-CH_2)=0.0895\pm 0.0005$.

Для логарифмов факторов удерживания диэфиров зеаксантина, рассчитанных по урацилу, также характерна высокая степень линейности в зависимости от числа атомов углерода в алкильных фрагментах радикалов число – R^2 не ниже 0.999995, табл. 4. При этом, во-первых, воспроизводимость логарифмов факторов удерживания одноптипных диэфиров

Таблица 4. Логарифмы факторов удерживания и инкременты, приходящиеся на две метиленовые группы для удерживания диэфиров зеаксантина (см. Табл. 2) для «мертвого» времени, рассчитанного по урацилу

Table 4. Logarithms of the retention factors and increments of two methylene groups for the retention of zeaxanthin diesters (see Table 2) for the “dead” time calculated for uracil

№	Тип диэфира зеаксантина	lgk(i) для пяти параллельных наблюдений				
		1	2	3	4	5
1	12+12	0.524	0.524	0.523	0.523	0.523
2	12+14	0.615	0.616	0.615	0.615	0.615
3	14+14	0.707	0.707	0.706	0.706	0.706
4	14+16	0.798	0.798	0.798	0.797	0.797
5	16+16	0.889	0.889	0.888	0.888	0.888
R^2		0.999994	0.999993	0.999995	0.999995	0.999996
Переход		Инкременты $\Delta(CH_2-CH_2)$				
1→2		0.092	0.092	0.092	0.092	0.092
2→3		0.091	0.091	0.091	0.091	0.091
3→4		0.091	0.091	0.091	0.091	0.091
4→5		0.091	0.091	0.091	0.091	0.091
Среднее значение		0.091	0.091	0.091	0.091	0.091

существенно выше, чем в первом случае. Во-вторых, расхождение в величинах инкрементов также не превышало 0.001; среднее значение инкрементов по данному методу более стабильно: $\Delta(CH_2-CH_2)=0.091$, хотя первый инкремент (для перехода от дилаурата к лаурату-мири-стату зеаксантина) всегда немногим больше: $\Delta(CH_2-CH_2)=0.092$. Отметим, что строгое равенство последовательных инкрементов является только гипотезой. Действительно, если одинаковое изменение энтальпии переноса гомологов с подвижной фазы на стационарную вполне допустимо, то относительно изменения энтропийного фактора так сказать нельзя, как было показано в работе [37]. Поэтому обоснование выбора способа определения мертвого времени требует специальных исследований. Неравенство энтропийных составляющих энергии Гиббса перехода каротиноидов из подвижной фазы в стационарную позволяет предположить также и возможность неодинаковых значений инкрементов для различных гомологических рядов.

Рассмотрим два различных гомологических ряда – диэфиров зеаксантина и диэфиров капсантина, построенные на начальных соединениях (зеаксантине и капсантине) с различающейся гидрофильностью – у первого ряда имеется две полярные сложноэфирные функциональные группы, а у второго к ним добавляется еще одна кето-группа, рис. 4.

Для обоих рядов при использовании для расчетов «мертвого времени», рассчитанного по удерживанию урацила, выполняются две закономерности: 1) линейность удерживания относительно числа атомов углерода в радикалах кислот и 2) схождение линий трендов в точках конвергенции [25]. И хотя интерпретация физического смысла точки конвергенции для зависимостей такого типа затруднена, найденное различие в координатах двух точек конвергенции может указывать на некоторые различия в механизме сорбции этих гомологов.

При этом возможно существование различных «мертвых» времен для удерживания этих гомологов. При соответствующем пересчете по временам удерживания по уравнению (8) в координатах

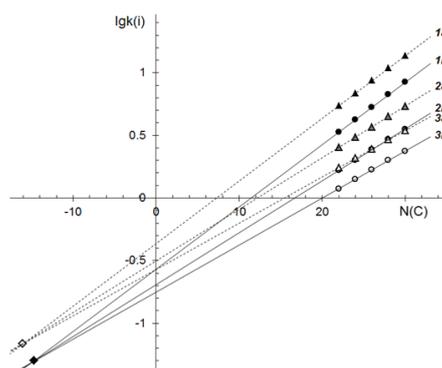


Рис. 4. Зависимость логарифма фактора удерживания двух рядов диэфиров зеаксантина (a) и капсантина (b). Составы подвижных фаз системы «этилацетат–ацетонитрил»: 1 – 50 : 50; 2 – 60 : 40; 3 – 65 : 35 об. %.

Fig. 4. Dependence of the logarithm of the retention factors of two series of diesters of zeaxanthin (a) and capsanthin (b).

Compositions of the mobile phases of the “ethyl acetate - acetonitrile” system.
 1 – 50 : 50; 2 – 60 : 40; 3 – 65 : 35 vol. %.

относительного удерживания получаем иной график, рис. 5.

В этом случае абсцисса точки конвергенции соответствует гипотетическому составу подвижной фазы, при котором липофильность подвижной и стационарной фаз сравниваются. Абсциссы точек конвергенции должны смещаться вправо при увеличении гидрофильности [40], что соответствует изменению структуры основ гомологических рядов. Очевидно также, что такое смещение должно сопровождаться уменьшением инкрементов для соответствующих рядов. И действительно для подвижной фазы этилацетат – ацетонитрил 60 : 40 об. % для ряда капсантина инкремент на две метиленовые группы составил 0.077 для всех последовательных переходов между гомологами, а для ряда зеаксантина (с таким же точным совпадением) – оказался немногим больше – 0.079. При этом аналогичные различия найдены и для инкрементов при других составах подвижных

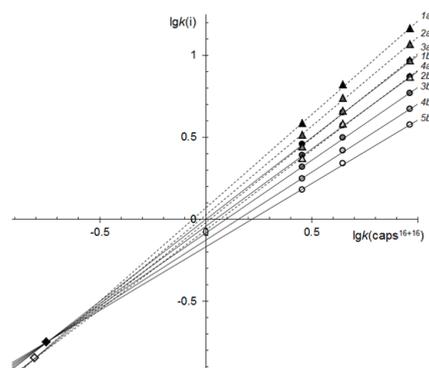


Рис. 5. Удерживание диэфиров зеаксантина (a) и капсантина (b) относительно дипальмитата капсантина (caps¹⁶⁺¹⁶) в элюентной системе «этилацетат–ацетонитрил».

Диэфиры: 1 – дипальмитаты; 2 – миристанты-пальмитаты; 3 – димиристанты; 4 – лаураты-миристанты; 5 – дилаурат.

Fig. 5. Retention of diesters of zeaxanthin (a) and capsanthin (b) with regard to capsanthin dipalmitate (caps¹⁶⁺¹⁶) in the eluent system “ethyl acetate - acetonitrile”.

Diesters: 1 – dipalmitates; 2 – myristate palmitates; 3 – dimyristates; 4 – laurate myristates; 5 – dilaurate.

фаз. Таким образом, приведенное сопоставление свидетельствует в пользу определения «мертвого» времени по удерживанию гомологических рядов.

Заключение

Таким образом, для каротиноидов, удерживаемых по распределительному механизму на «мономерных» стационарных фазах, для расчетов параметров удерживания предпочтительно использовать мертвое время, рассчитанное по удерживанию диэфиров ксантофиллов, образованных высшими жирными насыщенными кислотами. В таком случае высказанное ранее влияние энтропийной составляющей переноса вещества с подвижной фазы на стационарную подтверждается результатами определения инкремента (вклада двух метиленовых групп) на удерживание гомологов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-



вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы/References

1. Fraser P.D., Bramley P.M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. *Progress in Lipid Research*. 2004; 43(3): 228-265. <https://doi.org/10.1016/j.plipres.2003.10.002>
2. Gómez-García M.R., Ochoa-Alejo N. Biochemistry and Molecular Biology of Carotenoid Biosynthesis in Chili Peppers (*Capsicum spp.*) *International Journal of Molecular Sciences*. 2013; 14(9): 19025-19053. <https://doi.org/10.3390/ijms140919025>
3. Kotake-Nara E., Nagao A. Absorption and Metabolism of Xanthophylls. *Marine Drugs*. 2011; 9(6): 1024-1037. <https://doi.org/10.3390/md9061024>
4. Valadon L.R.G., Mummery R.S. Carotenoids of certain compositae flowers. *Phytochemistry*. 1967; 6(7): 983-988. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)86050-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)86050-1)
5. Brichu R.D., Kot-Wasik A., Namieśnik J. et al. A comparative study of the molecular lipophilicity indices of vitamins A and E and of some precursors of vitamin A, estimated by HPLC and by different computation methods. *Acta Chromatographica*. 2009; 21: 237-250. <https://doi.org/10.1556/achrom.21.2009.2.4>
6. Rivera S., Canela R. Influence of Sample Processing on the Analysis of Carotenoids in Maize. *Molecules*. 2012; 17(9): 11255-11268. <https://doi.org/10.3390/molecules170911255>
7. Khachik F., Beecher G.R., Goli M.B. Separation, identification, and quantification of carotenoids in fruits, vegetables and human plasma by high performance liquid chromatography. *Pure and Applied Chemistry*. 1991; 63(1): 71-80. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199163010071>
8. Gupta P., Sreelakshmi Y., Sharma R. A rapid and sensitive method for determination of carotenoids in plant tissues by high performance liquid chromatography. *Plant*

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

- Methods*. 2015; 11: 5. <https://doi.org/10.1186/s13007-015-0051-0>
9. Ligor M., Kováčová J., Gadzała Kopicuch R.M. et al. Study of RP HPLC Retention Behaviours in Analysis of Carotenoids. *Chromatographia*. 2014; 77(15): 1047-1057. <https://doi.org/10.1007/s10337-014-2657-1>
10. Vallverdú-Queralt A., Martínez-Huélamo M., Arranz-Martinez S. et al. Differences in the carotenoid content of ketchups and gazpachos through HPLC/ESI(Li+))-MS/MS correlated with their antioxidant capacity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2012; 92: 2043-2049. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5598>
11. Ziegler J.U., Wahl S., Würschum T. et al. Lutein and Lutein Esters in Whole Grain Flours Made from 75 Genotypes of 5 Triticum Species Grown at Multiple Sites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2015; 63(20): 5061-5071. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01477>
12. Nakagawa K., Kiko T., Hatade K. et al. Development of a high-performance liquid chromatography-based assay for carotenoids in human red blood cells: application to clinical studies. *Analytical Biochemistry*. 2008; 381(1): 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2008.06.038>
13. Wang Y., Zhang C., Dong B. et al. Carotenoid Accumulation and Its Contribution to Flower Coloration of *Osmanthus fragrans*. *Frontiers in Plant Science*. 2018; 9: 1499.
14. Nells H.J.C.F., De Lenheer A.P. Isocratic nonaqueous reversed-phase liquid chromatography of carotenoids. *Analytical Chemistry*. 1983; 55(2): 270-275. <https://doi.org/10.1021/ac00253a021>
15. Varzakas T., Kiokias S. HPLC Analysis and Determination of Carotenoid Pigments in Commercially Available Plant Extracts. *Curr Res Nutr Food Sci*. 2016; 4: 01-14. <http://dx.doi.org/10.12944/CRN-FSJ.4.Special-Issue1.01>
16. Podunavac-Kuzmanović S.O., Jevrić L.R., Tepić A.N. et al. Reversed-phase



- HPLC retention data in correlation studies with lipophilicity molecular descriptors of carotenoids. *Hemijaska industrija*. 2013; 67(6): 933-940. <https://doi.org/10.2298/HEMIND121015010P>
17. Dias M.G., Oliveira L., Camões F.G.F.C. et al. Critical assessment of three high performance liquid chromatography analytical methods for food carotenoid quantification. *Journal of Chromatography A*. 2010; 1217(21): 3494-3502. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.024>
18. Katrangi N., Kaplan L.A., Stein E.A. Separation and quantitation of serum beta-carotene and other carotenoids by high performance liquid chromatography. *Journal of Lipid Research*. 1984; 25(4): 400-406.
19. Li S., Tang X., Lu Y. et al. An improved method for the separation of carotenoids and carotenoid isomers by liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Separation Science*. 2021; 44: 539-548.
20. Baharin B.S., Abdul Rahman K., Abdul Karim M.I. et al. Separation of palm carotene from crude palm oil by adsorption chromatography with a synthetic polymer adsorbent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1998; 75: 399-404. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0058-z>
21. Takaichi S. Characterization of carotenes in a combination of a C18 HPLC column with isocratic elution and absorption spectra with a photodiode-array detector. *Photosynthesis Research*. 2000; 65: 93-99.
22. de las Rivas J., Abadia A., Abadia J. A New Reversed Phase-HPLC Method Resolving All Major Higher Plant Photosynthetic Pigment. *Plant Physiology*. 1989; 91(1): 190-192. <https://doi.org/10.1104/pp.91.1.190>
23. Claessens H.A., van Straten M.A., Cramers C.A. et al. Comparative study of test methods for reversed-phase columns for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1998; 826: 135-156.
24. Vyňuchalová K. Selectivity Tests of Stationary Phases for Reversed-Phase HPLC. *Analytical Letters*. 2011; 44(9): 1640-1662. <https://doi.org/10.1080/00032719.2010.520393>
25. Colin H., Krstulović A.M., Gonnord M.-F. et al. Investigation of selectivity in reversed-phase liquid chromatography-effects of stationary and mobile phases on retention of homologous series. *Chromatographia*. 1983; 17: 9-15. <https://doi.org/10.1007/BF02265101>
26. Rodriguez-Amaya D.B. A Guide to Carotenoid Analysis in Foods. ILSI Human Nutrition Institute. One Thomas Circle, NW, Washington DC. 20005-5802. 2001. 64 p.
27. Dejneka V.I., Sorokopudov V.N., Dejneka L.A. et al. Issledovanie cvetkov tagetes sp. kak istochnika lyuteina. *Khimiko-farmaceuticheskij zhurnal*. 2007; 41(10): 30-32.
28. Dejneka V.I., Sorokopudov V.N., Dejneka L.A. et al. Issledovanie plodov physalis *alkekengi l.* kak istochnika ksantofillov. *Khimiko-farmaceuticheskij zhurnal*. 2008; 42(2): 36-37.
29. Dejneka V.I. Distribution or adsorption: the major dilemma in reversed-phase HPLC. *Russ. J. Phys. Chem*. 2008; 82: 902-905. <https://doi.org/10.1134/S003602440806004630>
30. Dejneka, V.I., Oleinits, E.Y., Blinova, I.P. et al. Selectivity of the Separation of Isomeric Chlorogenic Acids under the Conditions of Reversed-Phase HPLC. *J Anal Chem*. 2019; 74: 778-783. <https://doi.org/10.1134/S1061934819080057>
31. Nagata I., Katoh K. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Acetonitrile-Ethanol-Cyclohexane and Acetonitrile-2-Propanol-Cyclohexane. *Thermochimica Acta*. 1980; 39: 45-62.
32. Bunea A., Socaciu C., Pintea A. Xanthophyll Esters in Fruits and Vegetables. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 2014; 42(2): 310-324. <https://doi.org/10.15835/nbha4229700>
33. Tatevskij V.M. Stroenie molekul. M., Himiya, 1977. 512 p. (In Russ.)
34. Nowotnik D.P., Narra R.K. A Comparison of Methods for the Determination of



Dead Time in a Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography System Used for the Measurement of Lipophilicity. *Journal of Liquid Chromatography*. 1993; 16(18): 3919-3932.

<https://doi.org/10.1080/10826079308019677>

35. Rimmer C.A., Simmons C.R., Dorsey J.G. The measurement and meaning of void volumes in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2002; 965(1-2): 219-232.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00730-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00730-6)

36. Zenkevich I.G. Using Recurrent Dependences to Control, Adjust, and Recover Values of the Physicochemical Properties of Organic Compounds. *Russ. J. Phys. Chem.* 2021; 95: 894-901.

<https://doi.org/10.1134/S0036024421040294>

37. Dejneka V.I., Dejneka L.A., Turtygin A.V. Method of the relative retention analysis: reversed-phase hplc of triglycerides.

Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. 2008; 8(3): 465-477.

38. Dejneka V.I., Lapshova M.S., Zaharenko E.V. et al. Features of separation on polymeric reversed phase for two classes of higher saturated fatty acids esters. *Russ. J. Phys. Chem.* 2013; 87: 1912-1915.

<https://doi.org/10.1134/S0036024413110071>

39. Young J.C., Abdel-Aal E.-S.M., Rabalski I. et al. Identification of Synthetic Regioisomeric Lutein Esters and Their Quantification in a Commercial Lutein Supplement. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007; 55: 4965-4972.

40. Turtygin A.V., Dejneka V.I., Dejneka L.A. et al. Opređenje monoacetyl-diacetyl-glicerolov masel semyan rastenij semejstva celastraceae, *Analitika i kontrol'*. 2012; 16(1): 91-95.

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

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

V.I. Dejneka – Professor of the Department of General Chemistry Belgorod state national research University, Belgorod, e-mail dejneka@bsu.edu.ru

L.A. Dejneka – Associate Professor of the Department of General Chemistry Belgorod state national research University, Belgorod, e-mail deyneka@bsu.edu.ru

Статья поступила в редакцию 28.06.2022; одобрена после рецензирования 11.07.2022; принята к публикации 01.08.2022.

The article was submitted 28.06.2022; approved after reviewing 11.07.2022; accepted for publication 01.08.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.72

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10569

Взаимодействие глицина с гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия

**Елизавета Романовна Каширцева¹✉, Анастасия Владимировна Сафронова¹,
Владимир Юрьевич Хохлов¹, Оксана Николаевна Хохлова¹**

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, kashirtseva_e@mail.ru✉

Аннотация. С целью получения ряда данных о возможности поглощения аминокислот суперабсорбентами и влиянии температуры при проведении сорбционного процесса на величину поглощения исследовано взаимодействие глицина гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия при 296 и 280 К в водных растворах в диапазоне концентраций 0.005-0.1 моль/дм³.

Установлено, что при температуре 280 К количество поглощенного глицина меньше по сравнению с сорбцией при 296 К. Показано, что зависимость коэффициента распределения от равновесных концентраций глицина проходят через максимумы. Рост коэффициента распределения связан с накоплением аминокислоты в фазе сорбента при низких концентрациях раствора, в дальнейшем происходит заполнение сорбционных центров и структурирование внутреннего раствора, что приводит к уменьшению коэффициента распределения.

Аминокислота в водном растворе находится в виде биполярного иона, исключается перезарядка системы «функциональная группа-противоион» в данных условиях, таким образом, предполагается поглощение по механизму необменной сорбции. Основываясь на предположении о том, что сорбционным центром в данной сорбционной системе будет СООК-группа, не способная к обмену в данных условиях, термодинамическое описание провели согласно представлениям о стехиометричности процесса. Рассчитаны коэффициенты активности, термодинамические константы и дифференциальные энергии Гиббса, которые имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгодности процессов. Необходимо отметить, что изменение данной величины во всех системах при сорбции исследуемой аминокислоты происходит в диапазоне значений от -13 до -5 кДж/моль, что свидетельствует о слабом взаимодействии поглощаемой аминокислоты с фазой гидрогеля.

С использованием программы Gaussian 09W методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G++(d,p) было проведено моделирование набухания гидрогеля, с варьированием количества молекул воды от 9 до 15, приходящихся на функциональную группу. Проведенное квантово-химическое моделирование показывает, что поглощение глицина гидрогелем сопровождается перераспределением молекул воды между аминокислотой и функциональными группами гидрогеля.

Ключевые слова: гидрогель, глицин, необменная сорбция.

Для цитирования: Каширцева Е.Р., Сафронова А.В., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н. Взаимодействие глицина с гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 406-412. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10569>

Original article

Interaction of glycine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and sodium acrylate

**Elizaveta R. Kashirtseva¹✉, Anastasiya V. Safronova¹,
Vladimir Yu. Khokhlov¹, Oksana N. Khokhlova¹**

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, kashirtseva_e@mail.ru✉



Abstract. To assess the possibility of absorption of amino acids by superabsorbents and the effect of the temperature of the sorption on the degree of absorption, we studied the interaction of glycine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and sodium acrylate at 296 and 280 K in aqueous solutions with the concentration range of 0.005-0.1 mol/dm³.

The study determined that the amount of absorbed glycine is smaller at 280 K than at 296 K. The dependences of the distribution coefficient on the equilibrium concentrations of glycine pass through maximums. The growth of the distribution coefficient is explained by the accumulation of the amino acid in the sorbent phase at low concentrations of the solution. The sorption centres are then filled and the internal solution is structured, which results in a decrease in the distribution coefficient.

The amino acid is present in the aqueous solution in the form of a bipolar ion. This prevents the recharging of the system "functional group - counterion". Therefore, the absorption proceeds according to the non-exchange sorption mechanism. Assuming that the sorption centre in the system is COOK, i.e. A group incapable of exchange under the said conditions, the thermodynamic description was based on the idea of a stoichiometric character of the process.

We calculated the activity coefficients, thermodynamic constants, and Gibbs differential energies, which were negative, which indicates that the processes are spontaneous and energetically favourable. We should note that this value varied from -13 to -5 kJ/mol in all the systems during the sorption of the studied amino acid. This indicates the weak interaction of the absorbed amino acid with the hydrogel phase.

Using the Gaussian 09W software by the DFT method at the B3LYP/6-31G (d, p) basis we performed computer modelling of the hydrogel swelling with the number of molecules of water in the functional group varying from 9 to 15. Quantum-chemical modelling demonstrated that absorption of glycine by hydrogel is accompanied by redistribution of molecules of water between the amino acid and the functional groups of the hydrogel.

Keywords: hydrogel, glycine, non-exchange sorption.

For citation: Kashirtseva E.R., Safronova A.V., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N. Interaction of glycine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(4): 406-412. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10569>

Введение

В настоящее время широкое распространение получили суперабсорбирующие полимерные материалы в качестве поглотителя жидких растворов, обладающие уникальными качествами впитывать воду в объеме до 400, а в некоторых случаях до 1000 раз превышающем собственную массу. Благодаря своим свойствам они находят свое применение не только в сельском хозяйстве в виде накопителя жидкости и минеральных удобрений, но также и в качестве носителей лекарственных средств [1, 2]. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о весьма значительном влиянии различных факторов, таких как рН и температура на процессы поглощения веществ суперабсорбентами различной природы [3-5]. Способность гидрогелей связывать минеральные растворы известны, однако большой интерес представляет рассмотрение взаимодействий органических веществ с гидрогелем, особенно с аминокислотами. Поэтому цель работы - исследование влияния температуры на процесс

поглощения аминокислот на примере простейшей аминокислоты глицина.

Экспериментальная часть

В работе использован гидрогель «Акватерра» на основе сополимера акриламида и акрилата калия, являющийся по своей природе слабокислотным катиообменником, имеет гидрофильные незаряженные группы -CONH₂ и гидрофильные заряженные звенья -COOK [6]. В качестве сорбата использовалась простейшая аминокислот глицин в водном растворе в виде биполярного иона, таким образом, отсутствует ионный обмен в системе и предполагается поглощение по механизму необменной сорбции [7]. Рассмотрение взаимодействий с глицином позволит в дальнейшем использовать данную систему в качестве системы сравнения при изучении взаимодействия гидрогеля с другими аминокислотами.

Равновесие в исследуемых сорбционных системах исследовано в статических условиях методом переменных концентраций в диапазоне концентраций 0.005-0.1 моль/дм³. Для выявления влияния

температурного фактора сорбцию проводили при 296 и 280 К. Концентрацию в равновесных растворах определяли фотометрически при 670 нм, предварительно переводя растворы в комплекс с медью [8]. Содержание аминокислоты в сорбенте находили по разности концентраций в исходных растворах и растворов после сорбции с учетом объема и массы контактирующих фаз.

Обсуждение результатов

В работе исследована система ««Аква-terra» + водный раствор глицина» при 296 К и при 280 К. Изотермы сорбции представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, величина поглощения глицина при температуре 296 К выше, чем при 280 К.

Интересно отметить, что зависимости коэффициентов распределения от равновесных концентраций глицина проходят через максимумы (рис. 2). Рост коэффициента распределения связан с накоплением аминокислоты в фазе сорбента при низких концентрациях раствора, в дальнейшем происходит заполнение сорбционных центров и структурирование внутреннего раствора, что приводит к уменьшению коэффициента распределения.

Для термодинамического описания равновесия необменной сорбции аминокислоты из индивидуальных растворов катионообменником использован подход, основанный на представлениях о стехиометричности необменного поглощения [9]. Основываясь на предположении о том, что сорбционным центром в данной сорбционной системе является группа COOK, не способная к обмену в данных условиях процесса.

Из рисунка 3 видно, что чем больше сорбция вещества, тем сильнее отклоняется от состояния сравнения коэффициент активности свободных сорбционных центров и тем ближе к 1 стремится коэффициент активности, связанных с активными сорбционными центрами.

Были рассчитаны термодинамические константы 1.33 ± 0.02 и 1.20 ± 0.02 для температуры 296 К и 280 К соответственно. Дифференциальные энергии Гиббса для исследуемых систем имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгодности процессов. Необходимо отметить, что изменение данной величины в обеих системах происходит в диапазоне

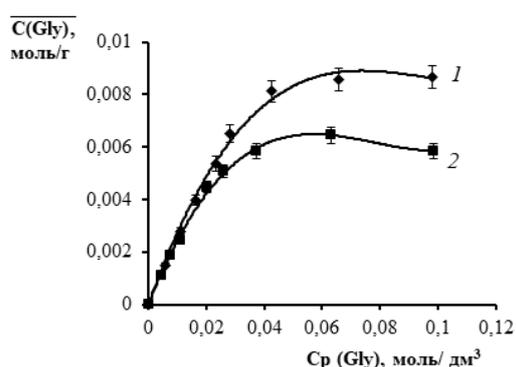


Рис.1. Изотермы сорбции глицина из водного раствора гидрогелем «Аква-terra» при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Figure 1. Sorption isotherm of glycine from an aqueous solution on an Aquaterra hydrogel at various temperatures:

1 – 296 К, 2 – 280 К.

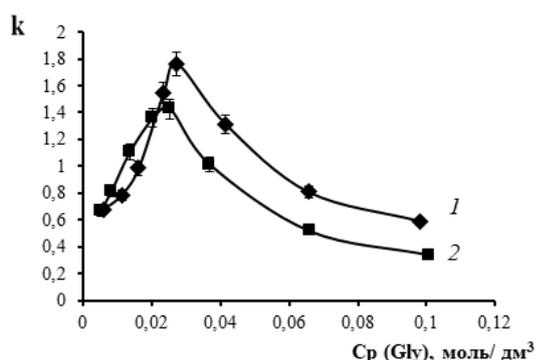


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения от равновесной концентрации глицина в вводимом растворе при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Fig. 2. Dependence of the distribution coefficients on the equilibrium concentration of glycine in an aqueous solution at various temperatures: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

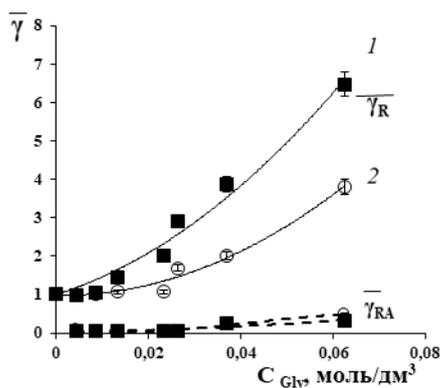


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности, связанных с активными сорбционными центрами ($\bar{\gamma}_{RA}$) и коэффициентов активности свободных активных сорбционных центров, несвязанных с молекулами сорбата ($\bar{\gamma}_R$) от равновесной концентрации водного раствора глицина при температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Fig. 3. Dependences of the activity coefficients of active sorption centres ($\bar{\gamma}_{RA}$) and the activity coefficients of free active sorption centres not bonded to the sorbent molecules ($\bar{\gamma}_R$) on the equilibrium concentration of the aqueous solution of glycine at the following temperatures: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

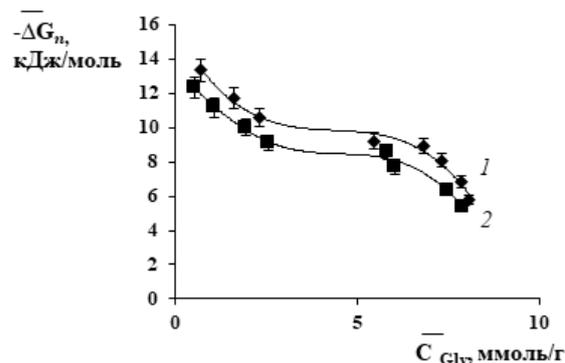


Рис. 4. Зависимость дифференциальной энергии Гиббса необменной сорбции от содержания глицина в сорбенте при поглощении гидрогелем при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Fig. 4. Dependence of the Gibbs differential energy of non-exchange sorption on the concentration of glycine in the sorbent during absorption on hydrogel at various temperatures: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

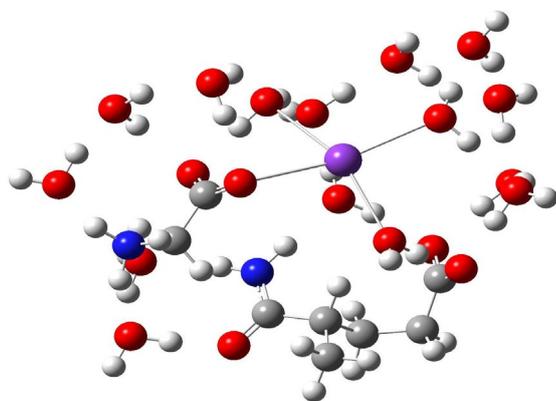


Рис.5. Визуализация системы ««Аква терра» (12 H₂O) + глицин (3 H₂O)»
 Fig. 5. Visualisation of the system “Aquaterra” (12 H₂O) + glycine (3 H₂O)”

значений от -13 до -5 кДж/моль (рис. 4), что свидетельствует о слабом взаимодействии поглощаемых аминокислот с фазой гидрогеля.

Для более полного понимания взаимодействия аминокислот с гидрогелем представляет интерес квантово-химическое моделирование в исследуемых системах.

Было проведено моделирование набухания гидрогеля с различным количеством молекул воды, с использованием программы Gaussian 09W методом гибридного функционала плотности B3LYP в базе 6-31G++(d,p) [10].

Основываясь на литературных данных, количество молекул воды, приходящихся на функциональные группы, меня-

лись от 9 до 15 [11,12]. Стартовые фрагменты предварительно оптимизировали и располагали различным образом относительно друг друга. На всех этапах оптимизированными считались структуры, характеризующиеся наименьшей энергией. Также было проведено моделирование систем «гидрогель+аминокислота». При проведении исследований были использованы вычислительные мощности Суперкомпьютера ВГУ.

Весьма интересным является выявление влияния молекул аминокислоты на состояние функциональных групп гидрогеля. На рисунке 5 представлена оптимизированная система ««Акватерра»+глицин» с количеством молекул воды 12+3 соответственно. По данным моделирования необходимо отметить, что аминокислота изменяет гидратную структуру катиона калия, при этом происходит перераспределение воды.

Заключение

Таким образом, исследовано поглощение глицина гидрогелем на основе сопо-

Список литературы

1. Xinyue Liu, Ji Liu, Shaoting Lin, Xuanhe Zhao. Hydrogel machines. // *Materials Today*. 2020. Vol. 36. pp. 102-124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.12.026>
2. Arn Mignona, Nele De Beliea, Peter Dubruel, Sandra Van Vlierbergheb. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. // *European Polymer J.* 2019. Vol. 117. pp. 165-178. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>
3. Faheem Ullah, Muhammad Bisyrul Hafi Othman, Fatima Javed, Zulkifli Ahmad, Hazizan Md. Akil. Classification, processing and application of hydrogels: A review. // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 57. pp. 414-433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
4. Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J.

лимера акриламида и акрилата калия. Показано, что при понижении температуры сорбция гидрофильной кислоты глицина понижается. Рассчитаны коэффициенты распределения термодинамических констант и дифференциальные энергии Гиббса, свидетельствующие о самопроизвольности процесса и о слабом взаимодействии в системе «гидрогель+аминокислота». Проведенное квантово-химическое моделирование показывает, что поглощение глицина гидрогелем сопровождается перераспределением молекул воды между аминокислотой и функциональными группами гидрогеля.

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.

Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties – A review. // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 180. pp. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>

5. Minmin Li, Yuting Xiong, Guangyan Qing. Smart bio-separation materials. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 124. pp. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.035>

6. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // *Соровский образовательный журн.* 1998. № 11. С. 138-142.

7. Хохлов В.Ю. Дис. д-ра хим. наук. Воронеж. 2008. 315 с.

8. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф. Определение аминокислот в виде комплексов с медью // *Хим.-фарм. журн.* 1988. № 6. С.30-37.

9. Трунаева Е.С. Термодинамическое описание необменной сорбции веществ ионообменниками // *Журн. физ. химии.*



2018. Т. 92. № 12. С. 1920-1924.
<https://doi.org/10.1134/S0044453718120440>

10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

11. Макогон Б.П., Бондаренко Т.А. Гидратация полиэтиленоксида и полиакриламида в растворе // *Высокомолекулярные соединения*. 1985. Т. (А) 227. № 3. С. 563-566.

12. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф. Числа гидратации ионов в водных растворах солей KOH, KCl, KI и KIO₃ по данным рефрактометрии // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 8. С.1438-1440.
<https://doi.org/10.7868/S0044453713080190>

References

1. Xinyue Liu, Ji Liu, Shaoting Lin, Xuanhe Zhao. Hydrogel machines. *Materials Today*. 2020; 36: 102-124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.12.026>

2. Arn Mignona, Nele De Beliea, Peter Dubruel, Sandra Van Vlierberghe. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and

'smart' derivatives. *European Polymer J.* 2019; 117: 165-178. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>

3. Faheem Ullah, Muhammad Bisyrul Hafi Othman, Fatima Javed, Zulkifli Ahmad, Hazizan Md. Akil. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*. 2015; 57: 414-433.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>

4. Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J. Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties – A review. *Polymer Degradation and Stability*. 2020; 180: 1-11.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>

5. Minmin Li, Yuting Xiong, Guangyan Qing. Smart bio-separation materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020; 124: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.035>

6. Kurenkov V.F., Vodorastvorimye polimery akrilamida, *Sorovsky educational J.* 1998; 11: 138-142.

7. Khokhlov V.Yu. Dis. d-ra khim. nauk. Voronezh. 2008. 315 p.

8. Roshal E.R., Demina N.G., Sholin A.F. Analysis of amino acids in the form of copper complexes. *Russian Chem.-Pharm. J.* 1988; 6: 30-37. (In Russ.)

9. Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., Khokhlov V.Y. Thermodynamic description of the nonexchange sorption of substances by ion exchangers. *Russian J. of Physical Chemistry A*. 2018; 92(12): 2440-2444.
<https://doi.org/10.1134/S0044453718120440>

10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada



M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A. 02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

11. Makogon B.P., Bondarenok T.A. Gidratatsiya polietilenoksida i poliakrilamida v rastvore. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1985; 27(3): 563-566. (In Russ.)

12. Masimov E.A., Abbasov Kh.F. Hydration numbers of ions in aqueous solutions of KOH, KCl, KI, and KIO₃ according to refractometric data. *J. of physical chemistry*. 2013; 87(8): 1438-1440. <https://doi.org/10.7868/S0044453713080190>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.Р. Каширцева – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

А.В. Сафронова – магистрант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

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

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

E.R. Kashirtseva – the postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kashirtseva_e@mail.ru

A.V. Safronova – master's student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: katsonovanastya@gmail.com

V.Yu. Khokhlov – professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: vladkh70@mail.ru

O.N. Khokhlova – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: okxox@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 20.06.2022; одобрена после рецензирования 04.07.2022; принята к публикации 01.08.2022.

The article was submitted 20.06.2022; approved after reviewing 04.07.2022; accepted for publication 01.08.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 5543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10570

Идентификация компонентов озонированной пиролизной жидкости с использованием газовой хромато-масс-спектрометрии, ионной жидкости в качестве неподвижной фазы и машинного обучения

Анастасия Юрьевна Шолохова¹✉, Светлана Александровна Боровикова¹,
Дмитрий Дмитриевич Матюшин¹, Алексей Константинович Буряк¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, shonastya@yandex.ru✉

Аннотация. Одним из подходов к переработке пластиковых отходов является пиролиз. В зависимости от условий процесса пиролиз обычно приводит к образованию летучей жидкой фракции (пиролизная жидкость) и нелетучего твердого или смолистого осадка. Пиролиз с последующей переработкой жидкой фракции является предметом многочисленных исследований и используется на практике. Одним из возможных направлений исследований в области дальнейшей переработки пиролизной жидкости является озонирование (окисление озono-воздушной смесью). После озонирования пиролизной жидкости полученная смесь содержит как смесь углеводов, так и кислородсодержащие соединения.

Целью данной работы является идентификация компонентов смеси, образовавшейся в результате озонирования жидкой фракции, полученной посредством пиролиза пластика, методами газовой хромато-масс-спектрометрии и машинного обучения. Для этой цели впервые использована неподвижная фаза на основе ионной жидкости. Для отсеивания ложных кандидатов при поиске по масс-спектральной базе данных впервые апробирована ранее предложенная модель для предсказания индексов удерживания на различных неподвижных фазах. Объектом исследования являлся образец, полученный озонированием пиролизной жидкости в течение длительного времени. Анализ образца проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-TQ8040 (Shimadzu). Для анализа исследуемого образца использовали колонку на основе пиридиниевой ионной жидкости, обозначаемой Bis4MPyC6 (30 м, 0.22 мм×0.2 мкм). Для предсказания индексов удерживания использовали ранее опубликованный универсальный метод машинного обучения, который в качестве входных переменных использует индексы удерживания, предсказанные с помощью предварительно обученных нейронных сетей для стандартных полярных и неполярных фаз. Показано, что поиск масс-спектров по базе данных NIST дает некорректную идентификацию практически для всех соединений в исследуемой смеси. Предсказание индекса удерживания позволяет определить состав смеси.

Таким образом, в работе идентифицированы продукты пиролиза пластика с последующим озонированием посредством газовой хромато-масс-спектрометрии и машинного обучения. Установлено, что неподвижная фаза, на основе ионной жидкости Bis4MPyC6 позволяет удовлетворительно разделять как полярные, так и неполярные соединения, содержащиеся в анализируемой смеси.

Ключевые слова: газовая хроматография, ионные жидкости на основе пиридина, глубокое обучение, нецелевой анализ, пиролиз.

Благодарности: Авторы выражают благодарность зав. аналитической лаборатории ИК СО РАН им. Г.К. Борескова к.х.н. Шашкову М.В. за предоставленную хроматографическую колонку с неподвижной фазой на основе Bis4MPyC6. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Для цитирования: Шолохова А.Ю., Боровикова С.А., Матюшин Д.Д., Буряк А.К. Идентификация компонентов озонированной пиролизной жидкости с использованием газовой хромато-масс-спектрометрии, ионной жидкости в качестве неподвижной фазы и машинного обучения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 413-420. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10570>



Original article

Identification of the components of an ozonated pyrolysis liquid through the use of gas chromatography-mass spectrometry, ion liquid as a stationary phase, and machine learning

Anastasiya Yu. Sholokhova¹✉, Svetlana A. Borovikova¹,
Dmitry D. Matyushin¹, Alexey K. Buryak¹

¹Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, shonastya@yandex.ru✉

Abstract Pyrolysis is one of the methods for recycling plastic. Depending on the conditions of the process, pyrolysis usually results in the formation of a volatile liquid fraction (pyrolysis liquid) and a non-volatile solid or resinous precipitate. Pyrolysis followed by the processing of the liquid fraction is a widely used and is a thoroughly studied technique. Ozonation (oxidation with an ozone-air mixture) can be the focus of further research in the processing of pyrolysis liquids. After the ozonation of a pyrolysis liquid, the obtained mixture contains both hydrocarbon and oxygen-containing compounds.

The purpose of our study was to identify the components of the mixture formed as a result of ozonation of the liquid fraction obtained by the pyrolysis of plastic using gas chromatography-mass spectrometry and machine learning methods. In order to do this, we used a stationary phase based on an ionic liquid. To exclude false candidates when searching the mass-spectral database, we used a new model for the prediction of retention indices on various stationary phases. In our study we used a sample obtained by the ozone treatment of a pyrolysis liquid for a long period of time. The analysis of the sample was performed by means of gas chromatography-mass spectrometry using a Shimadzu GCMS-TQ8040 (Shimadzu) instrument. To analyse the sample, we used a column based on pyridine ionic liquid Bis4MPyC6 (30 m, 0.22 mm×0.2 μm). To predict the retention indices, we used a universal machine learning method which uses retention indices predicted by preliminary trained neural networks for standard polar and nonpolar phases as the input variables. The search for the mass spectra in the NIST database resulted in the incorrect identification of practically all the compounds in the studied mixture. Prediction of the retention index allowed us to determine the composition of the mixture.

Thus, we managed to identify the products of plastic pyrolysis followed by ozone treatment by means of gas chromatography-mass spectrometry and machine learning. The study demonstrated that a stationary phase based on the ionic liquid Bis4MPyC6 can be used to separate both polar and nonpolar compounds contained in the studied mixture.

Keywords: gas chromatography, pyridine based ionic liquids, deep learning, nontargeted analysis, pyrolysis.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to M.V. Shashkov, PhD in Chemistry, Head of the Analytical Laboratory of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, for the chromatographic column with a stationary phase based on Bis4MPyC6

The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project No 22-13-00266) to the Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Sholokhova A.Yu., Borovikova S.A., Matyushin D.D., Buryak A.K Identification of the components of an ozonated pyrolysis liquid through the use of gas chromatography-mass spectrometry, ion liquid as a stationary phase, and machine learning. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 413-420. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10570>

Введение

За всё время с момента начала массового производства пластмасс в мире произведено около 6.3 миллиардов тонн пластиковых отходов, из которых 79% не были переработаны и находятся на свалках и в окружающей среде [1]. Одним из подходов к переработке пластиковых отходов является пиролиз. Пиролиз – это

разложение органических материалов под действием температуры в отсутствие кислорода. В зависимости от условий процесса пиролиз обычно приводит к образованию летучей жидкой фракции (пиролизная жидкость или пиролизное масло) и нелетучего твердого или смолистого осадка. Полученные продукты могут быть переработаны в химикаты или

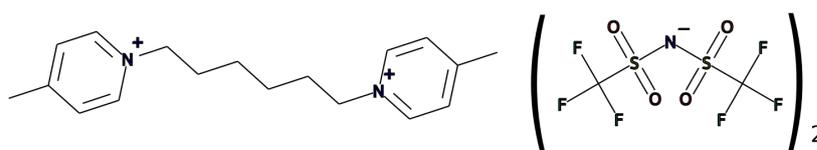


Рис. 1. Структура ионной жидкости, обозначаемой как Bis4MPyC6
Fig. 1. Structure of the Bis4MPyC6 ionic liquid

топливо [2]. Пиролиз с последующей переработкой жидкой фракции является предметом многочисленных исследований и используется на практике [3, 4]. Пиролизная жидкость представляет собой сложную смесь углеводородов [5]. Одним из возможных направлений исследований в области дальнейшей переработки пиролизной жидкости является озонирование (окисление озono-воздушной смесью). После озонирования пиролизной жидкости полученная смесь содержит в себе как различные углеводороды, так и кислородсодержащие соединения.

Одним из основных методов исследования пиролизной жидкости является метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для определения кислородсодержащих соединений зачастую используют полярные неподвижные фазы (НФ), однако, НФ на основе полиэтиленгликоля имеют ограниченную термостабильность [6] и не могут быть использованы при температурах выше $\sim 250^\circ\text{C}$. Основным преимуществом НФ на основе ионных жидкостей (ИЖ) является их высокая термостабильность в сочетании с высокой полярностью [7, 8]. НФ на основе ИЖ эффективны для разделения как полярных, так и неполярных соединений [9]. Они обеспечивают хорошее разделение при анализе различных объектов: смесей жирных кислот, нефтепродуктов, объектов растительного происхождения и пестицидов [10]. В связи с этим для разделения озонированных продуктов пиролиза пластика была использована НФ на основе ИЖ, обозначаемой как Bis4MPyC6 [11]. Структура этой ИЖ, катион которой содержит алкильную цепочку из 6 атомов углерода, первый и шестой из которых соединены с атомами

азота 4-метилпиридиний ионов, показана на рисунке 1. Исследование НФ на основе пиридиниевых ИЖ представляет интерес с точки зрения создания колонок с более высокой селективностью [11].

При нецелевом анализе с помощью ГХ-МС идентификация молекул осуществляется на основе их масс-спектров. При этом обычно выполняется поиск масс-спектров по базам данных, например, по базе данных NIST. К сожалению, даже если база данных содержит искомое соединение, поиск масс-спектров часто приводит к ошибочному результату. Для отсека ложных кандидатов можно использовать сравнение наблюдаемых индексов удерживания с предсказанными с помощью машинного обучения [12]. Предсказание газохроматографических индексов является важной задачей, поскольку соединений, для которых доступна информация об индексах удерживания, намного меньше по сравнению с теми, для которых известны спектры. В последнее время для предсказания газохроматографических индексов удерживания [13, 14] используются методы глубокого обучения. Для достаточно точного предсказания индексов удерживания необходимы большие обучающие наборы данных, поэтому в основном все модели разработаны для наиболее распространенных неполярных НФ, таких как полидиметилсилоксан. Недавно разработанный универсальный метод машинного обучения [15, 16] в качестве входных переменных использует индексы удерживания, предсказанные с помощью предварительно обученных нейронных сетей для стандартных полярных и неполярных НФ, а также молеку-

лярные дескрипторы. Этот метод способен предсказывать индексы удерживания с точностью, аналогичной методам глубокого обучения, однако для обучения достаточно информации лишь сравнительно небольшого набора данных (100-200 молекул). Метод может быть применен к нестандартным НФ, для которых большие наборы данных недоступны.

Целью данной работы является идентификация компонентов смеси, полученной путём озонирования жидкой фракции продуктов пиролиза пластика, методом ГХ-МС с применением машинного обучения. Для этой цели впервые использована НФ на основе ИЖ. Для отсеивания ложных кандидатов при поиске по масс-спектральной базе данных впервые апробирована ранее предложенная модель [15, 16] для предсказания индексов удерживания на различных НФ.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся образец, полученный путем длительного пропускания озono-воздушной смеси через пиролизную жидкость. Способ пиролиза пластика и получения пиролизной жидкости описан в нашей предыдущей работе [17]. Образец был получен в ходе исследований по озонированию и был использован в качестве модельного образца сложной смеси в данной работе.

Анализ образца проводили методом ГХ-МС на приборе Shimadzu GCMS-TQ8040 (Shimadzu). Для анализа исследуемого образца использовали колонку на основе ИЖ Bis4MPyC6 (30 м, 0.22 мм×0.2 мкм), предоставленную авторами [11].

0.04 г образца растворяли в 1 см³ ацетонитрила с последующей обработкой ультразвуком и отделением нерастворимого остатка. Для определения индексов удерживания добавляли стандартную смесь н-алканов в исследуемый образец (C₇-C₄₀).

ГХ-МС анализ проводили при следующих условиях: температура инжектора –

250 °С, источника ионов – 200 °С; газ-носитель – гелий, скорость потока – 0.6 см³/мин; деление потока – 1:50. Режим программирования температуры: от 50 до 240 °С со скоростью 8 °С/мин, а затем 240 °С в течение 15 мин. Масс-спектрометр работал в режиме электронной ионизации при 70 эВ, скорость сканирования – 1666 ед/с, диапазон сканирования масс – 44-500 m/z.

Предсказание индексов удерживания с использованием глубокого обучения. Строковые представления рассматриваемых молекул (строки SMILES [18]) были получены с сайта PubChem [19]. Затем, используя ранее опубликованный набор данных по индексам удерживания разнообразных органических молекул (123 соединения разных классов) на НФ Bis4MPyC6 [20], была обучена модель машинного обучения для предсказания индексов удерживания на данной НФ. При этом использовались метод и программное обеспечение [16], подробно описанные в нашей предыдущей работе [15].

Обсуждение результатов

Анализируемая смесь содержит множество высококипящих кислородсодержащих соединений. Для разделения озонированных продуктов пиролиза использовали НФ на основе ИЖ, обладающую термостабильностью и способностью эффективно разделять такие соединения. Хроматограмма смеси (без добавления н-алканов) представлена на рисунке 2.

Установлено, что смесь содержит альдегиды, карбоновые кислоты и алканы. Полный набор стандартных образцов (для каждого соединения) отсутствовал. Предварительная идентификация осуществлялась поиском по базе данных NIST 17. Однако поиск в базе данных масс-спектров не давал правильных результатов для большинства соединений в смеси: первые результаты поиска были одинаковыми для многих пиков, поскольку правильную длину углеродной

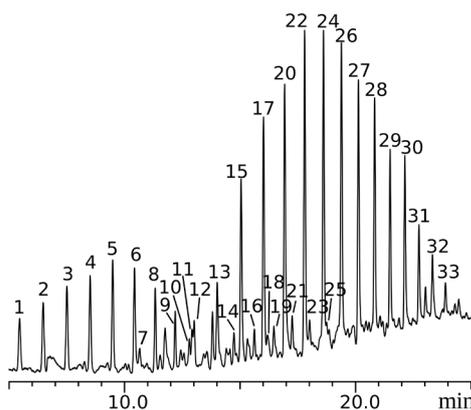


Рис. 2. Хроматограмма пиролизной жидкости после озонирования; хроматографическая колонка на основе ионной жидкости Bis4MPyC6 без добавления смеси n-алканов.

Нумерация пиков дана в соответствии с таблицей 1

Fig. 2. Chromatogram of the pyrolysis liquid after ozone treatment; chromatographic column based on the Bis4MPyC6 ionic liquid without n-alkanes). The peaks are numbered according to Table 1.

цепи трудно определить только с помощью масс-спектрометрии. Для других пиков поиск в библиотеке дает соединения, которые вряд ли содержатся в смеси. В качестве дополнительного критерия для отсеечения ложных кандидатов использовали индекс удерживания. Так как справочные данные об индексах удерживания анализируемых веществ для данной НФ отсутствуют, использовали предсказание индексов удерживания. В таблице 1 представлены идентифицированные компоненты исследуемой смеси, а также экспериментальные и предсказанные индексы удерживания.

Сравнение экспериментальных и предсказанных индексов удерживания позволяет идентифицировать каждый из пиков на хроматограмме с высокой степенью уверенности. Отметим, что соединения, содержащиеся в исследуемой смеси, в обучающей выборке отсутствовали, поэтому данные об эффективности такого подхода можно считать надежными.

На примере неизвестного соединения, которое элюируется при времени удерживания 18.61 мин. (пик 24), покажем, как осуществлялась идентификация соединений с использованием предсказанных индексов удерживания. Поиск в базе

Таблица 1. Соединения, идентифицированные в озонированной пиролизной жидкости методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием неподвижной фазы на основе ионной жидкости Bis4MPyC6. $I_{\text{набл.}}$ – наблюдаемый индекс удерживания, $I_{\text{предск.}}$ – предсказанный индекс удерживания, t – наблюдаемое время удерживания

Table 1. Compounds identified in the ozonated pyrolysis liquid by means of gas chromatography-mass spectrometry using a stationary phase based on the Bis4MPyC6 ionic liquid. I_{observed} – observed retention index, $I_{\text{predicted}}$ – predicted retention index, t – duration of retention

N	t , мин	Название соединения	$I_{\text{набл.}}$	$I_{\text{предск.}}$	Первый кандидат из базы данных NIST 17
1	2	3	4	5	6
1	5.45	Пентадекан	1500		
2	6.48	Гексадекан	1600		
3	7.50	Гептадекан	1700		



1	2	3	4	5	6
4	8.51	Октадекан	1800		
5	9.49	Нонадекан	1900		
6	10.43	Эйкозан	2000		
7	10.66	Тридеканаль	2026	2078	Ундеканаль
8	11.33	Геникозан	2100		
9	12.19	Докозан	2200		
10	12.81	Тетрадеканаль	2275	2205	Октадеканаль
11	12.92	Пентановая кислота	2288	2244	Гептановая кислота
12	13.00	Трикозан	2300		
13	14.01	Гексановая кислота	2425	2375	Октановая кислота
14	14.73	Гептадеканаль	2521	2566	Пентадеканаль
15	15.04	Гептановая кислота	2563	2507	Нонановая кислота
16	15.62	Октадеканаль	2643	2681	Гексадеканаль
17	16.02	Октановая кислота	2699	2648	н-Декановая кислота
18	16.19	2-Октадеканон	2724	2712	2-Гексадеканон
19	16.46	Нонадеканаль	2764	2791	Эйкозаналь
20	16.93	Нонановая кислота	2833	2789	Ундекановая кислота
21	17.26	Эйкозаналь	2882	2893	Тетракозаналь
22	17.80	Декановая кислота	2965	2929	Додекановая кислота
23	18.01	Геникозаналь	2998	2990	Оксиран, гептадецил
24	18.61	Ундекановая кислота	3093	3066	Тридекановая кислота
25	18.75	Докозаналь	3115	3092	Эйкозаналь
26	19.39	Додекановая кислота	3220	3186	Тетрадекановая кислота
27	20.12	Тридекановая кислота	3343	3302	Пентадекановая кислота
28	20.83	Тетрадекановая кислота	3463	3419	Эйкозановая кислота
29	21.49	Пентадекановая кислота	3581	3538	Гептадекановая кислота
30	22.13	Гексадекановая кислота	3696	3649	Октадекановая кислота
31	22.74	Гептадекановая кислота	3810	3753	Эйкозановая кислота
32	23.33	Октадекановая кислота	3921	3842	Эйкозановая кислота
33	23.89	Нонадекановая кислота	4032	3921	Октадекановая кислота

данных дает для этого соединения тридекановую кислоту. Экспериментальный индекс удерживания рассматриваемого неизвестного соединения равен 3093, предсказанный индекс удерживания тридекановой кислоты (первый кандидат из базы данных) равен 3302. Это указывает

на некорректную идентификацию соединения по базе данных. Такое же поведение наблюдается практически для всех соединений в исследуемой смеси. Предсказание индекса удерживания позволяет определить состав смеси.



Заключение

В работе идентифицированы продукты пиролиза пластика с последующим озонированием посредством газовой хромато-масс-спектрометрии и машинного обучения. Установлено, что неподвижная фаза, на основе ионной жидкости Bis4MPyC6 позволяет удовлетворительно разделять как полярные, так и неполярные соединения, содержащиеся в анализируемой смеси. Использован ранее

разработанный метод для предсказания индексов удерживания на различных неподвижных фазах. Данный метод позволил сопоставить структуру каждому из пиков на хроматограмме.

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. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, 2017; 3(7): e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
2. Qureshi M.S., Oasmaa A., Pihkola H., Deviatkin I., Tenhunen A., Mannila J., Minkinen H., Pohjakallio M., Laine-Ylijoki J. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020; 152: 104804. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>
3. Lombardi L., Carnevale E.A. Evaluation of the environmental sustainability of different waste-to-energy plant configurations. *Waste Management*. 2018; 73: 232-246. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.006>
4. Anuar Sharuddin S.D., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*. 2016; 115: 308-326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
5. Gala A., Guerrero M., Guirao B., Domine M.E., Serra J.M. Characterization and Distillation of Pyrolysis Liquids Coming from Polyolefins Segregated of MSW for Their Use as Automotive Diesel Fuel. *Energy Fuels*. 2020; 34(5): 5969-5982. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00403>
6. Rahman Md.M., Abd El-Aty A.M., Choi J.-H., Shin H.-C., Shin S.C., Shim J.-H. Basic Overview on Gas Chromatography Columns, Analytical Separation Science /

- ed. Pino V., Anderson J.L., Berthod A., Stalcup A.M., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. 823-834. <https://doi.org/10.1002/9783527678129.assep024>
7. Poole C.F., Poole S.K. Ionic liquid stationary phases for gas chromatography: Gas Chromatography. *J. Sep. Science*. 2011; 34(8): 888-900. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000724>
8. Yao C., Anderson J.L. Retention characteristics of organic compounds on molten salt and ionic liquid-based gas chromatography stationary phases. *Journal of Chromatography A*. 2009; 1216(10): 1658-1712. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.001>
9. Liu J., Jiang G., Liu J., Jönsson J.Å. Application of ionic liquids in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2005. 24(1): 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.09.005>
10. Vidal L., Riekkola M.-L., Canals A., Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2012; 715: 19-41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.050>
11. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Zaikin P.A. Selectivity of stationary phases based on pyridinium ionic liquids for capillary gas chromatography. *Russ. J. Phys. Chem.* 2014; 88(4): 717-721. <https://doi.org/10.1134/S0036024414040268>
12. Matyushin D.D., Sholokhova A.Yu., Karnaeva A.E., Buryak A.K. Various as-

pects of retention index usage for GC-MS library search: A statistical investigation using a diverse data set. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2020; 202: 104042. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104042>

13. Matyushin D.D., Sholokhova A.Yu., Buryak A.K. A deep convolutional neural network for the estimation of gas chromatographic retention indices. *Journal of Chromatography A*. 2019; 1607: 460395. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460395>

14. Qu C., Schneider B.I., Kearsley A.J., Keyrouz W., Allison T.C. Predicting Kováts Retention Indices Using Graph Neural Networks. *Journal of Chromatography A*. 2021; 1646: 462100. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462100>

15. Matyushin D.D., Sholokhova A.Yu., Buryak A.K. Deep Learning Based Prediction of Gas Chromatographic Retention Indices for a Wide Variety of Polar and Mid-Polar Liquid Stationary Phases. *IJMS*. 2021; 22(17): 9194. <https://doi.org/10.3390/ijms22179194>

16. Matyushin D. Source code of software and parameters of pre-trained models. Available at: <https://doi.org/10.6084/M9.FIGSHARE.16885009>

M9.FIGSHARE.14602317 (accessed 03 Juny 2022).

17. Sholokhova A.Yu., Patrushev Y.V., Sidelnikov V.N., Buryak A.K. Analysis of light components in pyrolysis products by comprehensive two-dimensional gas chromatography with PLOT columns. *Talanta*. 2020; 209: 120448. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120448>

18. Weininger D., SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules. *J. Chem. Inf. Model*. 1988; 28(1): 31-36. <https://doi.org/10.1021/ci00057a005>

19. Kim S., Thiessen P.A., Bolton E.E., Chen J., Fu G., Gindulyte A., Han L., He J., He S., Shoemaker B.A., Wang J., Yu B., Zhang J., Bryant S.H. PubChem Substance and Compound databases. *Nucleic Acids Res*. 2016; 44(D1): D1202-D1213. <https://doi.org/10.1093/nar/gkv951>

20. Matyushin D. Pyridinium-based ionic liquids as gas chromatographic stationary phases: a data set for quantitative structure-retention relationships. Available at: <https://doi.org/10.6084/M9.FIGSHARE.16885009> (accessed 03 Juny 2022).

Информация об авторах / Information about the authors

А.Ю. Шолохова – с.н.с. лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

С.А. Боровикова – н.с. лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Д.Д. Матюшин – н.с. лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

А.К. Буряк – заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, проф., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

A.Yu. Sholokhova – researcher, laboratory of physicochemical principles of chromatography and chromatography – mass spectrometry; Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, e-mail: shonastya@yandex.ru

S.A. Borovikova – researcher, laboratory of physicochemical principles of chromatography and chromatography – mass spectrometry; Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, e-mail: borovikova7@mail.ru

D.D. Matyushin – researcher, laboratory of physicochemical principles of chromatography and chromatography – mass spectrometry; Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, e-mail: dm.matiushin@mail.ru

A.K. Buryak – prof., grand PhD (chemistry), laboratory of physicochemical principles of chromatography and chromatography – mass spectrometry; Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, e-mail: akburyak@mail.ru

Статья поступила в редакцию 07.06.2022; одобрена после рецензирования 28.06.2022; принята к публикации 04.07.2022.

The article was submitted 07.06.2022; approved after reviewing 28.06.2022; accepted for publication 04.07.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723: 661.183.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10571

Влияние состава реакционной среды на структуру и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов

Алина Сергеевна Хлуднева¹✉, Сергей Иванович Карпов¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, a-kh-01@yandex.ru✉

Аннотация. Упорядоченные мезопористые кремнезёмы могут быть использованы как эффективные адсорбенты для выделения и очистки веществ различной полярности. Ранее было показано, что такие материалы являются перспективными для выделения и концентрирования полифенольных веществ. Однако систематическое рассмотрение влияния условий синтеза на сорбционные свойства кремнезёмов не проводилось. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза кремнезёмов (аналогов МСМ-41, SBA-15) на их сорбцию полифенольных веществ.

Разработаны способы синтеза мезопористых кремнезёмов золь-гель методом при варьировании источника силиката, природы шаблона, температуры образования золя. Рассмотрена роль состава растворителя этанол-вода и добавок кварцетина на мицеллообразование темплатов, а также структуру и свойства упорядоченных кремнезёмов, полученных при их гидротермальном темплатном золь-гель синтезе. Методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии изучено влияние добавок кварцетина на структуру и пористость синтетических аналогов SBA-15, МСМ-41 и МСМ-48. Отмечено существенное структурирующее и упорядочивающее действие молекул полифенольной добавки, в том числе на сорбционные свойства по отношению к флавоноидам. Показано, что увеличение температуры гидротермальной обработки способствует формированию матрицы кремнезёмов с узким распределением пор по размеру, площадью поверхности выше 1500 м²/г и объемом пор более 1.0 см³/г. Более высокая степень упорядочения структуры с максимальной удельной площадью поверхности и объемом пор достигается при гидротермальном золь-гель синтезе аналогов МСМ-41 в присутствии полифенолов и этанола на стадии формирования золя.

Рассмотрена сорбция в статических условиях кварцетина, +(-)катехина и нарингина синтезированными материалами. Проведено сопоставление сорбционных свойств кремнезёмов с их структурой и природой сорбционных центров. Отмечено, что синтез упорядоченных материалов с использованием неионогенного шаблона не приводит к изменению сорбционной емкости при варьировании температуры формирования золя и источника оксида кремния. В этом случае отсутствуют изменения сорбционной емкости при изменении удельной площади поверхности кремнезёма. Установлено, что на сорбционную емкость в большей степени влияют природа сорбционных центров и их гидратация.

Ключевые слова: упорядоченные мезопористые кремнезёмы, флавоноиды, золь-гель синтез, сорбция.

Благодарности: авторы благодарны профессору Ольденбургского университета им. К. Оссецкого Ф. Рёсснеру за помощь в организации экспериментальной части работ по исследованию новых кремнезёмов методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии. 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-2021-2265.

Для цитирования: Хлуднева А.С., Карпов С.И. Влияние состава реакционной среды на структуру и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 421-432. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10571>



Original article

The effect of the composition of the reaction medium on the structure and sorption properties of mesoporous silica

Alina S. Khludneva¹✉, Sergey I. Karpov¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, a-kh-01@yandex.ru✉

Abstract. Ordered mesoporous silicas can be used as effective adsorbents for the extraction and purification of substances with varying polarity. It was demonstrated earlier that such materials are promising for the extraction and concentration of polyphenols. However, the effect of the synthesis conditions on the sorption properties of silicas has not been thoroughly studied yet. Therefore, the purpose of our study was to investigate the effect of the conditions of silica synthesis (MCM-41 and SBA-15 analogues) on their sorption of polyphenols.

The article suggests synthesis methods of mesoporous silica using the sol-gel method with various sources of silicates, the nature of the template, and the temperature of the sol formation. It also considers the influence of the composition of the ethanol-water solvent and quercetin additives on the micelle formation of templates as well as the structure and properties of the ordered silicas obtained by means of hydrothermal assisted sol-gel synthesis.

Low-temperature adsorption-desorption of nitrogen and IR spectroscopy were used to study the effect of the quercetin additives on the structure and porosity of the SBA-15, MCM-41, and MCM-48 synthetic analogues. The study demonstrated that the molecules of polyphenol additives have a structure-forming and ordering effect on the sorption properties towards flavonoids. An increase in the temperature of hydrothermal treatment results in the formation of a silica matrix with a narrow pore-size distribution, the surface area of over 1500 m²/g and the pore volume of over 1.0 cm³/g. A higher degree of order and maximum specific surface area and pore volume is obtained by hydrothermal sol-gel synthesis of MCM-41 analogues in the presence of polyphenols and ethanol during the sol formation.

In our study, we considered the sorption of quercetin, +(-)catechin, and naringin on synthesised materials under stationary conditions. The sorption properties of the silicas were compared to their structure and the nature of the sorption centres. The synthesis of ordered materials based on the use of a nonionic template does not result in changes in the sorption capacity at different temperatures of sol formation and with different sources of silicon oxide. There are also no changes in sorption capacity when the specific surface area of the silica changes. The sorption capacity is mostly affected by the nature of the sorption centres and their hydration.

Keywords: ordered mesoporous silicas, flavonoids, sol-gel synthesis, sorption.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to professor F. Rössner from Carl von Ossietzky University of Oldenburg for his assistance in the organisation of the experimental studies of new silicas by means of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen and IR spectroscopy.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020-2022, project No. FZGU-2021-2265.

For citation: Khludneva A.S., Karpov S.I. The effect of the composition of the reaction medium on the structure and sorption properties of mesoporous silica *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 421-432. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10571>

Введение

Сорбционные методы находят широкое применение в извлечении и определении веществ в различных объектах [1,2], системах доставки лекарств [3] и др. Традиционно используемые силикагели и полимерные сорбенты не обладают упорядоченностью, что приводит к дисперсии сорбционных свойств и ограниче-

ниям использования сорбентов как в статических, так и в динамических условиях. Упорядоченные мезопористые кремнеземы характеризуются большой удельной площадью поверхности, узким распределением пор по размерам, что потенциально может обуславливать их уникальные сорбционные свойства [4,5], а следовательно, влиять на средство к по-



лифенолам и сорбционную емкость. Упорядоченность структуры не только снижает диффузионные ограничения, но и способствует более равномерному распределению сорбционных центров. В настоящее время разработано несколько подходов по созданию наноструктурированных кремнеземов. Среди них можно выделить материалы, синтезированные с использованием ионогенных [6] и неионогенных поверхностно-активных веществ [7]. Наиболее изучены структура и некоторые физико-химические свойства упорядоченных МСМ-41, МСМ-48, SBA-15.

В литературе указано, что свойства таких кремнеземов существенным образом зависят от температуры формирования золя [8,9], природы темплата [10], соотношения компонентов [10] и других факторов. При варьировании условий меняется морфология частиц, удельная плотность поверхностных силанольных групп, удельная площадь поверхности кремнеземов, что не может не сказываться на сорбционных свойствах. Nassi с соавт. [11] показали, что сорбционную емкость материала и другие равновесные параметры сорбции определяют величины площади поверхности. Зависимость сорбционных свойств от распределения сорбционных центров на поверхности кремнезема вызывает необходимость учета также и природы силанольных групп и их удельной плотности на поверхности сорбента. Известно [12], что на поверхности кремнезема находятся силанольные группы нескольких типов – свободные и связанные водородной связью между собой или с молекулами растворителя. Контроль содержания и природы силанольных групп осуществляется методами ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии [13]. Условия синтеза предполагают получение сорбентов в присутствии неионогенного темплата в кислой среде (при $\text{pH} \approx 2$) [12], что в значительной степени может изменить гидратацию ма-

териала. Можно отметить снижение доступности сорбционных центров при увеличении гидратации материала. Кроме того, влияние кислотности реакционной среды на стадии формирования золя на сродство кремнезема к полифенольным веществам проявляется за счет уменьшения диссоциации силанольных групп при синтезе с pH реакционной системы менее 8.

В предшествующих работах [4,5,14] была показана перспективность использования упорядоченных кремнеземов для выделения и концентрирования полифенольных веществ. Авторами [14] проведена твердофазная экстракция флавонов сорбентом типа SBA-15. Показаны преимущества по сравнению с традиционными сорбентами, а также упорядоченными кремнеземами типа KIT-6, связанные с достижением большей степени извлечения и возможностью многократного использования. Однако систематическое рассмотрение влияния условий синтеза на сорбционные свойства кремнеземов не проводилось. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза кремнеземов (аналогов МСМ-41, SBA-15) на их сорбцию полифенольных веществ.

Экспериментальная часть

Синтез кремнеземов. Получение мезопористых материалов проводили методом золь-гель синтеза с жидкокристаллическим темплатированием [15]. В настоящей работе в качестве шаблона использовали триблоксополимер полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ Pluronic P123 (Sigma, Германия) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, Panreac), для формирования матрицы кремнезема - коллоидный щелочной раствор SiO_2 с торговой маркой Ludox HS-40 и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Синтез проводили из реакционных смесей, характеризующихся мольным соотношением, приведенном в таблице 1.

Таблица 1. Соотношение компонентов (в моль) раствора при синтезе кремнезёмов
 Table 1. Ratio of the components (in mols) of the solution during the synthesis of silicas

Обозначение кремнезема	Соотношение компонентов
PT	1.0 SiO ₂ : 0.016 P123: 0.91 HCl: 190 H ₂ O
PL	1.0 SiO ₂ (Ludox-HS-40): 0.017 P123: 1.4 HCl: 0.33 Na ₂ O: 95.0 H ₂ O
КМС	1.00 SiO ₂ :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na ₂ O: 30.0 H ₂ O
КМСЕ0.3	1.00 SiO ₂ :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na ₂ O: 30.0 H ₂ O: 0.3 EtOH
КМСЕ1	1.00 SiO ₂ :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na ₂ O: 30.0 H ₂ O: 1.0 EtOH
КМСЕ2	1.00 SiO ₂ :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na ₂ O: 30.0 H ₂ O:2.0 EtOH
КМСQE0.3	1.00 SiO ₂ :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na ₂ O: 30.0 H ₂ O: 0.3 EtOH: 2.0·10 ⁻⁴ Quer
КМСQE1	1.00 SiO ₂ :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na ₂ O: 30.0 H ₂ O: 1.0 EtOH: 2.0·10 ⁻⁴ Quer
КМСQE2	1.00 SiO ₂ :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na ₂ O: 30.0 H ₂ O:2.0 EtOH: 2.0·10 ⁻⁴ Quer

Изучение структуры и гидратации кремнезёмов. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота получали при температуре 77 К на анализаторе Micromeritics ASAP 2060 в интервале относительного давления p/p_0 от 10^{-5} до 0.995. Перед каждым измерением проводили дегазацию образцов при температуре 150°C в течение 8 ч при относительном давлении 6-8 мбар. Площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), диаметр (d_p), объём пор (V_p) и распределение пор по размерам оценивали по данным адсорбционной ветви изотермы адсорбции азота методами Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ, ВЕТ) и Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ, ВДХ) [16].

Структуру и гидратацию синтезированных кремнезёмов изучали методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, оборудованном приставкой Harrick Praying Mantis в диапазоне волновых чисел 400-4000 cm^{-1} с шагом 4 cm^{-1} . Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в KBr (Merck, Germany) в соотношении 1:4. Во время измерения через образец непрерывно проходил поток азота со скоростью 60 мл/мин.

Для сравнения интенсивностей спектральных линий проводили обработку ИК-спектров методом базисной линии с нормировкой на интенсивность спектрального максимума при 1080-1100 cm^{-1} (валентные колебания Si-O-Si).

Изучение сорбционных свойств кремнезёмов. Изучение равновесия сорбции кверцетина, +(-)катехина и нарингина проводили в статических условиях при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Навески предварительно высушенного при 120°C в течение 2 ч кремнезёма массой 0.1000 г приводили в контакт с 10.00 cm^3 раствора флавоноида в ацетонитриле концентрацией 0.14 мМ. После установления равновесия отбирали пробы объёмом 2 cm^3 . Концентрации сорбата в контактирующем растворе определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Градуировочные зависимости для определения кверцетина, +(-)катехина и нарингина строили при длинах волн 367, 280 и 282 нм, соответственно.

Обсуждение результатов

Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота. Одно из поверхностно-активных веществ, позволяющих получать кремнезёмы с относительно широкими однородными по размеру мезопорами, является триблоксополимер Pluronic P123. В литературе [8,9] показано, что температура формирования золя существенным образом влияет на морфологию и размер частиц сорбента. В связи с этим были синтезированы кремнезёмы в присутствии триблоксополимера при варьировании температуры формирования золя. Как видно из таблицы 2, значения

Таблица 2. Поверхностные и адсорбционные свойства кремнезёмов, синтезированных с неионогенным темплатом

Table 2. Surface and adsorption properties of the silicas synthesised using a nonionic template

Образец	$S_{ВЛН}$, м ² /г	d_p , нм	V_p , см ³ /г	Q, мкмоль/г
PL17	199	12.6	0.63	0.95
PT21	395	3.5	0.35	0.97
PT35	609	6.8	1.03	0.91
PT45	527	5.4	0.71	0.92

$S_{ВЛН}$, м²/г – удельная площадь поверхности кремнезема, оцененная методом ВЛН из данных ветви адсорбции; V_p , см³/г – объем пор кремнезема, оцененный методом ВЛН из данных ветви адсорбции; d_p , нм – ширина пор при максимуме распределения пор по размерам; Q, мкмоль/г – сорбционная емкость кремнезёмов при сорбции кверцетина.

удельной площади поверхности, диаметра и объема пор полученных кремнезёмов немонотонно зависят от температуры. Анализ структуры кремнезёмов, синтезированных в присутствии неионогенного шаблона триблоксополимера полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид, приведен в предшествующей работе [17].

По литературным данным [11] известно, что увеличение удельной площади поверхности может приводить к возрастанию сорбционной емкости. Однако, как видно из таблицы 2, различия в удельной площади поверхности синтезированных кремнезёмов не отражаются на сорбционных свойствах. Наряду с удельной площадью поверхности на сорбцию полифенольных веществ могут оказывать влияние природа сорбционных центров. Как отмечено Хоффманном [18], в зависимости от природы темплата и кислотности среды, взаимодействие между шаблоном и прекурсором реализуется за счет электростатических сил или водородных связей. Это может приводить к изменению природы сорбционных центров, их концентрации на поверхности и гидратации, что не может не сказываться на сорбционных свойствах.

Для увеличения селективности сорбента по отношению к полифенольным веществам можно влиять на природу сорбционных центров и их удельную плотность на поверхности кремнезема. Полифенольные группы способны иони-

зироваться и участвовать в электростатических взаимодействиях с поверхностью сорбента, что может способствовать увеличению селективности сорбента по отношению к целевым молекулам. С учетом этого важна разработка и совершенствование способов синтеза из ионогенных ПАВ. Одним из широко используемых [19,20], в том числе при синтезе МСМ-41 [18], является бромид цетилтриметил-аммония (ЦТАБ). Дальнейшие исследования были проведены с его использованием в качестве темплата.

На рис. 1 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцов, синтезированных в водной среде при температуре гидротермальной обработки 100°C в течение 48 ч. Образец КМС100-2 является дважды кальцинированным КМС100-1. Вид изотерм (рис. 1) подтверждает наличие упорядоченной мезопористой структуры. Резкое увеличение количества сорбированного азота выше $p/p_0=0.8$, а также наличие гистерезиса, указывают на конденсацию адсорбата в межзеренном пространстве.

Предполагается использование кремнезёмов в сорбционных процессах в динамических условиях. Поэтому необходимо учитывать размер частиц и их морфологию, поскольку эти параметры влияют на сопротивление массопереносу и изменение давления в колонке. По литературным данным [21] известно, что

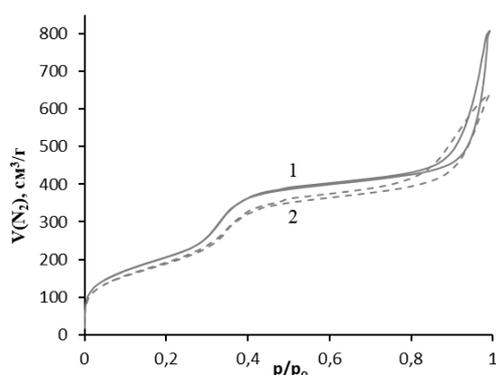


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота: 1 – КМС100-2; 2 – КМС100-1

Fig. 1. Low-temperature adsorption-desorption of nitrogen isotherms: 1 – КМС100-2; 2 – КМС100-1.

размер частиц кремнезёмов и их морфология могут существенно зависеть от температуры синтеза. Кроме того, повышение температуры гидротермальной обработки может значительно сократить время синтеза.

С учетом этого синтез кремнезёмов был проведен при температурах 100 и 140°C. В условиях гидротермальной обработки при 140°C время синтеза можно сократить до 16 ч. Как видно из рис. 2, изотермы адсорбции/десорбции азота для всех кремнезёмов, синтезированных в присутствии ЦТАБ при температуре гидротермальной обработки 140°C, имеют сходных вид, относящийся к типу IV согласно классификации, рекомендованной ИЮПАК [16]. Такой вид изотерм характерен для мезопористых материалов с

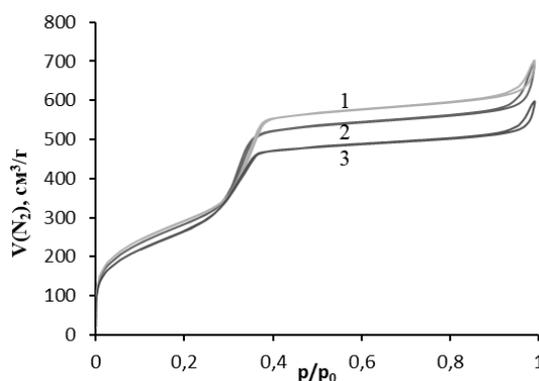


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота кремнеземами: 1 – КМСЕ0.3; 2 – КМС; 3 – КМСQE0.3

Fig. 2. Isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen on silicas: 1 – КМСЕ0.3; 2 – КМС; 3 – КМСQE0.3.

упорядоченной структурой. Рассчитанные величины удельной площади поверхности приведены в таблице 3. Можно отметить, что величина удельной площади поверхности значительно выше по сравнению с кремнеземами, синтезированными при 100°C ($S_{уд}(КМС100-1)=700 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{уд}(КМС100-2)=760 \text{ м}^2/\text{г}$).

Синтез мезопористых кремнезёмов обычно проводят в водной среде. В литературе [22] отмечено, что добавки спиртов, изменяя свойства среды, оказывают влияние на структуру кремнезёмов. Были синтезированы кремнезёмы в присутствии ЦТАБ в водно-этанольных растворах при варьировании количества добавленного этанола. Вид изотерм адсорбции/десорбции азота кремнеземами не изменяется при варьировании количества

Таблица 3. Сорбционная емкость и площадь поверхности кремнезёмов, синтезированных в присутствии бромид цетилтриметиламмония

Table 3. Sorption capacity and surface area of silicas synthesised in the presence of cetyltrimethylammonium bromide

	Q, мкмоль/г			$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$
	Кверцетин	Катехин	Нарингин	
КМС	7.9	6.6	6.4	1685
КМСЕ0.3	8.4	6.2	6.2	1756
КМСЕ1	10.5	6.2	8.6	1944
КМСЕ2	9.4	7.3	6.0	1807
КМСQE0.3	11.2	8.9	9.0	1521
КМСQE1	9.6	7.8	8.7	1505
КМСQE2	8.6	6.6	6.5	1903

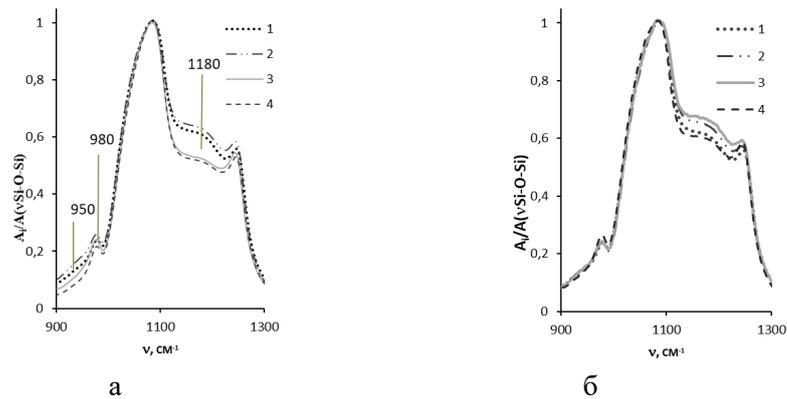


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения кремнезёмов: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Интервал волновых чисел 900-1300 cm^{-1} .

Fig. 3. IR spectra of the diffuse reflection of silicas: а) 1 – KMC; 2 – KMCE0.3; 3 – KMCE1; 4 – KMCE2; б) 1 – KMC; 2 – KMCQE0.3; 3 – KMCQE1; 4 – KMCQE2. Range of wave numbers 900-1300 cm^{-1} .

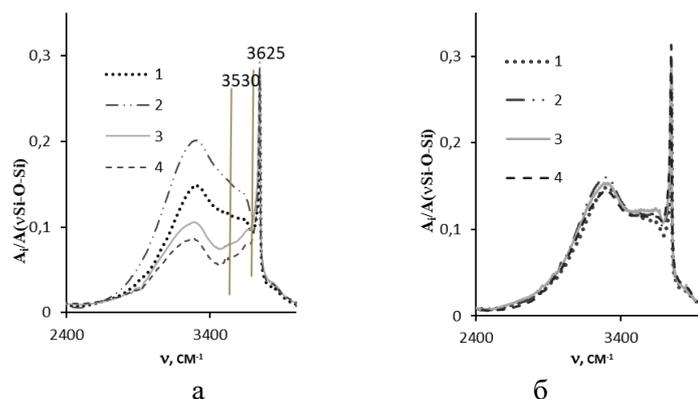


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения кремнезёмов: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Интервал волновых чисел 2400-4000 cm^{-1} .

Fig. 4. IR spectra of the diffuse reflection of silicas: а) 1 – KMC; 2 – KMCE0.3; 3 – KMCE1; 4 – KMCE2; б) 1 – KMC; 2 – KMCQE0.3; 3 – KMCQE1; 4 – KMCQE2. Range of wave numbers 2400-4000 cm^{-1} .

добавленного этанола (рис. 2). Полученные материалы обладают удельной площадью поверхности, превышающей 1500 $\text{m}^2/\text{г}$ (таблица 3). Зависимость удельной площади поверхности кремнезёмов от содержания этанола в реакционной смеси, носит экстремальный характер (табл. 3). Причем для серий КМСЕ и КМСQE влияние противоположно. При увеличении соотношения $\text{SiO}_2:\text{EtOH}$ до 1:1, происходит возрастание, а при соотношении 1:2 снижение $S_{\text{уд}}$ для материалов, полученных без добавок флавоноида. Величины

удельной площади поверхности сорбентов, синтезированных в присутствии кверцетина, при содержаниях этанола 0.3 и 1.0 близки между собой, $S_{\text{уд}}$ КМСQE2 превышает два других на 400 $\text{m}^2/\text{г}$.

Как показано авторами [22,23], этанол в малых концентрациях выступает в роли со-ПАВ, превышение некоторой концентрации приводит к преобладанию свойств сорастворителя. Иными словами, изменяется преимущественная локализация этанола относительно мицелл: при малых концентрациях молекулы этанола участвуют в образовании мицелл, а при

высоких – находятся в сольватной оболочке. Отмеченные явления приводят к немонотонной зависимости величины удельной площади поверхности от состава растворителя.

Один из подходов, позволяющих увеличить эффективность сорбционного извлечения веществ – синтез сорбентов в присутствии потенциальных сорбатов. Были синтезированы упорядоченные кремнеземы в присутствии кварцетина в водно-этанольной среде. Можно отметить, что такие кремнеземы обладают меньшими величинами удельной площади поверхности по сравнению с соответствующими образцами, полученными без добавок флавоноида (таблица 3).

ИК-спектроскопия. Метод ИК-спектроскопии широко используется для изучения гидратации сорбентов, понимания природы взаимодействий между функциональными группами. На ИК-спектрах материалов, полученных в присутствии ЦТАБ (рис. 3), присутствует интенсивная полоса при 1070 см^{-1} и менее интенсивная при 1240 см^{-1} , соответствующие асимметричным валентным колебаниям Si-O-Si [24]. Как было отмечено в работе [17], наличие матрицы с высокой упорядоченностью подтверждается положением максимума при $1070\text{-}1080\text{ см}^{-1}$, который соответствует валентным колебаниям связей Si-O-Si в структуре кремнезема с тонкими стенками гексагональных пор. Отмеченный факт сопровождается снижением гидратации материала в присутствии этанольных растворов флавоноида для образцов КМСЕ1 и КМСЕ2. На рис. 4 видно уменьшение интенсивности поглощения инфракрасного излучения при волновых числах 3625 см^{-1} , $3100\text{-}3500\text{ см}^{-1}$. Аналогичные закономерности отмечены и для полос поглощения при 980 см^{-1} (деформационные колебания ОН-групп, рис. 3). Полоса с указанным волновым числом более размыта и сопровождается большей оптической плотностью при уменьшении волнового числа до 950 см^{-1} . Можно полагать, что в

условиях синтеза кремнезема с большим содержанием этанола уменьшается доля изолированных пар соседних (вицинальных) ОН-групп, связанных водородными связями, и снижается количество адсорбированных на них молекул растворителя. Выявленные закономерности позволяют интерпретировать также и изменение полосы с максимумом относительной оптической плотности при 1180 см^{-1} (валентные колебания Si-O-Si). Характер изменения интенсивности ИК-излучения в указанном диапазоне аналогичен закономерности изменения интенсивности полосы при $3620\text{-}3650\text{ см}^{-1}$, которые интерпретируют [25] как присутствие вицинальных силанольных групп на поверхности кремнезема.

Представляет интерес анализ зависимости гидратации ($\nu=3100\text{-}3500\text{ см}^{-1}$) и удельной плотности поверхностных силанольных групп ($\nu=3746\text{ см}^{-1}$) при варьировании количества этанола в реакционной смеси. Анализ ИК-спектров сорбентов, полученных без добавок кварцетина (рис. 4а, 5а), позволяет отметить немонотонные изменения гидратации и удельной плотности поверхностных силанольных групп при варьировании состава растворителя. Объяснение такой зависимости уже приводилось в разделе при анализе экспериментальных данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Как видно из рис. 4а, увеличение доли этанола приводит к некоторому смещению пика свободных силанольных групп от 3745 до 3740 см^{-1} с некоторым уширением. В то же время присутствие неводного растворителя не позволяет выявить строгую закономерность изменения количества свободных силанольных групп SiOH.

Существенно меняется структура кремнезема в присутствии этанольных растворов кварцетина. Влияние добавок на морфологию наночастиц, (формирование сферических частиц) их размер было ранее отмечено в работе [26]. Было также

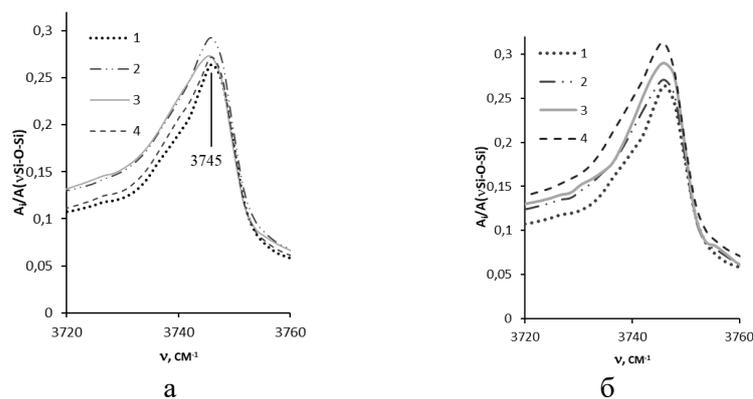


Рис 5. ИК-спектры диффузного отражения кремнезёмов: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Интервал волновых чисел 3720-3760 cm^{-1} .

Fig. 5. IR spectra of the diffuse reflection of silicas: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Range of wave numbers 3720-3760 cm^{-1} .

указано, что температура формирования золя может повлиять на размер гранул кремнезема и их увеличение до нескольких сотен нм. Флавоноид наряду с влиянием на структуру мицелл также может оказывать стабилизирующее влияние на наночастицы упорядоченного материала в процессе его формирования в условиях золь-гель синтеза. Это подтверждает характер изменения ИК-спектров (рис. 5), поскольку практически не меняется вид спектра в области 950-980 и 3300-3650 cm^{-1} .

Наиболее интересна закономерность изменения количества свободных силанольных групп (полоса валентных колебаний SiOH при 3740-3745 cm^{-1}). Как видно из рис. 5б, максимальная интенсивность полосы 3745 cm^{-1} характерна для образца КМСQE2 с наибольшим из рассмотренных содержаний этанола в реакционной смеси. Можно полагать, что кверцетин оказывает структурирующее влияние на кремнезем, однако все еще остается неясным, обусловлено ли это влиянием на мицеллообразование ПАВ или на рост наночастиц кремнезема, и требует дальнейшего изучения.

Равновесие сорбции флавоноидов. Известно [5], что наноструктурированные

кремнезёмы проявляют высокую сорбционную способность по отношению к полифенольным веществам. Тем не менее, до настоящего времени не определено влияние структуры и природы сорбционных центров на сорбционные свойства кремнезёмов. В этой связи в настоящей работе было важно изучить характер влияния структуры сорбента с учетом условий его синтеза на сорбционные свойства.

Как видно из таблиц 2-3, величины равновесной сорбционной емкости кремнезёмов, полученных в присутствии разных темплатов, различаются почти на порядок. Сорбционные свойства кремнезёмов, синтезированных в присутствии бромиды цетилтриметиламмония, изучали при сорбции нескольких флавоноидов (кверцетин, (+)-катехин и нарингин) из индивидуальных ацетонитрильных растворов. Величина сорбционной способности для полифенольных веществ пропорциональна величине удельной площади поверхности кремнезёмов S (табл. 3) для серии, синтезированной в водно-этанольной среде в присутствии ЦТАБ. Более высокие величины удельной площади поверхности сорбентов КМС обуславливают рост сорбции полифенольных веществ.

Сорбционные свойства синтезированных кремнезёмов согласуются с величинами удельной площади поверхности неоднозначно. Сорбенты, полученные без добавок флавоноида, дают сорбционную ёмкость, изменяющуюся в соответствии с площадью поверхности. В случае материалов, синтезированных в присутствии кверцетина, такая зависимость не прослеживается. Напротив, сорбционная ёмкость образца с максимальной величиной $S_{уд}$ минимальна. Добавки кверцетина в реакционную среду на стадии формирования золя приводят к росту сорбции всех трёх флавоноидов. С учётом свойств растворителя, в котором происходил синтез кремнезёмов, можно полагать, что уменьшение доли этанола способствует переходу флавоноида в мезофазы мицелл, в результате чего на стенках пор кремнезёмов формируются отпечатки потенциального сорбата.

Для всех рассматриваемых кремнезёмов их средство выше к кверцетину по сравнению с катехином и нарингином, что может быть связано с различиями в полярности и размерах молекул флавоноидов.

Анализ ИК-спектров (рис. 3-4) показывает, что меньшая гидратация сорбционных центров способствует увеличению сорбции флавоноидов. Метод ИК-спектроскопии не позволяет с достаточной точностью определить концентрацию поверхностных силанольных групп. Однако по интенсивностям полос, соответствующим колебаниям свободных силанольных групп, можно отметить, что сорбция флавоноидов тем выше, чем ниже интенсивность на спектрах соответствующих сорбентов. В ряду сорбентов, полученных с добавками

флавоноида, с ростом удельной площади поверхности наблюдается снижение сорбции.

Заключение

Варьирование природы шаблона (ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ) при синтезе кремнезёмов способствует превалированию различных факторов, влияющих на сорбционную способность. Синтез упорядоченных материалов с использованием неионогенного ПАВ не приводит к изменению сорбционной ёмкости при варьировании температуры формирования золя и источника оксида кремния. В этом случае отсутствуют изменения сорбционной ёмкости при изменении удельной площади поверхности кремнезёма. Методом ИК-спектроскопии установлено, что на сорбционную ёмкость в большей степени влияют природа сорбционных центров и их гидратация. Синтез кремнезёмов с использованием ионогенного ЦТАБ позволяет увеличить сорбционную способность наноструктурированных кремнезёмов. Сорбционная ёмкость кремнезёмов, синтезированных в присутствии ионогенного темплата, возрастает с увеличением удельной площади поверхности и согласуется с изменением количества силанольных групп на поверхности наноструктурированного кремнезёма.

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.

463087.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463077>

2. Ren X., Balavandy S.K., Li F., Breadmore M.C. et al. Miniaturized 3D printed solid-phase extraction cartridges with integrated porous frits. *Anal. Chim. Acta.* 2022; 1208:

Список литературы/References

1. Liu J., Wang J., Guo Y., Yang X. et al. Effective solid-phase extraction of chlorophenols with covalent organic framework material as adsorbent. *J. Chromatogr. A.* 2022; 1673: 463077-



339790-339800.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339790>

3. Albayati T.M., Jassam A.A.A. Synthesis and characterization of mesoporous materials as a carrier and release of prednisolone in drug delivery system. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019; 53: 101176-101181. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101176>

4. Wang X., Li J., X. Yang, X.-M. Gao et al. A rapid and efficient extraction method based on industrial MCM-41-miniaturized matrix solid-phase dispersion extraction with response surface methodology for simultaneous quantification of six flavonoids in *Pollen typhae* by ultrahigh-performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* 2019; 42(14): 2426-2434. <https://doi.org/10.1002/JSSC.201900227>

5. Brezoiu A.M., Prundeanu M., Berger D., Deaconu M. et al. Properties of *salvia officinalis* l. and *thymus serpyllum* l. extracts free and embedded into mesopores of silica and titania nanomaterials. *Nanomaterials.* 2020; 10(5): 2426-2434. <https://doi.org/10.3390/nano10050820>

6. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992; 114: 10834-10843. <https://doi.org/10.1021/JA00053A020>

7. Zhao D., Feng G., Huo Q., Melosh N. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science.* 1998; 279: 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>

8. Letaief N.A., Lucas-Girot A., Oudadesse H, Meleard P. et al. Effect of aging temperature on the structure, pore morphology and bioactivity of new sol-gel synthesized bioglass. *J. Non. Cryst. Solids.* 2014; 402: 194-199. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.005>

9. Wang H., Rong X., Han L., Tang M. et al. Controlled synthesis of hexagonal mesostructure silica and macroporous ordered siliceous foams for VOCs adsorption. *Royal Society of Chemistry.* 2015; 5(8): 5695-5703. <https://doi.org/10.1039/C4RA12553C>

10. Mohamed Isa E.D., Mahmud I.S., Ahmad H., Rahman M.B.A. Dependence of mesoporous silica properties on its template. *Ceram. Int.* 2019; 45(9): 12149-12153. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.118>

11. Nassi M., Sarti E., Pasti L., Martucci A. et al. Removal of perfluorooctanoic acid from water by adsorption on high surface area mesoporous materials. *J. Porous Mater.* 2014; 21(4): 423-432. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9788-5>

12. Pirez C. Morin, J.C., Manayil J.C., Lee A.F. et al. Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018; 271: 196-202. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.043>

13. Ide M., El-Roz M., De Canck E., Vicente A. et al. Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: Total versus accessible silanols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013; 15(2): 642-650. <https://doi.org/10.1039/c2cp42811c>

14. Cao W., Ye L.H., Cao J., Xu J.J. et al. Quantitative analysis of flavanones from citrus fruits by using mesoporous molecular sieve-based miniaturized solid phase extraction coupled to ultrahigh-performance liquid chromatography and quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2015; 1406: 68-77. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.035>

15. Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W. To probe the unique adsorption characteristics of M41S materials, adsorbates. *Adsorption.* 1994; 1: 77-81.

16. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *J. Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10): 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

17. Khludneva A.S., Karpov S.I. Structure and sorption properties of mesoporous silica synthesised using a varying temperature and silicon source. *Sorbtionnyye i khromatograficheskiye protsessy.* 2021; 21(5): 669-680. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3773>



18. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chemie*. 2006; 45(20): 3216-3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>
19. Rehman A., Usman M, Bokhari T.H., Rahman H.M.A.U. et al. Effects of nonionic surfactant (TX-100) on solubilizing power of cationic surfactants (CTAB and CPC) for Direct Red 13. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2020; 586: 124241-124250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124241>
20. Harichandran G., Divya P., Radha S., Yesuraj J. Facile and controllable CTAB-assisted sonochemical synthesis of one-dimensional MnWO₄ nanorods for supercapacitor application. *J. Mol. Struct.* 2020; 1199: 126931-126940. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126931>
21. Wang W., Wu C., Sun R., Li D. et al. Simple and controllable preparation of SBA-15 microspheres by poly(vinyl alcohol)-assisted P123 templating system. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020; 302: 120211-120220. <https://doi.org/10.1016/J.MI-CROMESO.2020.110211>
22. Liu S., Cool P., Collart O., Voort P.V.D. et al. The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent. *J. Phys. Chem. B.* 2003; 107(38): 10405-10411. <https://doi.org/10.1021/jp034410w>
23. Costa F.O., Misael C.G.A., Silva A.M., Sousa B.V. Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using ethanol as co-solvent. *Adsorption*. 2015; 21(8): 671-676. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9717-1>
24. Almeida R.M., Marques A.C. Characterization of Sol-Gel Materials by Infrared Spectroscopy. In: Klein L., Aparicio M., Jiti-anu A. (eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham, 2018: 1122-1134.
25. Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., Nesterenko P.N. et al. *Khimiya privitykh poverhnostnykh soedinenij*. M. FIZMATLIT. 2002. 592 p. (In Russ.)
26. Roik N.V., Belyakova, L.A., Dziačko M.O., Oranska O.I. et al. Influence of azo dye additives on structural ordering of mesoporous silicas. *Appl. Nanosci. Springer International Publishing*, 2020; 10(8): 2547-2556. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01013-5>

Информация об авторах / Information about the authors

А.С. Хлуднева – студент, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

С.И. Карпов – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

A.S. Khudneva – student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: a-kh-01@yandex.ru

S.I. Karpov – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: karsiv@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14.06.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 01.08.2022.

The article was submitted 14.06.2022; approved after reviewing 18.07.2022; accepted for publication 01.08.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.72

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10597

Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics

Esmira Jalil Eyyubova^{1✉}, Khalil Jamal Nagiyev¹, Famil Musa Chiragov¹

¹Baku State University, Baku, Azerbaijan, esmira024@yahoo.com[✉]

Abstract. This work is dedicated to the adsorption of ferric (III) ions by maleic anhydride styrene copolymer (MASC) modified with 2-amino-4,6-disulphoacid. The influence of pH, time required for reaching of maximum adsorption capacity, ionic strength, and primary concentration of ferric (III) ions were studied during investigations. Results have shown that the maximum adsorption capacity of the sorbent with respect to ferric ions is 373.31 mg/g at pH=5. Equilibrium concentrations of ferric (III) ions in solution was set by using 2,2'-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diilbis(diazen-2,1-diyl)bis(benzene-1,3,5-triol) C₁₈H₁₈O₆N₄ (R) as reagent. Absorbances of solutions were measured on KFK-2 with l=1 cm at λ_{max}=490 nm. Beer's law was obeyed in the range 0.056-0.12 mcg/g. Various adsorption isotherm and kinetic models have been studied. It was found that Langmuir model best explains the current adsorption process and pseudo-second order kinetic model best fits with results. The structure of adsorbent was studied by IR spectroscopy on Varian 3600 Fourier spectrometer in the region from 400 to 4000 cm⁻¹. Results of investigation were compared the literature data.

Keywords: adsorption, Fe (III), maleic anhydride styrene copolymer, 2-amino-4,6-disulphoacid, preconcentration.

For citation: Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(4): 433-441. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10597>

Original article

Исследование адсорбции Fe (III) на модифицированном адсорбенте: изотермы и кинетика адсорбции

Эсмира Джалил Эюбова^{1✉}, Халил Джамал Нагиев¹, Фамиль Муса Чырагов¹

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, esmira024@yahoo.com[✉]

Аннотация. Работа посвящена адсорбции ионов трехвалентного железа (III) сополимером малеинового ангидрида и стирола (MASC), модифицированным 2-амино-4,6-дисульфокислотой. В ходе исследований изучали влияние pH, времени достижения максимальной адсорбционной способности, ионной силы и исходной концентрации ионов трехвалентного железа (III). Результаты показали, что максимальная адсорбционная емкость сорбента по ионам трехвалентного железа составляет 373.31 мг/г при pH=5. Равновесные концентрации ионов трехвалентного железа (III) в растворе устанавливали с помощью 2,2'-(1,1'-бифенил)-4,4'-диилбис(диазен-2,1-диил)бис(бензол-1,3,5-триол) C₁₈H₁₈O₆N₄ (R) в качестве реагента. Оптическую плотность растворов измеряли на КФК-2 с l=1 см при λ_{max}=490 нм. Закон Бера выполнялся в диапазоне 0.056-0.12 мкг/г. Были изучены различные изотермы адсорбции и кинетические модели. Было установлено, что модель Ленгмюра лучше всего объясняет текущий процесс адсорбции и псевдо-кинетическая модель второго порядка лучше всего соответствует полученным результатам. Структуру адсорбента исследовали методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре

Varian 3600 в области от 400 до 4000 см⁻¹. Результаты исследования сравнивали с литературными данными.

Ключевые слова: адсорбция, Fe (III), сополимер малеинового ангидрида и стирола, 2-амино-4,6-дисульфокислота, концентрирование.

Для цитирования: Еуубова Е.Ж., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 433-441. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10597>

Introduction

Iron is one of the main contaminants, especially in cities where iron and steel are manufactured. It's found in chemical wastewater, metallurgical, machine-building, metalworking, petrochemical, textile, chemical-pharmaceutical and other industries. Water with iron concentration of more than 1 mg/dm³ becomes brown. Toxicity of iron leads to various health problems as well. In connection with the growth of industrial production, there is an increase in the consumption of natural water and, as a result, an increase in generated wastewater. Insufficiently treated wastewater is the main source of pollution and clogging of natural reservoirs, lead to significant physicochemical changes in the properties and composition of water, making it unsuitable for household and household use. The most common toxic impurities of wastewater are heavy metals. Sources of these impurities are waters of textile, leather, electroplating, chemical, and machine-building enterprises, as well as ore and mine enterprises production [4,5]. The removal of heavy metal ions from different objects is an important task nowadays [10-12,13-15].

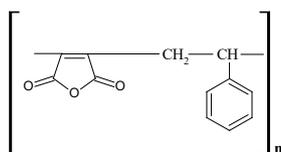
The goal of the present work is studying the adsorption of Fe (III) ions from its aque-

ous solutions by a polymeric chelate-forming adsorbent based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and 2-amino-4,6-disulphoacid [2,6-8]. Different adsorption characteristics, i.e., the influence of pH, time, ionic strength, initial concentration of the metal ions, were studied during this work. During investigations the desorption process was also studied and the optimum eluent was established. Several adsorption isotherm and kinetic models were also investigated [9].

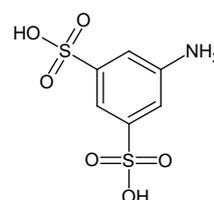
Experimental part

Preparation of solutions. A 5·10⁻³ mol/dm³ concentrated solution of Fe (III) ions was prepared by using a 10⁻¹ M FeCl₃ solution, obtained by dissolving reduced iron in HCl and HNO₃, was used for analysis. The equilibrium concentrations of Fe (III) ions in the solution were determined by using 2,2'-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diilbis(diazene-2,1-diyl)bis(benzene-1,3,5-triol) C₁₈H₁₈O₆N₄ (R) [3]. Absorbances of the solutions were measured on KFK-2 and the optimal pH=5 and λ=490 nm were established.

Based on 0.1 N solutions of CH₃COOH and NH₄OH buffer solutions from 1-5 were prepared. 2 mol/dm³ KCl solution was used for studying of ionic strength effect. For desorption studies 2 mol/dm³ KOH solution was used. Adsorbent synthesis was carried



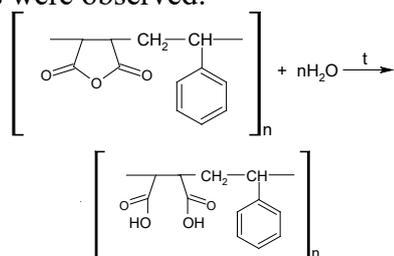
Scheme 1. Molecular structure of a copolymer of styrene with maleic anhydride
Схема 1. Молекулярная структура сополимера стирола с малеиновым ангидридом



Scheme 2. Molecular structure of 2-amino-4,6-disulphoacid
Схема 2. Молекулярная структура 2-амино-4,6-дисульфокислота

out on the basis of styrene maleic anhydride copolymer and 2-amino-4,6-disulphoacid.

Adsorbent synthesis. The adsorbent was synthesized by a known technique [1]. As the polymer matrix for the synthesis of the adsorbent, styrene maleic anhydride copolymer and 2-amino-4,6-disulphoacid were used. For that purpose, 3 g of copolymer was added to the round bottom flask. Subsequently, the appropriate amount of 2-amino-4,6-disulphoacid was weighed, dissolved in water and added to the original contents of the flask. The synthesis was carried out in the presence of formalin, as a cross-linking agent. The reaction was carried out at a temperature of 60-70°C, for 30-40 minutes. During the reaction, the following transformations were observed:



Reaction is carried out in an aqueous medium. As a result the anhydride groups of the polymer undergo hydrolysis.

Due to the mutual influence of formaldehyde and amine, an unstable carbonylamine is formed. Carbonylamine interacts with the carboxyl groups of the macromolecule and thus the amine is introduced into the macromolecule.

After resulting adsorbent is passed through a filter paper, washed, dried, ground, and used for further research.

Preconcentration. All studies were carried out at room temperature. For each experiment, 2 cm³ of a solution of metal ions with a known concentration (5·10⁻³ mol/dm³) was added to 50 cm³ conical flasks. 30 mg of adsorbent and corresponding pH were added to each of them. An Ionomer-I30 pH meter was used in order to control the pH of the solutions. The ready solutions were kept for 24 hours. Then the contents of the flasks were passed through a filter paper so that the liquid phase was separated from the solid phase.

Afterwards, 1 ml samples were taken from each flask, diluted with a buffer solution pH 5, and final concentrations of Fe (III) ions were measured with the reagent (R) on the photoelectrocolorimeter KFK-2 at λ=490 nm.

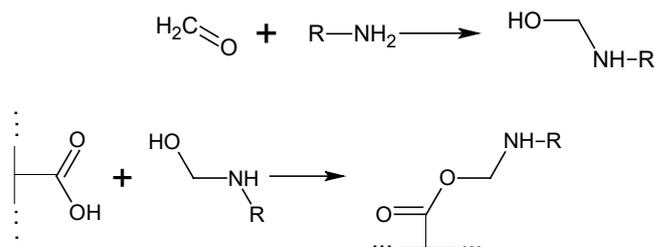
The degree of metal ion extraction was calculated by the following formulas:

$$R, \% = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot 100, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (2)$$

where C₀ is the initial concentration of the metal ion (mol/dm³), C_e is the equilibrium concentration of the metal ion (mol/dm³), V is the volume of the solution (dm³), and m is the adsorbent mass (mg).

The desorption process. For desorption studies different inorganic acids of the same concentration were used, mainly: 0.5 mol/dm³ solutions of HNO₃, HCl, H₂SO₄, and CH₃COOH acids. Experiment was carried out in the following way: 30 mg of adsorbent were weighed into 4 flasks, 2 cm³ of a 5·10⁻³ mol/dm³ Fe (III) solution and 18 cm³ of pH 5.0 were added and left for 24 hours.



Scheme 3. The mechanism of the adsorption process
 Схема 3. Механизм процесса адсорбции

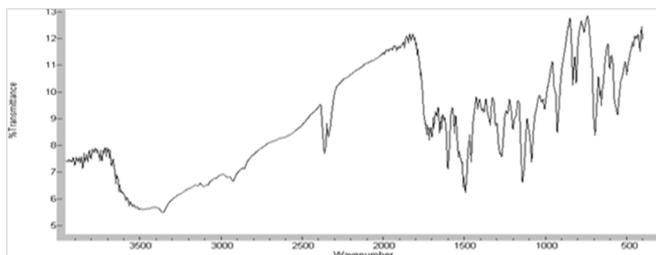


Fig. 1. IR spectra of the adsorbent
Рис. 1. ИК спектры адсорбента

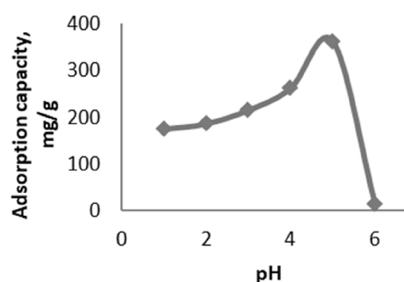


Fig. 2. Effect of pH on the adsorption capacity: $m_{\text{sorb}}=30 \text{ mg}$, $V_{\text{gen}}=20 \text{ cm}^3$, $C_{\text{Me}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
Рис. 2. Влияние pH на адсорбционную емкость

Thereafter, the solid part of the solution was separated from the liquid by filtration. To the filtered part 20 cm^3 of 0.5 mol/dm^3 solutions of HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , and CH_3COOH acids was added.

Tightly closed and left for 24 hours. At the end of the day, the liquid portion of the solution was again separated from the solid. 1 cm^3 was then taken from the homogeneous solution, $1\text{-}2 \text{ cm}^3$ of a 2 mol/dm^3 solution of KOH was added, diluted with a buffer solution of pH 5.0, and final concentrations of Fe (III) ions were determined with reagent R on KFK-2 [5].

Equipment. Photoelectrocalorimeter KFK-2 in a cuvette with a layer thickness $l=1 \text{ cm}$ was used for absorption studies. pH values were measured on the pH meter Ionomer I-130. The IR spectrum of the adsorbent was taken on a Varian 3600 Fourier spectrometer in the region from 400 to 4000 cm^{-1} .

Results and discussions

Adsorbent structure. Results of IR spectroscopy are given in Figure 1.

In the IR spectrum of the sorbent $3668\text{-}3111 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to valence oscillations of the $-\text{OH}$ group in the carboxyl group, as well as valence oscillations of the $-\text{NH}$ group (3361 cm^{-1}), $1733\text{-}1745 \text{ cm}^{-1}$ (valence oscillations of the $-\text{C}=\text{O}$ group in the carboxyl group carboxyl group) are observed.

Absorption bands are observed at frequencies of $1585\text{-}1565 \text{ cm}^{-1}$ (valence oscillations of C-N and deformation vibrations of N-H), $1605\text{-}1457 \text{ cm}^{-1}$ (valence oscillations in the benzene ring), $730\text{-}695 \text{ cm}^{-1}$ (deformation vibrations in the benzene ring).

Effect of pH on the degree of extraction of Fe (III). pH effect is one the essential factors during adsorption. To study this effect to 30 mg of adsorbent 2 cm^3 of a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ metal ion solution and 18 cm^3 of an appropriate pH of 1 to 5 were added. The contents of the flask were kept for 24 hours.

After a day, the solid part of the solution was separated from the liquid and the absorbances of solutions were measured on a KFK-2 photoelectrocalorimeter at pH 5.0 and $\lambda_{\text{max}} 490 \text{ nm}$. The results have shown that the greatest metal recovery is observed at a pH 5.0. Further adsorption experiments were carried out at pH 5.0. The resulting data is illustrated in Figure 2.

The effect of contact time. The effect of time required for reaching of maximum adsorption capacity is shown in Figure 3. For that purpose, the time was varied in the range from 0 to 240 minutes. The equilibrium concentrations of metal ions in the sample were determined at the appropriate time intervals at KFK-2 and $\lambda=490 \text{ nm}$.

As can be seen from Figure 3, the degree of adsorption changes slightly. This shows the quick reaching of complete adsorption equilibrium.

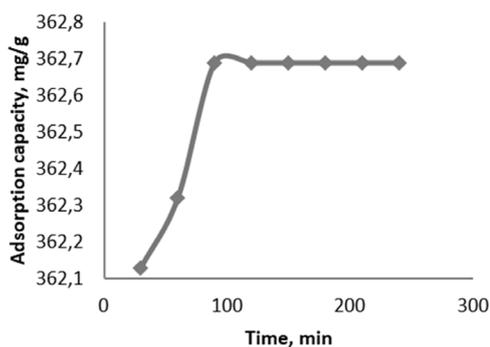


Fig. 3. Effect of time on the adsorption capacity: $m_{\text{sorb}}=30$ mg, $V_{\text{gen}}=20$ cm³, $C_{\text{Me}}=5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³

Рис. 3. Влияние времени на адсорбционную способность

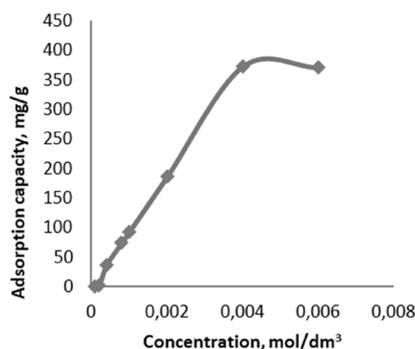


Fig. 4. Effect of initial metal ion concentration on the adsorption capacity: $m_{\text{sorb}}=30$ mg, $V_{\text{gen}}=20$ cm³, $C_{\text{Me}}=5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³

Рис. 4. Влияние начальной концентрации ионов металла на адсорбционную емкость

Effect of ionic strength. In this study, the effect of ionic strength on the degree adsorption capacity was investigated. To achieve this, a 2 mol/dm³ KCl solution was used.

It was found that in the range of $\mu=0.2-1.4$ mol/dm³, the presence of K⁺ and Cl⁻ ions have a small effect on the extraction of metal ions and practically does not affect the adsorption capacity of the adsorbent.

Effect of the initial concentration of Fe (III) ions. To study the influence of primary metal ion concentration on adsorption capacity it was varied from $0.1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ to $6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. The corresponding volumes of the metal ion solution and pH 5.0 were added to 30 mg of adsorbent. Absorbances of the homogeneous solutions were measured on KFK-2 at pH 5.0 and $\lambda_{\text{max}}=490$ nm. The degree of extraction was calculated according to formula (1). The results are graphically depicted in Figure 4 and Table 1.

It was found that the greatest adsorption capacity is observed at a concentration of $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ and is equal to 373.31 mg/g.

The desorption process. Desorption studies were carried out by using different inorganic acids with the same concentration, in particular 0.5 mol/dm³ solutions of HNO₃, HCl, H₂SO₄, and CH₃COOH acids. The maximum desorption ability over Fe (III) ions was shown by a 0.5 mol/dm³ solution of HNO₃.

Langmuir isotherm. Equation below is used in order to describe Langmuir isotherm model [Langmuir, 1918]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (3)$$

where C_e (mmol/dm³) is the concentration of adsorbate in the aqueous phase at equilibrium, q_e (mmol·g⁻¹) is the equilibrium adsorption capacity, q_m is equal to q_e for the complete monolayer, and K_L (dm³/mmol) is the Langmuir isotherm constant.

Curve of dependence of $1/q_e$ on $1/C_e$ is given in Figure 5. The values of the q_{max} and K_L were calculated from the slope and the intercept of the plot, correspondingly.

Table 1. Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Raduskevich isotherm parameters

Таблица 1. Параметры изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича

Langmuir				Freudlich			Dubinin- Raduskevich			
q_{max} , mg·g ⁻¹	K_L , dm ³ · mg ⁻¹	R_L	R^2	K_F , mg· g ⁻¹	1/n	R^2	q_s , mg· g ⁻¹	E, kJ· mol ⁻¹	k_{D-R} , mol ² · kJ ⁻²	R^2
7.608	4.28	0.988	0.992	14.18	1.658	0.958	291.2	2.8	$6 \cdot 10^{-8}$	0.933

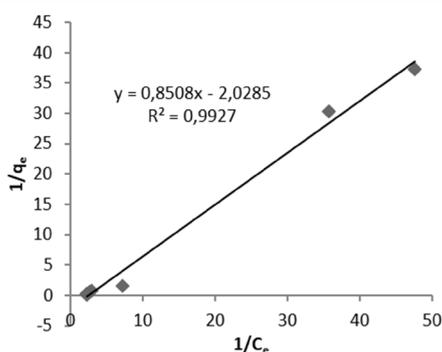


Fig.5. Langmuir isotherm model
 Рис.5. Модель изотермы Ленгмюра

Equilibrium parameter (R_L) is an important Langmuir isotherm model factor and can be calculated using the following formula:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}, \quad (4)$$

where b is the Langmuir constant ($\text{dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$), C_0 is the initial concentration of adsorbate (mmol/dm^3). The value R_L indicates the isotherm type. A value between 0 and 1 shows favorable adsorption process.

Results show that R_L lies between 0 and 1 and is equal to 0.988, which shows that adsorption is favorable under the current conditions by Langmuir model. Also, the value of the coefficient of regression $R^2=0.992$ shows that isotherm model fits good with experimental adsorption data.

Freundlich isotherm. Equation below can be used to describe the Freundlich model [Freundlich, 1906]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (5)$$

where C_e (mmol/dm^3) is adsorbate concentration at equilibrium, q_e ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) is the equilibrium adsorption capacity, K_F is the Freundlich constant and $1/n$ the heterogeneity factor.

The curve of dependence of $\ln q_e$ on $\ln C_e$ is shown in Figure 6. The values of K_F and $1/n$ were calculated from the slope and intercept of the plot, accordingly.

K_F value characterizes adsorption capacity (mg/g), n -adsorption intensity. The value of $1/n$ is a function of adsorption strength. If the value of $1/n$ is lower than 1 it means a

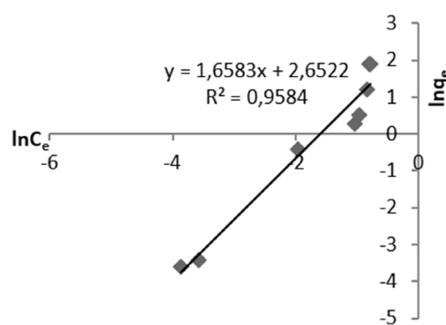


Fig. 6. Freundlich isotherm model
 Рис. 6. Модель изотермы Фрейндлиха

normal adsorption, if $1/n > 1$ it shows cooperative adsorption. In our case $1/n=1.658$, which indicates a cooperative adsorption process.

Dubinin-Raduskhevich isotherm. Adsorbent porosity can be described by Dubinin-Radushkevich (D-R) model. Following equation lies on the basis of this model [Dubinin, 1947]:

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{D-R} \varepsilon^2, \quad (6)$$

where q_s is the theoretical saturation capacity ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), k_{D-R} is the D-R isotherm constant related to the free energy of adsorption, and ε is Polanyi potential that is related to the equilibrium concentration as follows:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right), \quad (7)$$

where R ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) is the gas constant and T (300 K) is the absolute temperature.

Adsorption energy is found using the equation below:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{D-R}}}, \quad (8)$$

Plot of $\ln q_e$ versus ε^2 is given in Figure 7. The values of q_s and k_{D-R} are calculated from the intercept and slope.

The value of R^2 is equal to 0.933. E is equal to 3.8 kJ mol^{-1} . If E lies between 8 and 16 kJ mol^{-1} then it shows chemisorptions process, while the value of E lower than 8 kJ mol^{-1} means physical adsorption process. So, in our case, the value of E equal to 2.8 kJ mol^{-1} means that physical adsorption process is observed between S and Fe (III).

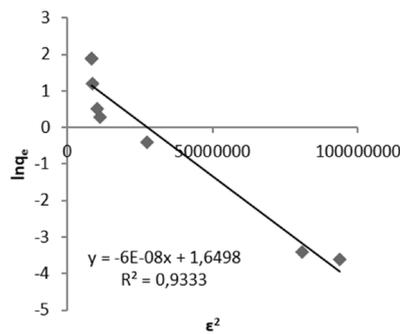


Fig. 7. Dubinin- Raduskhevich isotherm model
 Рис. 7. Модель изотермы Дубинина-Радушкевича

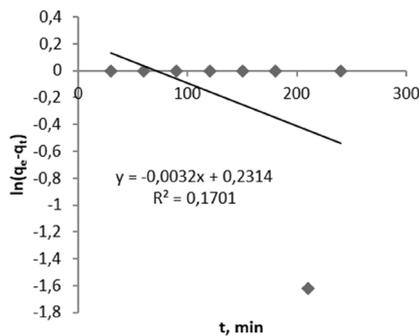


Fig. 8. Pseudo-first-order kinetic model
 Рис. 8. Кинетическая модель псевдо-первого порядка

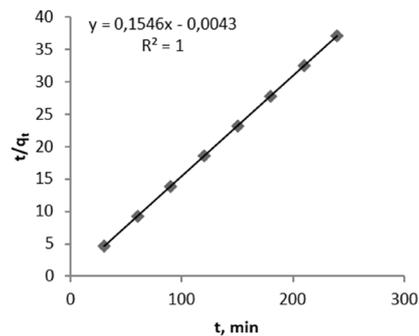


Fig. 9. Pseudo-second-order kinetic model
 Рис. 9. Кинетическая модель псевдо-второго порядка

Pseudo-first-order model. The equation below is used in order to describe adsorption process by pseudo-first-order kinetic model:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (9)$$

where q_e and q_t are adsorption capacities at equilibrium and time t (min), respectively ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) and k_1 is the rate constant of pseudo-first-order adsorption (min^{-1}). The plot of dependence of $\ln(q_e - q_t)$ versus t is shown in Figure 8.

Values of k_1 and q_e were calculated from slope and intercept of the plot of $\ln(q_e - q_t)$ versus t . The large difference between the experiment q_e value $q_{e(\text{exp})}$ and the calculated q_e value $q_{e(\text{cal})}$ shows that pseudo-first order kinetic model was poor fit for the adsorption process of adsorbent S for Fe(III).

Pseudo-second-order model. The pseudo-second-order model can also be used to describe the adsorption process. It is based on the equation below:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (10)$$

where k_2 is the rate constant of pseudo-second-order adsorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) and $k_2 q_e^2$ is the initial adsorption rate ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). The plot of dependence of $\frac{t}{q_t}$ versus t is shown in Figure 9.

Values of k_2 and q_e were evaluated from the intercept and slope of the plot of $\frac{t}{q_t}$ versus t . Results show that values of $q_{e(\text{exp})}$ and $q_{e(\text{cal})}$ are close to each other, so that adsorption process of synthesized adsorbent S for Fe(III) can be well described by the pseudo-

Table 2. Adsorption kinetic parameters
 Таблица 2. Кинетические параметры адсорбции

Pseudo-first-order				Pseudo-second-order		
q_e , (exp), $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1 , min^{-1}	q_e (cal), $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	k_2 , $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	q_e (cal), $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
373.33	-0.003	70	0.170	5.93	363.44	1

second order kinetic model. Results of kinetic studies are shown in Table 2.

Conclusion

The results of the investigations are quite high, in particular, when studying the effect of the initial concentration of metal ions on the adsorption capacity of the adsorbent, the maximum adsorption capacity of the adsorbent is 373.33 mg/g. The aforementioned allows us to assume the possibility of using the

synthesized adsorbent, based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and 2-amino-4,6-disulphoacid, for extracting Fe (III) ions from various natural and industrial objects.

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.

Dispersion Science and Technology. 2014; 35(12): 1691-1698.

9. Oztaş N.A., Karabakan A., Topal Ö. Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008; 111(1): 200-205.

10. Purnaratne A.R.F.I. Comparative Adsorption of Fe(II) and Cd(II) Ions on Glutaraldehyde Crosslinked Chitosancoated Cristobalite. *Oriental Journal of Chemistry*. 2015; 31: 2071-2076.

11. Rongdong D., Yuan H., Jiangang K., Zuo W. Adsorption of Fe(III) on smithsonite surfaces and implications for flotation. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017; 8(12): 542-555.

12. Sukpreabprom H., Arquero O., Naksata W., Sooksamiti P., Janhom S. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cd(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions onto Bottom Ash. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2014; 5(2): 165-170.

13. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe(III) ions by masc-2-amino-4-nitrophenol. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2020; 2: 26-33.

14. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption of Fe (III) Ions on Maleic Anhydride Styrene Copolymer-N,N'-diphenylguanidine. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 2019; 23(6): 41-51.

15. Alieva F.A., Huseynov F.E., Eyyubova E.J., Shamilov N.T., Chyragov F.M. Study of Ce(III) sorption by a chelating

References

1. Akperov O.N., Akperov E.N. *Praktikum po Analiticheskoy khimii*. Baku, 2002, 231 p. (In Russ.)

2. Alieva A.F., Eyyubova E.J., Huseynov F.E., Shamilov N.T., Chiragov F.M. Adsorption study of some sorbents based on maleic anhydride styrene copolymer and sulfodimezine and triazine as linkable amines. *New materials, compounds and applications*. 2017; 1(1): 27-35.

3. Bulatov M.I., Kalikin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza*. L., Khimija, 1972, 407 p. (In Russ.)

4. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Physical Chemistry Section*. 1947; 55: 331-333.

5. Freundlich H.M.F. Überdie Adsorption in Lösungen. *Z. Physical Chemistry*. 1906; 57(A): 385-470.

6. Jun D., Ren F.L., Tao Ch.Y. Adsorption Behavior of Fe(II) and Fe(III) Ions on Thiourea Cross-Linked Chitosan with Fe(III) as Template. *Molecules*. 2012; 17: 4388-4399.

7. Langmuir The adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918; 40: 1361-1403.

8. Mostafa M.H.Kh, Al-Wakeel K.Z., Abd El Rehim S.S., Abd El Monem H. Adsorption of Fe(III) from Aqueous Medium onto Glycine-Modified Chitosan Resin: Equilibrium and Kinetic Studies. *Journal of*



synthetic sorbent based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and m-ami-

nophenol. *Proceedings of Universities. Applied chemistry and Biotechnology.* 2019; 9(3): 376-384.

Информация об авторах / Information about the authors

Э.Д. Эюбова – докторант кафедры «Аналитической химии», химический факультет, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Х.Дж. Нагиев – профессор кафедры «Аналитической химии», химический факультет, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Ф.М. Чырагов – профессор, заведующий кафедрой «Аналитической химии», химический факультет, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

E.Ja. Eyyubova – PhD student of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: esmira024@yahoo.com

Kh. Ja. Nagiyev – Professor of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: xalil71@rambler.ru

F.M. Chiragov – Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: ciraqov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 31.05.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 25.07.2022.

The article was submitted 31.05.2022; approved after reviewing 18.07.2022; accepted for publication 25.07.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10600

Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны

Елена Викторовна Томина^{1,2},

Наталья Анатольевна Ходосова^{1✉}, Анатолий Николаевич Лукин²

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия, nhodosova@mail.ru[✉]

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Очистка сточных вод по-прежнему является актуальной задачей. Наиболее эффективным методом очистки остается сорбция токсичных компонентов. В этой связи перспективным направлением является поиск и синтез альтернативных и дешевых сорбентов. Одним из возможных путей решения проблемы является использование в качестве исходного материала для создания сорбентов отходов лесной, сельскохозяйственной, деревоперерабатывающей промышленности – опилок, стружки, коры и др. В работе показана возможность получения биоугля карбонизацией опилок сосны и последующей щелочной модификации полученного сорбента. Карбонизацию проводили в закрытом реакторе со скоростью нагрева 10°C/мин до температуры 500°C.

Активацию полученного биоугля осуществляли 2 М раствором гидроксида калия, в соотношении образец – модификатор 1:4 при температуре 21°C. Фотоколориметрическим методом изучена кинетика сорбции органического красителя метиленового синего из водных растворов. Установлено, что адсорбционное равновесие достигается в течение 24 часов.

Методом ИК-спектроскопии установлен полифункциональный характер поверхности биоугля и наличие разнообразных функциональных групп: -ОН, -CH₂, C=O, -CH₃. Мольные соотношения Н/С и О/С для биоугля составляют 0.193 и 0.026, после щелочной модификации 0.190 и 0.025 соответственно. Более низкое мольное соотношение свидетельствует о том, что активация способствует повышению гидрофобности поверхности с высоким сродством к органическому загрязнителю. По данным РЭМ щелочная активация приводит к уменьшению частиц в 4-6 раз. Степень извлечения метиленового синего достигает 66% на исходном биоугле и 96% – на активированном. Значительный вклад в процесс сорбции вносит электростатическое взаимодействие между адсорбентом и молекулами красителя. Получены изотермы сорбции, которые можно отнести к IV типу, характерному для мезопористых твердых тел. Щелочная активация приводит к возрастанию сорбции биоуглем метиленового синего в 1.5 раза.

Ключевые слова: биоуголь, метиленовый синий, сорбция, щелочная активация, ИК-спектроскопия.

Для цитирования: Томина Е.В., Ходосова Н.А., Лукин А.Н. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 442-452. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10600>

Original article

Sorption and surface properties of modified biochar obtained as a result of carbonization of pine sawdust

Elena V. Tomina^{1,2}, Nataliya A. Khodosova^{1✉}, Anatoliy N. Lukin²

¹Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, Russian Federation, nhodosova@mail.ru[✉]

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation



Abstract. Wastewater treatment remains a very important problem. The most effective method of treatment is through the sorption of toxic components. Therefore, of great importance is the search for and synthesis of alternative inexpensive sorbents. One of the possible solutions is to use by-products of forestry, agricultural, and timber industries (sawdust, shavings, bark, etc.) as raw materials for the production of sorbents. The article describes a process for the production of biochar by means of the carbonization of pine sawdust and the following alkaline modification of the obtained sorbent. The carbonization was performed in a closed reactor with a heating rate of 10°C/min up to the temperature of 500°C.

The obtained biochar was activated with a 2 M solution of potassium hydroxide with the sample-modifier ratio being 1:4 at a temperature of 21°C. The photocolometric method was used to study the kinetics of the sorption of the organic dye (methylene blue) from aqueous solutions. The adsorption equilibrium was reached within 24 hours.

The IR spectroscopy demonstrated the polyfunctional nature of the surface of the biochar and the presence of various functional groups: -OH, -CH₂, C=O, -CH₃. The molar ratios H/C and O/C for the biochar were 0.193 and 0.026. After the alkaline modification they were 0.190 and 0.025 respectively. A lower molar ratio indicates that the activation leads to an increase in the hydrophobicity of the surface with a high affinity to the organic pollutant. According to SEM, the size of the particles decreases by 4-6 times as a result of alkaline activation. The degree of extraction of methylene blue is up to 66% on the initial biochar and up to 96% on the activated biochar. The sorption process is greatly contributed to by the electrostatic interaction between the adsorbent and the dye molecules. The obtained sorption isotherms can be classified as type IV, which is characteristic of mesoporous solids. Alkaline activation results in an increase in the sorption of methylene blue on biochar by 1.5 times.

Keywords: biochar, methylene blue, sorption, alkaline activation, IR spectroscopy.

For citation: Tomina E.V., Khodosova N.A., Lukin A.N. Sorption and surface properties of modified biochar obtained as a result of carbonization of pine sawdust. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(4): 442-452. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10600>

Введение

В последние десятилетия лавинообразно нарастают процессы загрязнения окружающей среды поллютантами органической и неорганической природы. Зачастую токсиканты достаточно устойчивы к воздействию агрессивных факторов окружающей среды, не подвергаются биологической деструкции, устойчивы к химическим и температурным воздействиям, что способствует их накоплению в воде и почве. Поэтому разработка эффективных и экологически безопасных способов очистки сточных вод является актуальной задачей.

Интерес к биоуглям из древесной биомассы в настоящее время обусловлен их сорбционными и ионообменными свойствами. Биоугли являются перспективными сорбентами для удаления тяжелых металлов из сточных вод, которые характеризуются высокой эффективностью и простотой регенерации во время процессов очистки от загрязнений [1-3]. Изучение их адсорбционных свойств по отно-

шению к известным органическим веществам-маркерам токсичных соединений с установлением соответствующих закономерностей представляется интересной областью исследования.

Помимо этого, уголь является сильным светопоглощающим материалом, способным при облучении к образованию активных форм кислорода (АФК), таких как гидроксил-радикал, синглетный кислород, супероксид анион-радикал и пероксид водорода [4]. АФК характеризуются высокой реакционной способностью в реакциях окислительной деструкции. Поэтому частицы биоугля могут не только адсорбировать загрязняющие вещества в сточных водах, но и играть важную роль в фототрансформации поллютантов. Таким образом, биоуголь может быть применен как для адсорбции, так и для окислительной фотодеструкции органических загрязнителей в техногенных средах. Кроме того, синтез биоуглей позволяет решать серьезную экологическую проблему утилизации древесных отходов [5-7], которые образуются ежегодно в больших объемах, дешево и

имеют восполнимую сырьевую базу. Так, в России в результате деятельности предприятий лесопромышленного комплекса ежегодно скапливается порядка 70 млн м³ древесных отходов (древесная зелень, кора, опилки и стружки), и только 48-58% из них подвергаются вторичной переработке.

Цель работы заключалась в получении биоугля карбонизацией опилок сосны обыкновенной, изучении его характеристик и тестирования в качестве сорбента красителя метиленового синего.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были использованы опилки сосны обыкновенной *Pinus sylvestris L.*, размер которых не превышал 1 мм. Карбонизацию осуществляли на воздухе в закрытом реакторе со скоростью нагрева 10°С/мин до температуры 500°С, выдерживая при данной температуре 3 ч. Выход биоугля (БС) при данных параметрах карбонизации составляет 29%.

Дальнейшую активацию биоугля осуществляли 2 М раствором гидроксида калия, в соотношении образец – модификатор 1:4 при температуре 21°С, время щелочной модификации составляло 2 и 24 часа. Далее образец (БС + КОН) отмывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105-110°С.

Количественный элементный анализ, установление морфологических особенностей образцов биоугля проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250). Гистограмму

распределения частиц по размерам строили с использованием программы «Image», версия 1.53k.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR с алмазной призмой, позволяющей снимать ИК-спектры в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹. Результаты исследований обрабатывались с использованием программного обеспечения Opus 8.0.

Сорбционную способность исходных и модифицированных образцов биоугля определяли по отношению к метиленовому синему (МС). Выбор в качестве сорбата красителя метиленового синего обусловлен его широким использованием для оценки адсорбционных свойств пористых материалов [8,9]. Водные растворы метиленового синего готовили из реагента марки «ХЧ». Начальные концентрации метиленового синего в растворах находились в диапазоне 4.5 до 9.0 мг/дм³. Структурная формула красителя представлена на рис.1.

Определение проводили фотоколориметрическим методом на фотометре КФК-3-«30МЗ», используя кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения при длине волны 660 нм. Относительная погрешность метода не превышала 2%. Количество адсорбированного красителя из раствора при контакте с сорбентом определяли по градуировочной кривой. В колбы вносилась навеска образца 0.5 г (точность взвешивания

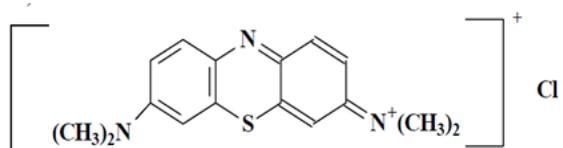


Рис. 1. Структура красителя Метиленового синего
Fig. 1. Methylene blue structure



± 0.0002 г) и заливалась 25 см³ раствора органического красителя, определение сорбции проводили в статических условиях, при $t=21^{\circ}\text{C}$, периодически перемешивая раствор. Количество поглощенного метиленового синего определялось по формуле:

$$X = \frac{(C_H - C_P) \cdot V}{m},$$

где X – количество адсорбированного красителя, мг/г, C_H – начальная концентрация раствора, мг/дм³, C_P – равновесная концентрация раствора, мг/дм³, V – объем раствора, дм³, m – масса образца, г.

Обсуждение результатов

Для образцов исходного и активированного раствором КОН биоугля определены влажность, насыпная плотность и рН (табл. 1).

В работах [10, 11] представлены данные по изучению сорбции различных токсикантов – органических соединений, катионных красителей, ионов тяжелых металлов на компонентах (опилки, мука из коры, шишек и др.) хвойных растений, в частности, сосны обыкновенной. В исследованиях показано, что химическая модификация исходных и карбонизированных фракций древесных отходов из сосны способствует возрастанию их сорбционной способности.

Как правило, щелочная активация способствует формированию высокопористой структуры углеродных материалов [12], а ее эффективность в значительной мере определяется химической природой исходного сырья, концентрацией щелочи и температурно-временными режимами [13,14]. Как видно из таблицы 1, насыпная плотность биоугля из опилок сосны после активации повышается, что свя-

зано, прежде всего, с уменьшением размера частиц биоугля (согласно данным РЭМ). Незначительное повышение влажности после воздействия щелочи также может способствовать увеличению насыпной плотности. Это является и косвенным доказательством увеличения площади удельной поверхности и объема пор синтезированного биоугля в результате активации гидроксидом калия.

Величина рН биоугля является неотъемлемым свойством материала, которое в основном зависит от количества органических функциональных групп, растворимых органических соединений и содержания золы. Биоуголь после карбонизации имел значение рН 6.5 отвечающее слабокислой среде. После щелочной активации значение рН увеличилось до 6.8, что связано, прежде всего, с взаимодействием функциональных групп кислотного характера с гидроксидом калия.

Для получения информации о поверхностных функциональных группах на различных углеродных материалах широко используется метод инфракрасной спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры угля после карбонизации сосновых опилок (а) и после его щелочной активации (б). Широкий минимум в интервале 3250-3500 см⁻¹ отнесен к валентным колебаниям ОН-группы, в том числе и в карбоксильных группах [15,16]. Существенное уширение, вероятно, связано с образованием водородных связей между соседними функциональными группами, влияющих как на спектральные, так и на молекулярно-релаксационные характеристики поверхностных ОН-групп. На спектре немодифицированного

Таблица 1 Физико-химические характеристики исходного и активированного биоугля*
Table 1 Physico-chemical characteristics of the initial and activated biochar

Образец	Влажность, W, %	Насыпная плотность, г/л	рН
БС	3.5	145.57	6.5
БС+КОН	3.85	156.52	6.8

*БС – биоуголь сосновый, БС+КОН – биоуголь, модифицированный раствором КОН.

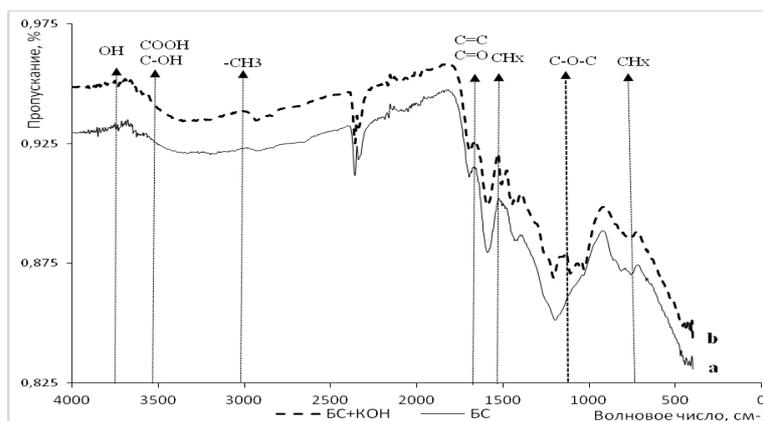


Рис. 2. ИК-спектры биоугля, полученного карбонизацией сосновых опилок (а) и после активации биоугля КОН (b)

Fig. 2. IR spectra: of the biochar obtained by the carbonization of pine sawdust (a) and after the KOH activation of the biochar (b)

биоугля в районе 3670 см^{-1} дифференцируется полоса, которую связывают с колебаниями OH-группы в неорганическом минерале [16]. Будучи отличной от колебаний -OH в органическом соединении ($3250\text{-}3500\text{ см}^{-1}$), гидроксильная группа в неорганическом веществе все еще обнаруживается в биоугле, полученном при 500°C . После обработки КОН этот минимум пропускания становится гораздо менее выраженным.

После щелочной активации более отчетливо проявляется полоса с двумя минимумами при 2920 и 2840 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям C-H связи в CH_3 - и CH_2 - группах.

Сложная полоса с минимумом пропускания в диапазоне $1580\text{-}1660\text{ см}^{-1}$, относимая большинством авторов [16,17] к колебаниям C=C связи ароматического кольца практически не претерпевает изменений после модифицирования КОН, что указывает на высокую стабильность ароматической составляющей биоугля. Достаточно высокая доля ароматической составляющей в биоугле может быть связана с дегидролизом и ароматизацией углеводных колец во время пиролиза. Также возможна дополнительная циклизация алифатических углеводородов, образующихся в результате крекинга, с последующим преобразованием их в арома-

тические углеводороды. К этому же интервалу частот относятся колебания C=O связи, которые дополнительно могут возникать при взаимодействии различных форм кислорода с атомами активированного угля в процессе пиролиза.

После щелочной активации становится выражена полоса около 1564 см^{-1} , которая относится к колебаниям фенольной OH-группы [18,19]. Полосы при $1410\text{-}1430\text{ см}^{-1}$ соответствуют CH_3 - и CH_2 -группам, которые не исчезают при пиролизе при 500°C , поскольку связи C-H достаточно стабилизированы.

Широкий интенсивный минимум в районе 1200 см^{-1} представляют собой валентные колебания связи C-O, в том числе в эфирных и в карбоксильных группах. После щелочной активации интенсивность его уменьшается и начинают дифференцироваться отдельные полосы в интервале от 1000 до 1200 см^{-1} , что может быть следствием взаимодействия со щелочью функциональных групп, прежде всего, карбоксильных.

Минимум пропускания в диапазоне $600\text{-}800\text{ см}^{-1}$ объясняется наличием арильных компонентов и деформационными модами C-H групп, различным образом замещенных в бензольных кольцах [17,20], которые в основном не изменяются в ходе щелочной активации, что

Таблица 2. Элементный состав исследуемых образцов БС и БС+КОН
Table 2. Elemental composition of the studied samples of biochar and biochar+KOH

Образец	БС	БС+КОН
Элемент	Атомный%	Атомный%
С	81.94	81.70
О	15.78	15.58
Н	2.16	2.12

указывает на стабилизацию при пиролизе.

Таким образом, ИК-спектроскопические измерения подтверждают полифункциональный характер поверхности биоугля и наличие разнообразных кислотных групп.

Авторы [21] считают, что -ОН, -CH₂, С=О, С=С и -CH₃ являются основными функциональными группами, образующимися на поверхности биоугля при различных условиях. Присутствие других функциональных групп, содержащих азот или серу, делает биоуголь более гидрофобным, что способствует адсорбции нерастворимых адсорбатов [22,23]

Элементный анализ показал, что содержание углерода (С), кислорода (О) и водорода (Н) в образцах БС и БС+КОН составили 81.94, 15.78, 2.16% и 81.70, 15.58, 2.123% соответственно (таблица 2). Снижение содержания С и Н в образце БС+КОН может быть связано с действием КОН и частичным включением атомов калия в образцы. Молярные отношения Н/С и О/С используются для отличия биоугля от биомассы, которая не была полностью карбонизирована или только частично термохимически преобразована, что также рассматривается как показатель стабильности биоугля в почве. В рекомендациях ИВ и ЕВС, молярное отношение Н/С должно быть меньше 0.7, а молярное отношение О/С должно быть меньше 0.4, чтобы пиролизованная биомасса считалась биоуглем [24,25]

Для биоугля, полученного карбонизацией опилок сосны, отношение О/С составляет 0.193, Н/С – 0.026. После активации гидроксидом калия О/С и

Н/С немного уменьшаются – 0.190 и 0.025 соответственно. Более низкое молярное соотношение О/С и Н/С указывает на то, что поверхность биоугля в результате щелочной активации стала более ароматична и гидрофобна с высоким адсорбирующим сродством к органическим загрязнителям [26].

Растровая электронная микроскопия подтверждает значительное уменьшение размера частиц биоугля после щелочной активации (рис. 3).

В исходном образце дисперсия размеров частиц биоугля составляла 30-125 мкм, а преобладающая фракция находилась в интервале 60-80 мкм, после активирования гидроксидом калия дисперсия уменьшается до 10-60 мкм, а максимальная фракция лежит в диапазоне 10-25 мкм. Естественно предположить, что такое уменьшение размеров частиц биоугля сопровождается увеличением пористости образцов.

Характер и глубина протекания адсорбционных процессов определяются величиной, химическим составом и структурными особенностями углеродной поверхности. Величина адсорбции красителя на твердой поверхности зависит как от величины этой поверхности, так и от ее химического состава, природы и содержания поверхностных функциональных групп. Разделить эти факторы чаще всего не представляется возможным. В таблице 3 приведена степень извлечения сорбата (R, %) в зависимости от времени контакта с образцами биоугля и времени щелочной активации.

Исходный сорбент БС поглощает 66 % метиленового синего из раствора в течение 24 часов, тогда как степень извлече

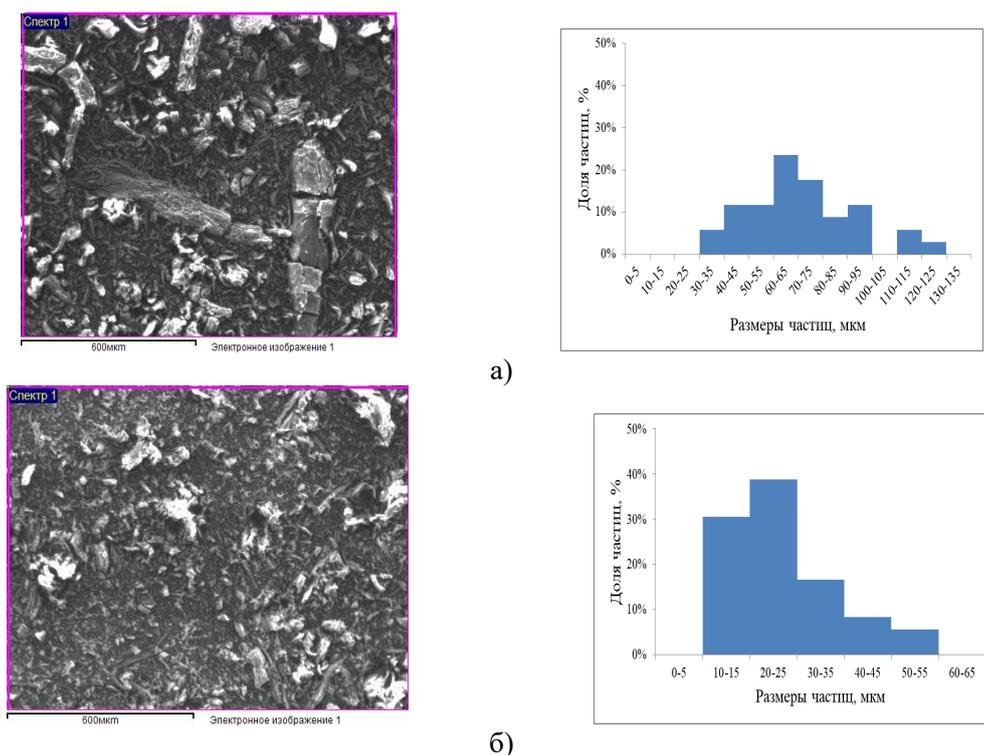


Рис. 3. РЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам биоугля, полученного карбонизацией сосновых опилок (а) и после активации биоугля КОН (б).

Fig. 3. SEM images and histograms of the particle size distribution of the biochar obtained by the carbonization of pine sawdust (a) and after the KOH activation of the biochar (b).

Таблица 3. Степень извлечения сорбата (R, %) в зависимости от времени контакта с образцами
 Table 3. The degree of extraction of the sorbate (R, %) depending on the time of contact with the samples

Время кон- такта, час	Образец		
	БС	БС+КОН 2 часа	БС+КОН 24 часа
1.0	20	70	85
1.5	23	80	88
2.0	24	86	89
2.5	27	88	88
3.0	36	92	91
5.0	36	93	90
24	66	94	96
48	69	94	95

ния красителя биоуглем, активированным КОН в течение 2 и 24 часов за это же время, составляет 94 и 96%, соответственно.

Видно, что кинетические кривые для активированного щелочью 2 и 24 часа биоугля практически совпадают в пределах погрешности измерения (рис. 4), поэтому изотермы сорбции представлены для исходного биоугля и активированного КОН в течение 2 часов (рис. 5).

Эффективность биоугля в качестве адсорбента существенно зависит от pH растворов и размера адсорбируемых органических соединений. Как правило, значения pH могут способствовать либо препятствовать электростатическому взаимодействию между адсорбентом и адсорбатом путем регулирования плотности поверхностного заряда адсорбента или путем влияния на ионизацию и осаждение сорбатов в водном растворе [3]

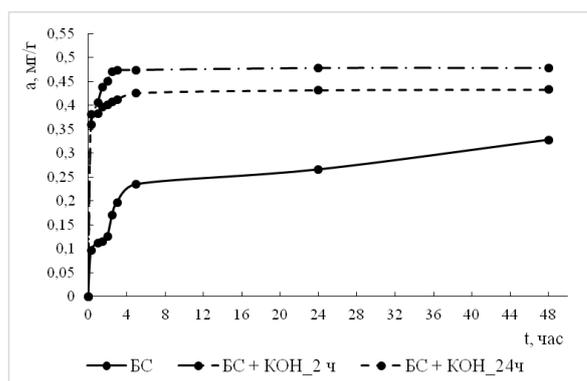


Рис. 4. Кинетика сорбции МС на образцах биоугля
 Fig. 4. Kinetics of sorption of methylene blue on biochar samples

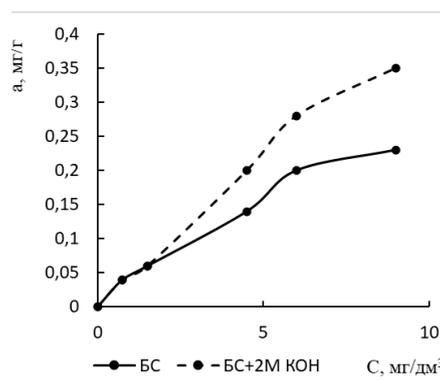


Рис. 5. Изотермы сорбции МС на образцах биоугля.
 Fig. 5. Isotherms of sorption of methylene blue on biochar samples

Эксперименты по адсорбции органических соединений на биоугле [27,28] выявили, что при увеличении рН раствора с 2 до 3-10 биоуголь становился все более отрицательно заряженным. Авторы считают, что повышение рН привело к увеличению диссоциации фенольной ОН-группы, что сделало отрицательный заряд биоугля еще более отрицательным, и способствовало увеличению электростатического притяжения между биоуглем и адсорбатом. Раствор метиленового синего имеет рН, равный 6.8, что способствует созданию отрицательного заряда на биоугле. Метиленовый синий является хорошо известным катионным красителем и имеет положительный заряд в растворе. Поэтому его адсорбция на биоугле в значительной мере определяется электростатическим взаимодействием между адсорбентом и молекулами красителя.

Для метиленового синего в растворе характерна тенденция к образованию ассоциатов за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. При увеличении концентрации красителя возрастают размеры ассоциатов и уменьшается содержание ионов и отдельных молекул, так как при этом резко подавляется диссоциация полярных групп, чаще всего сульфогрупп, в молекуле красителя. В результате снижается одноименный заряд

ионов красителя, поэтому с ростом концентрации раствора МС влияние на адсорбцию электростатического взаимодействия с поверхностью биоугля ослабевает.

Изотермы имеют S-образную форму с выпуклым относительно оси концентраций начальным участком. Сорбционная способность образцов практически совпадает в области небольших концентраций, что, вероятно, определяется сильным электростатическим взаимодействием красителя с биоуглем. По форме изотермы близки к IV типу, который характерен для пористой структуры мезопористых твердых тел. Данный тип изотермы свидетельствует о полимолекулярном характере адсорбции. С увеличением концентрации МС выше 1.6-1.7 мг/дм³ изотерма сорбции для активированного угля все больше начинает отклоняться от изотермы для исходного биоугля. Видимо, с ростом концентрации преобладающим фактором становится увеличение площади удельной поверхности и пористости активированного КОН биоугля, тогда как электростатическое взаимодействие ослабевает в силу образования ассоциатов красителя.

При концентрации МС 6 мг/дм³ исходный биоуголь достигает предела насыщения, кривая выходит на плато. Проведение щелочной модификации приводит к

возрастанию поглотительной способности биоугля в 1.5 раза.

Таким образом, разница в сорбционной способности между исходным и активированным биоуглем объясняется варьируемыми их характеристиками – рН, площадь удельной поверхности и пористость, природа и число функциональных групп на поверхности.

Заключение

Карбонизацией древесных опилок сосны обыкновенной получен биоуголь с дисперсией частиц в интервале 30-125 мкм, преобладающей фракцией с размером 60-80 мкм, насыпной плотностью 145.57 г/л, рН поверхности – 6.5, молярным соотношением отношение О/С – 0.193 и Н/С – 0.026. После активации биоугля 2М раствором КОН дисперсия уменьшается до 10-60 мкм, а максимальное число частиц имеет размер в диапазоне 10-25 мкм. При этом увеличивается площадь удельной поверхности и пористость, значение рН возрастает до 6.8 за счет взаимодействия поверхностных функциональных групп кислотного характера с гидроксидом калия. Некоторое уменьшение отношений О/С и

Н/С после активации до 0.190 и 0.025 соответственно указывает на более ароматичный характер поверхности биоугля. Активированный биоуголь является более эффективным сорбентом красителя метиленового синего (поглотительная способность биоугля увеличивается в 1.5 раза) в силу меньшего размера частиц, большей пористости и большего отрицательного заряда на поверхности в сравнении с исходным углеродным сорбентом. Величина рН раствора оказывает значительное воздействие на сорбционную способность синтезированного биоугля. Раствор метиленового синего имеет рН=6.8, это способствует созданию отрицательного заряда на биоугле, что ввиду наличия положительного заряда на сорбате приводит к адсорбции на биоугле за счет сил электростатического взаимодействия.

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. Ahmad Z., Gao B., Mosa A., Yu H., Yin X., Bashir A., Ghoveisi H., Wang S. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass. *Journal of Cleaner Production*. 2018; 180: 437-449. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.133>
2. Li B., Yang L., Wang C.Q., Zhang Q.P., Liu Q.C., Li Y.D., Xiao R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. *Chemosphere*. 2017; 175: 332-340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.061>
3. Yin G., Song X., Tao L., Sarkar B., Sarmah A.K., Zhang W., Lin Q., Xiao R., Liu Q., Wang H. Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd(II)

from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2020; 389: 124465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124465>

4. Fang G., Liu C., Wang Yu., Dionysiou D.D., Zhou D. Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017; 214: 34-45. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.036>

5. Sahmoune M.N., Yeddou A.R. Potential of sawdust materials for the removal of dyes and heavy metals: examination of isotherms and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57: 24019-24034. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1135824>

6. Davoudi M., Alidadi H., Mehrabpour M., Dolatabadi M. Competitive removal of cationic dye (BR 46) and heavy metal (copper II) from synthetic textile effluent using



- adsorbent of *Melia azedarach* sawdust *Desalination and Water Treatment*. 2018; 118: 326-335. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22645>
7. Denisova T.R., Mavrin G.V., Sippel I.Y. et al. The influence of ash tree sawdust acid treatment on the removal of crude oil from water surfaces. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2016. Vol. 7. pp. 1742-1750.
8. Alzaydien Atef S. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto a Low-Cost Natural Jordanian Tripoli. *American Journal of Environmental Sciences*. 2009; 5(3): 197-208.
9. Mukhina O.Yu., Piskunova I.A., Ly-senko A.A. Sorption of methylene blue dye by activated carbon fibers. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003; 76(6): 896-900. (In Russ.)
10. Khokhotva O., Malykhina L., Lyshtva Z., Fedorok H. Phosphorylated carbon sorbent for the removal of heavy metals from water. *Bulletin of the National Technical University «KhPI» Series New solutions in modern technologies*. 2017; 7: 205-210. (In Russ.)
11. Shaikhiev I.G., Shaikhieva K.I. Use of coniferous tree components to remove pollutants from aquatic environments. 1. Pine. *Bulletin of the Technological University*. 2016; 19(4): 127-139. (In Russ.)
12. Carrot P.J.M, Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006; 73: 120-127.
13. Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznecov B.N. Production of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. 2014; 7: 42-53. (In Russ.)
14. Xie Ya., Wang L., Li H., Westholm L.J., Carvalho L., Thorin E., Yu Zh., Yu X., Skreiberg Ø. A critical review on production, modification and utilization of biochar *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022; 161: 105405. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105405>
15. Zawadzki J. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y. Marcel Dekker. 1989; 21: 147-369.
16. Zhang X., Zhao B., Liu H., Zhao Yu., Li L. Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environmental Technology & Innovation*. 2022; 26: 102288. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288>
17. Quan G., Fan Q., Cui L., Zimmerman A.R., Wang H., Zhu Zh., Gao B., Wu v, Yan J. Simulated photocatalytic aging of biochar in soil ecosystem: Insight into organic carbon release, surface physicochemical properties and cadmium sorption. *Environmental Research Journal*. 2020; 183: 109241. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109241>
18. Wei J., Tu C., Yuan G., Bi D., Xiao L., Theng B.K.G., Wang H., Ok Y.S. Carbon-coated montmorillonite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2019; 368: 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.080>
19. Zhang H., Shao J., Zhang S., Zhang X., Chen H. Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2019; 379: 121349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121349>
20. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*. 2002; 40: 1493-1505. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00317-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00317-7)
21. Qambrani N.A., Rahman M.M., Won S., Shim S., Ra C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017; 79: 255-273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>



22. Uchimiya M., Wartelle L.H., Lima I.M., Klasson K.T. Sorption of Deisopropylatrazine on Broiler Litter Biochars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010; 58: 12350-12356. <https://doi.org/10.1021/jf102152q>
23. Ahmad M., Lee S.S., Dou X., Mohan D., Sung J.K., Yang J.E., Ok Y.S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. 2012; 118: 536-544. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>
24. European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland 2012. <http://www.european-biochar.org/en/download.10.13140/RG.2.1.4658.7043>
25. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil Int. Biochar Initiat. 2015. 22. https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf
26. Hale S.E., Arp H.P.H., Kupryianchyk D., Cornelissen G. A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal. *Chemosphere*. 2016; 144: 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.047>
27. Essandoh M., Kunwar B., Pittman C.U., Mohan D., Mlsna T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*. 2015; 265: 219-227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>
28. Budai A., Wang L., Gronli M., Strand T.S., Antal M.J., Abiven S., DieguezAlonso A., Anca-Couse A., Rasse D.P. Surface Properties and Chemical Composition of Corn cob and Miscanthus Biochars: Effects of Production Temperature and Method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2014; 62: 3791-3799. <https://doi.org/10.1021/jf501139f>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.В. Томина – д.х.н., зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Н.А. Ходосова – к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

А.Н. Лукин – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

E.V. Tomina – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-ev@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

N.A. Khodosova – Ph.D (chemistry), Associate Professor at Chemistry department of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation, e-mail: nhodosova@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>

A.N. Lukin – Ph.D (physic and mathematic), Associate Professor of Solid State Physics and Nanostructures department, Voronezh State University., Voronezh, Russian Federation, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 30.06.2022; одобрена после рецензирования 11.07.2022; принята к публикации 25.07.2022.

The article was submitted 30.06.2022; approved after reviewing 11.07.2022; accepted for publication 25.07.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.774.3; 544.77.03; 544.77.051.1; 661.666.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10591

Свойства суспензий малослойных графеновых частиц, полученных прямой эксфолиацией природного графита в многоатомных спиртах

**Егор Андреевич Данилов¹✉, Владимир Маркович Самойлов¹,
Тимофей Сергеевич Калякин^{1,2}, Александра Борисовна Шахназарова¹,
Анастасия Васильевна Находнова¹**

¹Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия, danilovegor1@gmail.com✉

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Аннотация. В работе приведены результаты исследования процесса жидкофазной эксфолиации природного графита под действием ультразвука в органических средах (N-метил-2-пирролидон, этиленгликоль, диэтиленгликоль) с целью получения коллоидных препаратов малослойных графенов. Оценивалось влияние времени обработки (в пределах до 7 часов) и концентрации частиц (от 0.2 до 20 мг/см³); проведено сравнение с ранее полученными данными для эксфолиации в водной среде (в т.ч. в присутствии ПАВ).

Получены зависимости латеральных размеров частиц от времени обработки и показано, что использование этиленгликоля при наименьших энергозатратах приводит к минимальным размерам частиц с наиболее высокой скоростью их изменения. Оценены удельные энергозатраты процесса и проведено их сравнение с традиционными способами измельчения.

Исследованы зависимости удельной электропроводности от концентрации графита в исходной суспензии, природы дисперсионной среды и времени обработки; полученные зависимости проанализированы с точки зрения современных теоретических представлений. Показана возможность получения суспензий с удельной электропроводностью более 100 мкСм/см. Исследованы температурные зависимости вязкости суспензий. Показана их пригодность для изготовления проводящих чернил. Вязкость суспензий в диапазоне температур от 20 до 90°C изменялась в пределах 2-20 мПа·с и была близка к вязкости чистого растворителя. Исследовано влияние центрифугирования с получением прозрачных фугатов на распределение частиц по размерам и структуру графеновых частиц. Среднее количество слоёв графена в частицах определялось методом рамановской спектроскопии до и после центрифугирования и составляла 2-3 слоя. Обнаружен ранее не отмеченный эффект снижения дефектности частиц малослойных графенов при повышении концентрации графита в исходной суспензии.

Ключевые слова: графен, эксфолиация, проводящие суспензии, коллоидные системы, электропроводность, рамановская спектроскопия, ультразвук.

Для цитирования: Данилов Е.А., Самойлов В.М., Калякин Т.С., Шахназарова А.Б., Находнова А.В. Свойства суспензий малослойных графеновых частиц, полученных прямой эксфолиацией природного графита в многоатомных спиртах // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 453-465.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10591>

Original article

Properties of suspensions of few-layer graphene particles obtained by means of the direct exfoliation of natural graphite in polyatomic alcohols

**Egor A. Danilov¹✉, Vladimir M. Samoilov¹, Timofey S. Kalyakin^{1,2},
Alexandra B. Shakhnazarova¹, Anastasiya V. Nakhodnova¹**

¹Research Institute of Construction Materials Based on Graphite 'NII Graphite', Moscow, Russian Federation, danilovegor1@gmail.com✉

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Abstract. The article presents the results of the study of the liquid-phase exfoliation of natural graphite under the effect of ultrasound in organic media (N-methyl-2-pyrrolidone, ethylene glycol, and diethylene glycol) aimed to obtain colloidal preparations of few-layer graphenes. The study determined the effect of the time of processing (up to 7 hours) and concentration of particles (from 0.2 to 20 mg/cm³). The obtained results were compared to the previously obtained results of exfoliation in an aqueous medium (including in the presence of SAS).

As a result of the study we obtained dependences of the lateral dimensions of the particles on the time of processing. The study determined that the use of ethylene glycol allows obtaining particles of minimum size with the maximum rate of their change at minimum energy consumption. We evaluated the specific energy consumption and compared the results to the traditional grinding methods.

We also studied the dependence of specific electrical conductivity on the concentration of graphite in the initial suspension, as well as the nature of the dispersed medium and the time of processing. The obtained dependences were analysed from the point of view of modern theoretical concepts. The study demonstrated that it is possible to obtain suspensions with specific electrical conductivity of over 100 $\mu\text{S/cm}$.

The temperature dependences of the viscosity of suspensions were also analysed. The article demonstrates that they can be used to produce conductive ink. Within the temperature range from 20 to 90°C the viscosity of the suspensions varied within the range of 2-20 MPa·s and was close to the viscosity of a pure solvent.

We also investigated the effect of centrifugation resulting in transparent concentrates on the size distribution and the structure of the graphene particles. The average number of graphene layers in the particles (2-3 layers) was determined by means of Raman spectroscopy performed before and after the centrifugation. We also observed an affect which had not been recorded before: the defectiveness of the particles of few-layer graphenes decreased with an increase in the concentration of graphite in the initial suspension.

Keywords: graphene, exfoliation, conductive suspensions, colloidal systems, electrical conductivity, Raman spectroscopy, ultrasound.

For citation: Danilov E.A., Samoilov V.M., Kalyakin T.S., Shakhnazarova A.B., Nakhodnova A.V. Properties of suspensions of few-layer graphene particles obtained by means of the direct exfoliation of natural graphite in polyatomic alcohols. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 453-465. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10591>

Введение

В настоящее время графеновые препараты привлекают внимание многих исследователей, занимающихся разработками в области перспективных источников тока [1,2], датчиками и биосенсорами [1, 3, 4], токопроводящими покрытиями (в т.ч. чернилами для печатной электроники) [5, 6], теплопроводящими композиционными материалами и т.д. [7]. Одним их препятствий к развитию подобных технологий является отсутствие методов получения графеновых суспензий стабильного качества способами, легко реализуемыми в промышленном масштабе [1, 8, 9]. В связи с этим продолжается поиск технологий жидкофазной эксфолиации с высокими экономическими и экологическими показателями [1, 8, 9].

Для масштабирования процессов получения графеновых суспензий предполагается применять ультразвуковые установки разнообразных конфигураций, а в

качестве дисперсионной среды использовать воду или органические вещества [1, 8-12].

Водные суспензии малослойных графенов хорошо изучены, однако имеют ограниченное применение ввиду малой совместимости с металлами и полимерами, необходимости применения дорогостоящих ПАВ для достижения стабилизации коллоидной системы, а также длительности процесса ультразвуковой обработки [1, 8-12]. Однако прямого сопоставления параметров процессов получения и характеристик суспензий малослойных графенов в воде или органических средах до настоящего времени не проводилось.

Как было показано в работе Coleman и др. [13], органические среды часто оказываются более эффективными по сравнению с водой, однако они, как правило, токсичны, что требует соответствующего оформления технологического процесса и соблюдения специальных мер предо-



сторожности при их применении в значительных объемах. Кроме того, существующие исследования проведены в области весьма низких концентраций конечного продукта – менее 1 мг/см^3 [1, 13-15]. Таким образом, вопросы выбора дисперсионной среды и повышения эффективности процесса жидкофазной эксфолиации, являются актуальным направлением исследований в области разработки серийных и масштабируемых технологий получения графеновых препаратов.

При проведении процесса важно, чтобы поверхностное натяжение дисперсионной среды было достаточно для компенсации свободной поверхностной энергии образующихся частиц. По данным [13], оптимальное значение составляет $40\text{-}50 \text{ мДж/м}^2$, предпочтительно $42\text{-}46 \text{ мДж/м}^2$ (для сравнения у воды – 72 мДж/м^2 [16]), в связи с чем при проведении эксфолиации широко используются органические вещества, в первую очередь, N-метил-2-пирролидон (НМП) (40.7 мДж/м^2 [13]). В связи с его токсичностью и сложностью полного отделения от графенового препарата (в случае, если для дальнейшего использования требуется замена растворителя), актуальной задачей представляется поиск новых дисперсионных сред, более пригодных с точки зрения экологичности, низкой токсичности и совместимости с другими спиртовыми средами.

Этиленгликоль (ЭГ) (48.6 мН/м [17]) и диэтиленгликоль (ДЭГ) (44.5 мН/м [18]) обладают значениями поверхностного натяжения, которые должны способствовать процессу эксфолиации. НМП был использован в качестве эталонной органической дисперсионной среды для сравнения полученных результатов с литературными данными [1, 13-15] и оценки сравнительной эффективности природы среды в условиях прямого эксперимента. С теми же целями в качестве дисперсионной среды использовали воду и воду, содержащую фторсодержащее поверх-

ностно-активное вещество (ФПАВ) на основе данных, полученных нами ранее [10].

Целью работы было исследование процесса жидкофазной эксфолиации природного графита под воздействием ультразвука в среде ЭГ, ДЭГ и НМП, а также оценка зависимости удельной электропроводности, размеров и структуры частиц для полученных суспензий мало-слойных графенов от времени эксфолиации, массовой концентрации дисперсионной фазы и последующего центрифугирования.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовался графит марки ГЭ (ОАО «Завальевский графитовый комбинат»). Для очистки от минеральных примесей и частичного отжига дефектов, графитовый порошок, имевший зольность до 10 масс.%, был термически обработан в промышленной печи графитации при конечной температуре 2800°C с последующей термообработкой в атмосфере фреона-12 при 2200°C (оборудование и технология АО «ВНИИЭИ»). Содержание минеральных примесей после обработки составило менее 0.01 масс.%, а максимальный размер частиц – 200 мкм.

В качестве дисперсионных сред были использованы ЭГ (99%, RCC Honeywell, Германия), ДЭГ (99.5%, Acros Organics, Нидерланды), и НМП (99.7%, ООО «Компонент-реактив», Россия). Для получения основной серии образцов с концентрацией 6 мг/см^3 навеску графита суспендировали в 50 см^3 дисперсионной среды. Дополнительно готовились исходные суспензии графита в ЭГ с концентрациями 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 мг/см^3 .

Обработка суспензий проводилась ультразвуковым диспергатором Мелфиз МФ-391 (Россия) с концентратором рупорного типа. Время обработки суспензий ультразвуком составляло от 1 до 7 часов, частота – 22.5 кГц. Данные по водным суспензиям цитируются по [10, 19],

где суспензии готовились аналогичным образом.

Центрифугирование (Hettich EBA280, Австрия) проводили в течение 30 минут при угловой скорости вращения ротора 4000 об/мин до образования прозрачного фугата (выход твердой фазы в фугате около 5 масс.%)

Латеральные размеры исходных частиц графита оценивали методом лазерной дифракции (ЛД) (Microtrac SYNC, США). Во избежание агломерации частиц во время измерений, анализатор оснащен ультразвуковым диспергатором. Измерения проводили в водной среде. При этом для удаления примесей из воды и введения в измерительную ячейку использовалась установка фильтрации методом обратного осмоса. Результаты обрабатывались в соответствии с теорией светорассеяния Ми.

Поскольку метод ЛД малоприменим для построения распределений частиц по размерам в интервале менее 1 мкм, исследования эксфолиированных частиц проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) при помощи анализатора размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Великобритания) (пределы измерения от 0.1 до 1000 нм). Для измерения образцы разбавлялись в соотношении 1 капля (~0.05 см³) на 10 см³ растворителя и полученный раствор помещали в кювету из полистирола. Обработка результатов производилась по уравнению Стокса-Эйнштейна.

Электропроводность суспензии измеряли кондуктометром Seven Compact Conductivity meter S230 (Mettler Toledo, Швейцария) с датчиком удельной электропроводности InLab 710 (стекло/платиновый электрод). Измерения проводились напрямую в емкости, в которой образцы были получены.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС, рамановские спектры) снимались на конфокальном микроспектрометре inVia Reflex (Renishaw, Великобритания) на твердотельном Nd:YAG-лазере

(длина волны 532 нм). Перед изготовлением образцов для спектроскопии комбинационного рассеяния суспензии помещали в УЗ-ванну на 5-10 минут, затем из верхней части объема суспензий автоматической пипеткой отбирали пробу 10 мм³ и наносили на поверхность монокристаллических кремниевых подложек со слоем термического оксида 200 нм. Подложки с нанесенными каплями суспензий высушивали при температуре 120-130°C для удаления органической фазы. Значения интегральных интенсивностей (площади) пиков D (~1350 см⁻¹), G (~1570 см⁻¹) и 2D (~2700 см⁻¹) определялись с помощью встроенного ПО Wire.

Обсуждение результатов

Данные по изменению средних размеров частиц в суспензиях (d), полученные для каждой из органических дисперсионных сред, а также воды и воды с добавлением ФПАВ приведены на рис. 1а. Исходные средние размеры частиц графита составляли порядка 30 мкм. Из данных рисунка видно, что обработка ультразвуком в течение 7 часов снижает значение d до 1200 нм для НМП, 1000 нм для ДЭГ и 700 нм для ЭГ, причем, как видно из данных рисунков 1а-б, только для ЭГ эксфолиация за это время заканчивается полностью. Для водной суспензии и суспензии с добавкой ФПАВ размеры частиц через 6 часов ультразвуковой обработки остаются более высокими – 3450 и 2940 нм соответственно [19]. Динамика уменьшения размера частиц в суспензиях в зависимости от применяемой среды увеличивается в ряду: ФПАВ-вода~вода → НМП → ДЭГ → ЭГ. Стоит отметить, что наиболее существенные различия в скорости диспергирования наблюдались в течение первых часов ультразвуковой обработки, далее различия уменьшались, и с увеличением длительности ультразвуковой обработки скорости диспергирования становились примерно одинаковыми

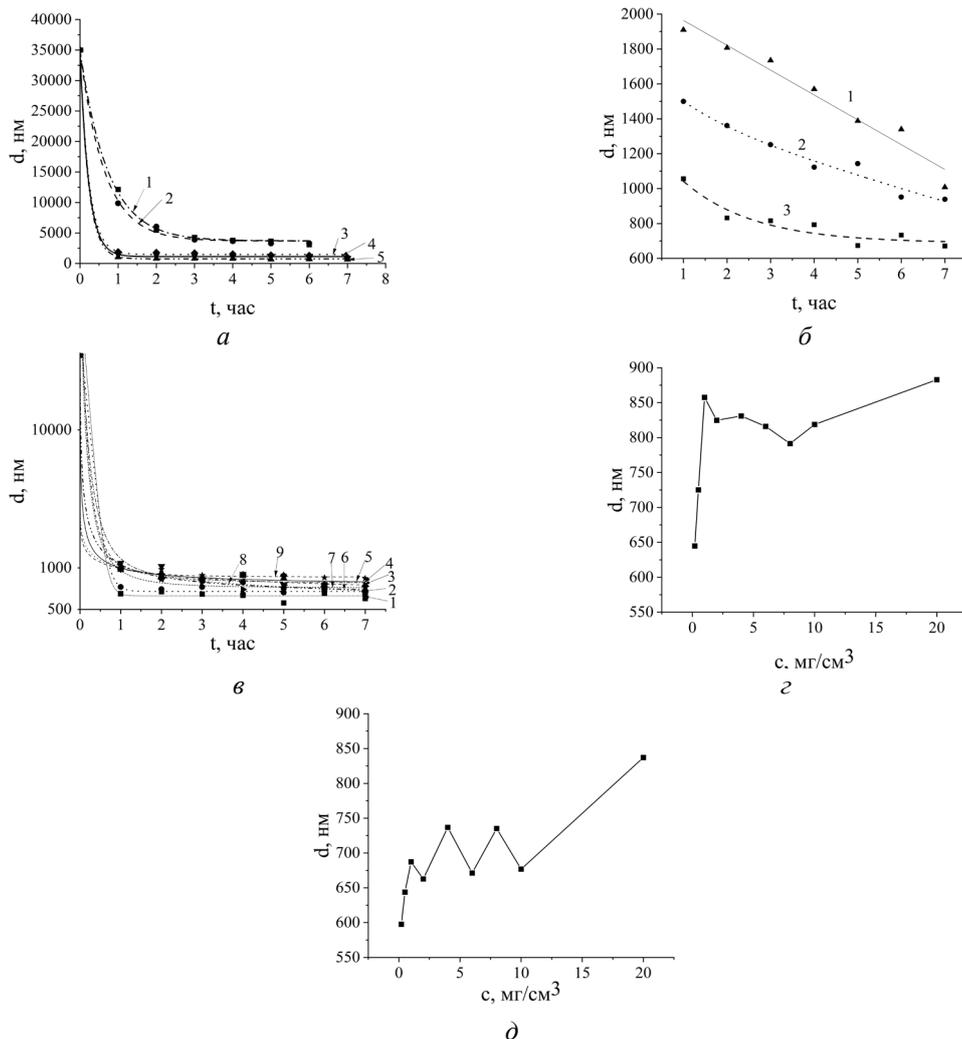


Рис. 1. Зависимости среднего размера частиц от времени ультразвуковой обработки (а, б) и концентрации суспензий (в-д):

а – для различных дисперсионных сред, концентрация твердой фазы 6 мг/см^3 (1 – вода; 2 – ФПАВ+вода; 3 – н-метилпирролидон; 4 – диэтиленгликоль; 5 – этиленгликоль); б – линейная шкала после 1 часа обработки (1 – н-метилпирролидон; 2 – диэтиленгликоль; 3 – этиленгликоль); в – для различных концентраций (среда – ЭГ) (1 – 0.2 мг/см^3 ; 2 – 0.5 мг/см^3 ; 3 – 1 мг/см^3 ; 4 – 2 мг/см^3 ; 5 – 4 мг/см^3 ; 6 – 6 мг/см^3 ; 7 – 8 мг/см^3 ; 8 – 10 мг/см^3 ; 9 – 20 мг/см^3); г – зависимость среднего размера частиц от концентрации твердой фазы после 3 часов УЗ-обработки; д – зависимость среднего размера частиц от концентрации твердой фазы после 7 часов УЗ-обработки

Fig. 1. Dependences of the average particle size on the duration of the ultrasonic treatment (a, b) and the concentration of the suspensions (c-e)

для всех типов растворителей, хотя различия в средних размерах частиц по окончании ультразвуковой обработки сохранялись (см. рис.1б). Стоит отметить, что попытки проведения эксфолиации в глицерине не увенчались успехом и приводили к реагломерации частиц без изменения размеров, что может быть связано с чрезмерной вязкостью этого вещества и интенсивным затуханием звуковых колебаний.

На рис. 1в приведены кинетические зависимости средних размеров частиц в суспензиях графита в ЭГ при различных концентрациях. Видно, что наибольшее изменение среднего размера происходит в течение первого часа обработки, а существенные различия сохраняются в первые 3-4 часа (ср. разницу шкал на рис. 1г и д).

После 3 часов диспергирования (рис. 1г) наблюдаются относительно невысокие средние размеры частиц для суспензий с низкой концентрацией твердой фазы (640 и 720 нм для 0.2 и 0.5 мг/см³ соответственно), остальные образцы имеют размеры частиц в диапазоне примерно 800-850 нм. Этот факт можно связать с тем, что на начальном этапе эксфолиации, вероятно, большую роль играет вероятность столкновений частиц графита с кавитационными пузырьками, а также межчастичных соударений. Конечные размеры частиц (рис. 1д) в полученных суспензиях возрастают с увеличением концентрации, при этом значения средних размеров для концентраций от 1 до 10 мг/см³ приближаются к значениям для более низких концентраций. Из этого можно предположить, что чем ниже концентрация, тем быстрее образуются малослойные графеновые частицы (МСГЧ), однако при низкой концентрации исходного графита их абсолютное количество относительно мало; по окончании обработки процентный выход МСГЧ для образцов 1-10 мг/см³ приближается к выходу из суспензий с концентрациями 0.2 и 0.5 мг/см³.

Поскольку к суммарному времени ультразвуковой обработки 7 часов размеры частиц в суспензиях перестают изменяться, возможности процесса эксфолиации в применяемом аппаратурном оформлении к данному моменту исчерпываются. Можно оценить энергозатраты на проведение прямой ультразвуковой эксфолиации. Из данных о количестве передаваемой установкой полезной мощности (18 Вт), определенной калориметрическим методом по стандартной методике [20], легко вычислить, что на весь процесс эксфолиации затрачивается 453.6 кДж энергии. Таким образом, удельные энергозатраты на получение МСГЧ составляют (для концентрации от 20 до 0.1 мг/см³ соответственно) 0.453-90.6 Дж/г в зависимости от концентрации

природного графита в исходной суспензии. Например, для типичной концентрации 6 мг/см³ они составят 1.512 Дж/г. Для сравнения, при измельчении графита высокоинтенсивным шаровым помолом до тех же размеров частиц около 700 нм они составят более 1000 Дж/г [21]. Следовательно, жидкофазная ультразвуковая эксфолиация графита в ЭГ является крайне энергоэффективным процессом.

На рисунке 2а приведены зависимости удельной электропроводности (κ) суспензий от времени диспергирования. Из данных рисунка 2а видно, что в целом закономерность связи природы дисперсионной среды с размерами частиц в данном случае нарушается – суспензии на водной основе отличаются более высокими значениями κ . Очевидно, что размер и концентрация частиц в данном случае не в полной мере определяют перенос тока через суспензию. Действительно, на электропроводность коллоидных систем оказывает влияние целый ряд факторов. В классической теории агрегативной устойчивости и электрокинетических явлений в дисперсных системах Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) удельная электропроводность достаточно разбавленных систем в основном определяется свойствами двойного электрического слоя и дисперсионной среды [22]:

$$\kappa = \frac{k\varepsilon^2\zeta^2(1 + \chi r)}{8\pi^2 r^2 \eta}, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, обусловленный выбором системы единиц; ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ζ – дзета-потенциал поверхности частиц; χ – величина, обратно пропорциональная толщине двойного электрического слоя на границе фаз; r – средний эквивалентный радиус частиц; η – динамическая вязкость дисперсионной среды.

Примечательно, что собственные электрофизические свойства частиц дисперсной фазы или ее концентрация в это выражение не входят. Тем не менее, с

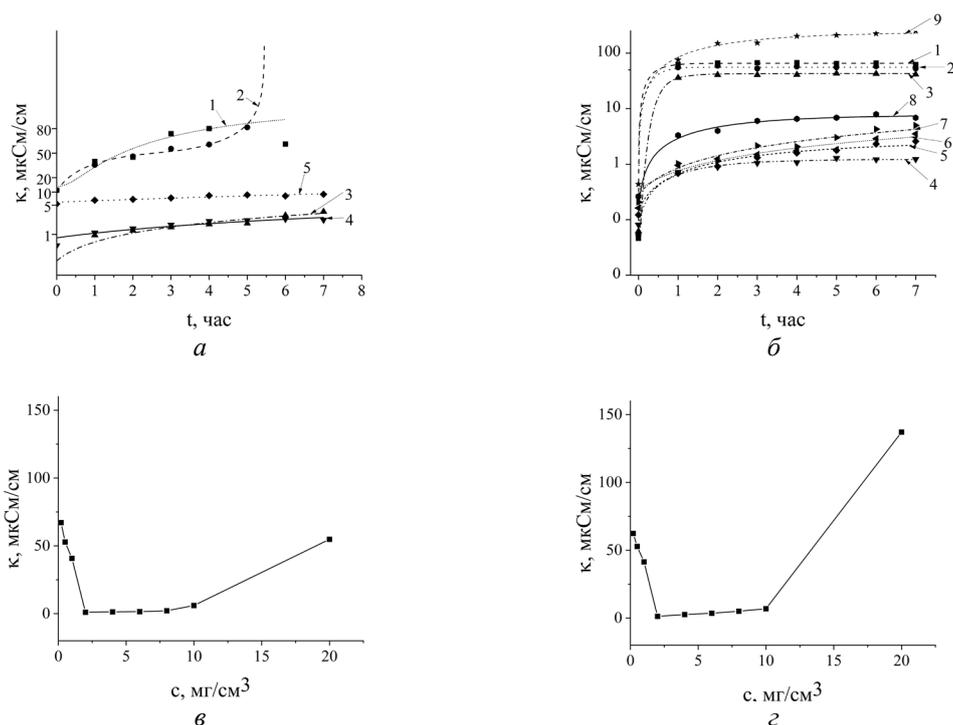


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности суспензий от времени ультразвуковой обработки (а, б) и концентрации суспензий (в, г):

а – для различных дисперсионных сред, концентрация твердой фазы 6 мг/см³ (1 – вода; 2 – ФПАВ+вода; 3 – этиленгликоль; 4 – диэтиленгликоль; 5- н-метилпирролидон); б – для различных концентраций (среда – ЭГ) (1 – 0,2 мг/см³; 2 – 0,5 мг/см³; 3 – 1 мг/см³; 4 – 2 мг/см³; 5 – 4 мг/см³; 6 – 6 мг/см³; 7 – 8 мг/см³; 8 – 10 мг/см³; 9 – 20 мг/см³); в – зависимость удельной электропроводности от концентрации твердой фазы после 3 часов УЗ-обработки; г – зависимость удельной электропроводности от концентрации твердой фазы после 7 часов УЗ-обработки

Fig. 2. Dependences of the specific electrical conductivity of suspensions on the duration of ultrasonic treatment (a, b) and the concentration of the suspensions (c, d)

учетом того, что для ЭГ и ДЭГ имеют ϵ около 36, НМП – 30, а вода – 80.4, а также пониженную по сравнению с перечисленными органическими средами вязкость, следует ожидать минимум сорокакратного отличия данных по электропроводности в органических средах по сравнению с водой с учетом квадратичной зависимости κ от ϵ . Дополнительно стоит отметить, что для суспензий в органических средах, как правило, характерны гораздо меньшие значения дзета-потенциалов и толщин двойного электрического слоя по сравнению с водными коллоидными системами [22], что связано с их более низкой ϵ , полярностью и склонностью к сольватации. Тем не менее, в данном случае (рис. 2а) разница в значениях κ между суспензиями на водной и органических

основах при концентрации 6 мг/см³ заметно меньше, причем очевидно (рис. 2б) повышается с ростом концентрации суспензии. Например, для суспензии на основе ЭГ с концентрацией 20 мг/см³ κ заметно выше, чем для водной при отличиях в размерах частиц менее порядка. Таким образом, в данном случае концентрация частиц явно оказывает значительное влияние на электропроводность системы.

Эффект структурирования и образования перколяционных сеток для концентрированных коллоидных систем надежно установлен [23, 24]. В этом случае продуктивнее оказываются подходы, учитывающие собственные электрические свойства частиц. Электропровод-

ность коллоидных систем с высокой собственной проводимостью частиц будет описываться известными для композиционных материалов моделями типа «проводник-диэлектрик». В простейшем случае, для суспензии проводящих частиц этот класс уравнений имеет вид, соответствующий симметричной теории Брюгге-мана [25]. Безусловно, электрокинетические свойства коллоидной системы также должны оказывать влияние на величину κ и в концентрированных суспензиях, однако полноценная количественная теория концентрированных коллоидных систем с проводящими частицами на текущий момент не построена.

Дополнительно обращает на себя внимание тот факт (рис. 2б), что электропроводность всех исследованных суспензий резко возрастает в первые часы ультразвуковой обработки и затем стабилизируется. Из данных рис. 2в и г видно, что концентрационные зависимости κ через 3 и 7 часов обработки имеют принципиально одинаковый характер с минимумом в области средних концентраций и резким возрастанием к 20 мг/см^3 . Тот факт, что зависимости явно не носят перколяционного характера, и электропровод-

ность суспензий в области малых концентраций выше, чем в области средних, может указывать на принципиально разный механизм эксфолиации в различных концентрационных областях.

Контактные явления часто являются лимитирующим фактором в проводимости гетерогенных систем «графен – диэлектрик» [26]. Приняв, что суммарная вероятность межчастичных контактов должна зависеть не только от концентрации, но и от общего количества частиц в суспензии, была построена зависимость κ от обратного квадрата среднего размера частиц в процессе эксфолиации (рис. 3). Так как полученная зависимость близка к линейной, следует сделать вывод, что основным фактором, определяющим повышение электропроводности суспензий в процессе эксфолиации, является именно рост вероятности межчастичных контактов, связанный с уменьшением размеров частиц и ростом их количества.

На рис. 4 приведено характерное распределение частиц суспензии по размерам после завершения процесса эксфолиации. Видно, что распределение мономодальное, однако имеет заметное плечо в

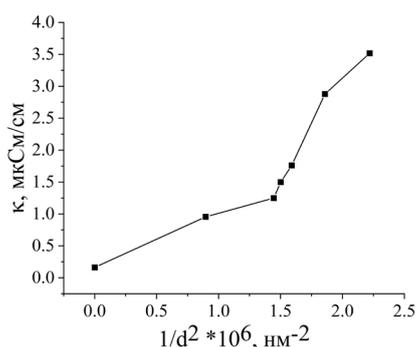


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности суспензий от $1/d^2$ для концентрации дисперсной фазы 6 мг/см^3

Fig. 3. Dependence of the specific electrical conductivity of the suspensions on $1/d^2$ when the concentration of the dispersed phase is 6 мг/см^3

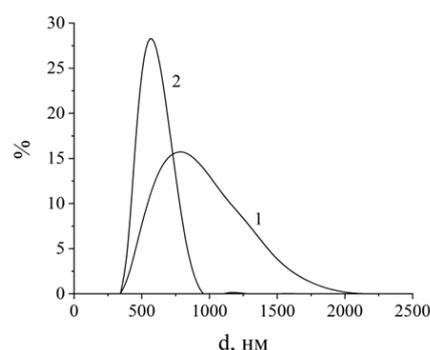


Рис. 4. Распределение частиц по размерам до (1) и (2) после центрифугирования (концентрация дисперсной фазы 6 мг/см^3 , среда – ЭГ)

Fig. 4. Size distribution of the particles before (1) and after (2) the centrifugation (the concentration of the dispersed phase is 6 мг/см^3 , medium – ethylene glycol)

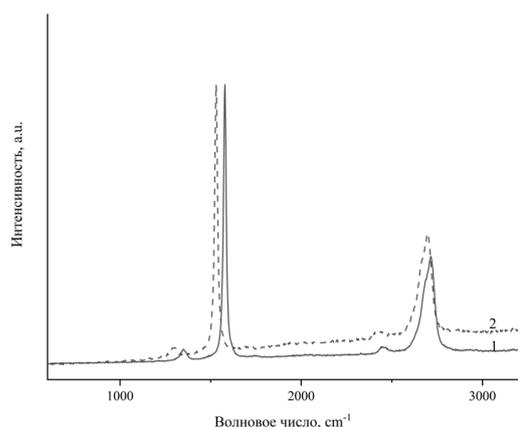


Рис. 5. Рамановские спектры суспензии в ЭГ с концентрацией исходного графита 6 мг/см^3 после обработки в течение 7 часов:

1 – фугат, 2 – осадок

после центрифугирования

Fig. 5. Raman spectra of the suspension in ethylene glycol with the concentration of the initial graphite of 6 мг/см^3 after 7 hours of treatment: 1 – centrate, 2 – precipitate resulting from centrifugation

сторону крупных размеров частиц, что может быть связано с наличием недоизмельченных частиц и агломератов. Центрифугирование является эффективным методом разделения сложных смесей, образующихся при эксфолиации, а также способом получения прозрачных проводящих суспензий [27]. В работе [28] показано, что не только ультрацентрифугирование, но и мягкая обработка при угловых скоростях 2000-8000 об/мин. позволяет получать прозрачные суспензии с высоким выходом МСГЧ. Из данных рис. 4 видно, что центрифугирование приводит к резкому снижению содержания крупных частиц и исключает наличие агломератов. Дифференциальная кривая распределения точно описывается нормальным мономодальным распределением. Несмотря на то, что выход твердой фазы после центрифугирования составил порядка 5 масс.%, эта величина является приемлемой для эксфолиации в органических средах, где нормальным считается уровень 1-2 масс.% [1].

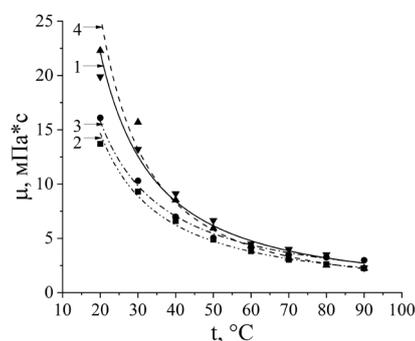


Рис. 6. Зависимость вязкости суспензий с различной концентрацией твердой фазы от температуры

(1 – ЭГ (чистый); 2 – концентрация 1 мг/см^3 ; 3 – 4 мг/см^3 ; 4 – 10 мг/см^3)

Fig. 6. Dependence of the viscosity of suspensions with different concentrations of the solid phase on the temperature (1 – ethylene glycol (pure); 2 – concentration of 1 мг/см^3 ; 3 – 4 мг/см^3 ; 4 – 10 мг/см^3)

Влияние центрифугирования на структуру получаемых в осадке и фугате частиц оценивали методом рамановской спектроскопии. На рис. 5 приведены рамановские спектры для фугата и осадка суспензий в ЭГ с концентрацией дисперсной фазы 6 мг/см^3 после обработки в течение 7 часов. Значения параметров I_{2D}/I_G и I_D/I_G приведены в таблице. Очевидно, что центрифугирование позволяет повысить выход МГСЧ в фугате, на что указывает увеличение параметра I_{2D}/I_G , причём наблюдаемые значения данного параметра соответствуют преобладанию двухслойных МСГЧ [29].

Вместе с тем, показатель I_D/I_G , связанный с уровнем дефектности материалов на основе графита, удалось измерить только на отдельных частицах. Значительное количество измерений высушенных суспензий не выявило наличия пика D, что указывает на общее снижение дефектности получаемых МГСЧ. В литературе [10, 12, 27] отсутствие пика D для частиц графена, полученных методом жидкофазной эксфолиации, ранее не наблю-

далось, и интенсивность пика D на спектрах суспензий МГСЧ, приведённых в работах [10, 12, 27], значительно выше, чем для спектров приведённых на рис. 5.

Вязкость (μ) является одним из наиболее практически важных структурно-механических свойств коллоидных систем с проводящими частицами, т.к. уровень вязкости при рабочих температурах определяет применимость их для изготовления, например, чернил для гибкой электроники или высокотеплопроводных охлаждающих жидкостей. Исследовались температурные зависимости вязкости для суспензий с низкой (1 мг/см^3), средней (4 мг/см^3) и высокой (10 мг/см^3) концентрациями. Из зависимостей на рис. 6 можно увидеть, что с увеличением концентрации графита незначительно растёт и вязкость суспензий, однако при температуре более 50°C значения становятся схожими, то есть разница в вязкостях суспензий при повышенной температуре исчезает.

В целом, вязкости суспензий слабо отличаются от чистого ЭГ и друг от друга. Реологические данные свидетельствуют о возможности применения препаратов на основе ЭГ в качестве проводящих чернил с этой точки зрения, т.к. они удовлетворяют общепринятым требованиям для низковязких чернил, предназначенных для струйной печати (динамическая вязкость $1\text{-}20 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ до температур $50\text{-}70^\circ\text{C}$ [30]).

Заключение

В результате проведенной работы поставлены результаты применения воды и органических веществ в качестве дисперсионной среды для эксфолиации природного графита и установлено, что применение ЭГ, обладающего поверхностной энергией, близкой к поверхностной энергии графита, позволяет проводить процесс получения суспензий МГСЧ с большей эффективностью, чем в других средах. Энергоэффективность процесса ультразвуковой эксфолиации графита в

этиленгликоле очень высока – удельные энергозатраты на уменьшение размеров до субмикронных значительно ниже по сравнению с энергозатратами при высокоэнергетическом шаровом помоле. Электропроводность получаемых суспензий варьируется от 0.3 до 140 мкСм/см , причём зависимость электропроводности от концентрации графита в исходной суспензии носит сложный характер: с точки зрения достижения максимальных значений электропроводности, оптимальными являются концентрации низкие (до 0.5 мг/см^3), что совпадает с известными литературными данными [5], и высокие (более 10 мг/см^3) концентрации, что не было описано ранее, и, по видимому, потребует дополнительных исследований. С другой стороны, повышение электропроводности в процессе эксфолиации удовлетворительно объясняется ростом вероятности межчастичных контактов в процессе измельчения.

Центрифугирование при небольших угловых скоростях (4000 об/мин.) позволяет эффективно отделить крупные частицы и агломераты, а также приводит к повышению содержания и степени совершенства МГСЧ в прозрачных суспензиях, что показано методом рамановской спектроскопии.

В исследованном концентрационном интервале вязкость суспензий лишь незначительно отличается от вязкости чистого ЭГ в интервале температур $20\text{-}90 \text{ C}$, что делает их пригодными для изготовления проводящих чернил для гибкой электроники. Полученные суспензии МГСЧ в ЭГ обладают достаточно высокой электропроводностью (до 130 мкСм/см), сравнимой с лучшими аналогами, известными из литературы [30].

Полученные результаты показывают перспективность исследований в области выбора экологически приемлемых дисперсионных сред для проведения процесса жидкофазной эксфолиации и эф-



фективных методов серийного производства высококачественных графеновых препаратов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы/References

1. Xu Y., Cao H., Xue Y., Li B., Cai W. Liquid-phase exfoliation of graphene: an overview on exfoliation media, techniques, and challenges. *Nanomaterials*. 2018; 8(11): 942. <https://doi.org/10.3390/nano8110942>
2. Jayaramulu K., Horn M., Schneemann A., Saini H., Bakandritsos A., Ranc V., Fischer R.A. Covalent graphene-mof hybrids for high-performance asymmetric supercapacitors. *Advanced materials*. 2020; 33(4): 2004560. <https://doi.org/10.1002/adma.202004560>
3. Wang Z., Shaygan M., Otto M., Schall D., Neumaier D. Flexible Hall sensors based on graphene. *Nanoscale*. 2016; 8(14): 7683-7687. <https://doi.org/10.1039/C5NR08729E>
4. Peña-Bahamonde J., Nguyen H.N., Fanourakis S.K., Rodrigues D.F. Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences. *Journal of nanobiotechnology*. 2018; 16(75): 17. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0400-z>
5. Franco M., Correia V., Marques P., Sousa F., Silva R., Figueiredo B.R., Bernardes A., Silva A.P., Lanceros-Mendez S., Costa P. Environmentally friendly graphene-based conductive inks for multitouch capacitive sensing surfaces. *Advanced materials interfaces*. 2011; 8(18): 2100578. <https://doi.org/10.1002/admi.202100578>
6. Htwe Y.Z.N., Mariatti M. Printed graphene and hybrid conductive inks for flexible, stretchable, and wearable electronics: Progress, opportunities, and challenges. *Journal of science: advanced materials and devices*. 2022; 7(2): 100435. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100435>
7. Shahil K.M.F., Balandin A.A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites

вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

as highly efficient thermal interface materials. *Nano letters*. 2012; 12(2): 861-867. <https://doi.org/10.1021/nl203906r>

8. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012; 490(7419): 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>

9. Yi M., Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of material chemistry A*. 2015; 3(22): 11700-11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>

10. Samoilov V.M., Nikolaeva A.V., Danilov E.A., Erpuleva G.A., Trofimova N.N., Abramchuk S.S., Ponkratov K.V. Preparation of aqueous graphene suspensions by ultrasonication in the presence of a fluorine-containing surfactant. *Inorganic materials*. 2015; 51(2): 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.051>

11. Guardia L., Fernández-Merino M.J., Paredes J.I., Solís-Fernández P., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon*. 2011; 49(5): 1653-1662. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.049>

12. Buzaglo M., Shtein M., Kober S., Lovrinčić R., Vilan A., Regev O. Critical parameters in exfoliating graphite into graphene. *Physical chemistry chemical physics*. 2013; 15(12): 4428-4435. <https://doi.org/10.1039/C3CP43205J>

13. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., Coleman J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*. 2008; 3(9): 563-568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>



14. Sun X., Sun H., Li H., Peng H. Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene. *Advanced materials*. 2013; 25:5153-5176. <https://doi.org/10.1002/adma.201301926>
15. Haar S., El Gemayel M., Shin Y., Melinte G., Squillaci M.A., Ersen O., Casiraghi C., Ciesielski A., Paolo Samori P. Enhancing the liquid-phase exfoliation of graphene in organic solvents upon addition of n-octylbenzene. *Scientific reports*. 2015; 5(1): 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep16684>
16. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "surface tension". Encyclopaedia Britannica, 1 Jun. 2020, <https://www.britannica.com/science/surface-tension>. Accessed 29 April 2022
17. Azizian S., Hemmati M. Surface tension of binary mixtures of ethanol+ethylene glycol from 20 to 50 C. *Journal of chemical & engineering data*. 2003; 48(3): pp. 662-663. <https://doi.org/10.1021/je025639s>
18. Li L., Zhang J., Li Q., Guo B., Zhao T., Sha, F. Density, viscosity, surface tension, and spectroscopic properties for binary system of 1, 2-ethanediamine+ diethylene glycol. *Thermochimica acta*. 2014; 590: 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.034>
19. Nikolaeva A.V., Samoilov V.M., Danilov E.A., Mayakova D.V., Trofimova N.N., Abramchuk S.S. Effektivnost' primeneniya poverkhnostno-aktivnykh veshchestv i organicheskikh dobavok pri poluchenii vodnykh suspenzii grafena iz prirodnogo grafita pod vozdeistviem ul'trazvuka. *Perspektivnye materialy*. 2015; 51(2): 44-56.
20. Ershov Y.A., Akopyan V.B., Shchukin S.I. Ultrasound in medicine, veterinary medicine and biology : a textbook for universities. 3rd ed. M.: Urait. 2020. 224 p.
21. Samoilov V.M., Streletskii A.N. Vliyanie sverkh-tonkogo izmel'cheniya na kristallicheskiy strukturu i grafitiruemost' uglevodnykh napolnitelei. *Khimiya tverdogo topliva*. 2004; 2: 53-59. (In Russ.)
22. Voyutsky S.S. Course of colloidal chemistry. M. Chemistry. 1964. 574 c.
23. Kazemi F., Mohammadpour Z., Naghib S.M., Zare Y., Rhee K.E. Percolation onset and electrical conductivity for a multiphase system containing carbon nanotubes and nanoclay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021; 15: 1777-1788. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.131>
24. Kyrylyuk A.V., van der Schoot P. Continuum percolation of carbon nanotubes in polymeric and colloidal media. *Proceedings of the national academy of sciences*. 2008; 105: 24: pp. 8221-8226. <https://doi.org/10.1073/pnas.0806423105>
25. McLachlan D. S. Equations for the conductivity of macroscopic mixtures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986; 19(9); pp. 1339. DOI:10.1088/0022-3719/19/9/007
26. Samoilov V.M., Danilov E.A., Nikolaeva A.V., Ponomareva D.V. Electrical conductivity of a carbon reinforced alumina resistive composite material based on synthetic graphite and graphene. *Inorganic Materials*. 2018; 54(6): 601-609. <https://doi.org/10.1134/S0020168518060110>
27. Green A. A., Hersam M. C. Emerging methods for producing monodisperse graphene dispersions. *The journal of physical chemistry letters*. 2010; 1(2): 544-549. <https://doi.org/10.1021/jz900235f>
28. Danilov E.A., Samoilov V.M., Dmitrieva V.S., Nikolaeva A.V., Ponomareva D.V. Manufacturing transparent conducting films based on directly exfoliated graphene particles via Langmuir-blodgett technique. *Inorganic materials: applied research*. 2018; 9(5); 794-802. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050064>
29. Lee T.R. Quantitative correlation between interlayer distance and shear rate in liquid-based exfoliation of graphene layers. *Carbon*. 2018; 129: 661-666.
30. Fernandes I.J., Aroche A.F., Schuck A. Lamberty P., Peter C.L., Hasenkamp W., Rocha T.L.A.C. Silver nanoparticle conductive inks: Synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. *Scientific reports*. 2020; 10(1): 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65698-3>



Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Данилов – начальник лаборатории синтеза и исследования новых материалов, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

В.М. Самойлов – д.т.н., главный научный сотрудник, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

Т.С. Калякин – стажер-исследователь, АО «НИИГрафит»; бакалавр кафедры химической технологии углеродных материалов и природных энергоносителей, Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва, Россия

А.Б. Шахназарова – младший научный сотрудник, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

А.В. Находнова – к.т.н., старший научный сотрудник, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

E.A. Danilov – Head of Laboratory, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: danilovegor1@gmail.com

V.M. Samoilov – Doctor of Technical Sciences, Chief Research Fellow, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: vsamoylov@nii-grafit.org

T.S. Kalyakin – Trainee Researcher, JSC “NII-grafit”; bachelor, department of chemical technology of carbon materials and natural energy carriers, Dmitry Mendeleev University, Moscow, Russian Federation, E-mail: t.s.kalyakin@gmail.com

A.B. Shakhnazarova – junior researcher, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: shakhnazarova.alexandra@gmail.com

A.V. Nakhodnova – Candidate of Technical Science, Senior Research Fellow, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: AVNakhodnova@rosatom.com

Статья поступила в редакцию 20.05.2022; одобрена после рецензирования 26.09.2022; принята к публикации 29.09.2022.

The article was submitted 20.05.2022; approved after reviewing 26.09.2022; accepted for publication 29.09.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.42:546.791.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10601

Сорбция радиоактивных элементов синтетическими сорбентами

Фидан Нариман кызы Бахманова^{1✉},

Севи́ндж Рафи́г гызы Га́джиева¹, Фа́миль Му́са оглу́ Чыра́гов¹

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, fidan_chem@rambler.ru[✉]

Аннотация. Одной из актуальных задач и трудоемких процедур современной аналитической практики является анализ различных объектов сложного химического состава, имеющие следы тория (IV) и урана(VI), широко распространённых в окружающей среде. В этом направлении перспективны исследования на повышение чувствительности и избирательности анализа (сорбционно-спектрофотометрические методы). Успешным решением подобных задач является предварительное избирательное выделение - концентрирование элементов полимерными комплексообразующими сорбентами. Для сорбционно-фотометрического определения урана(VI) и тория (IV) был исследован сорбент, синтезированный путем модификации сополимера малеинового ангидрида со стиролом. В работе определены оптимальные условия сорбции радиоактивных металлов синтезированным сорбентом. Установлено, максимальная степень сорбции для тория (IV) наблюдается при pH 4, для урана(VI) – при pH 6. Б Исследовали также процесс десорбции из сорбента поглощенного металла. Отмечено, что в хлорной кислоте происходит максимальное извлечение урана (VI) и тория (IV) из сорбента.

Ключевые слова: торий (IV), уран(VI), сорбент, концентрирование, фотометрическое определение.

Для цитирования: Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Сорбция радиоактивных элементов синтетическими сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 466-472. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10601>

Original article

Sorption of radioactive elements on synthetic sorbents

Fidan N. Bahmanova^{1✉}, Sevinj R. Hajiyeva¹, Famil M. Chyragov¹

¹Baku State University, Baku, Azerbaijan, fidan_chem@rambler.ru[✉]

Abstract. An important and challenging task of the modern analytical practice is the analysis of objects with complex chemical compositions which include traces of thorium(IV) and uranium(VI) and can be found anywhere in the environment. In this regard, studies of increased sensitivity and selectivity of the analysis (sorption-spectrophotometric methods) are very promising. An effective method is the preliminary selective extraction and concentration of elements by complexing polymeric sorbents. To perform the photometric determination of uranium(VI) and thorium(IV) we studied a sorbent synthesised by means of the modification of a copolymer of maleic anhydride with styrene. The study determined the optimum conditions for the sorption of radioactive metals on the synthesised sorbent. The maximum degree of sorption of thorium(IV) was observed when the pH was 4. The maximum sorption of uranium(VI) was observed when the pH was 6. We also studied the desorption of the absorbed metal from the sorbent. The maximum degree of extraction of uranium(VI) and thorium(IV) from the sorbent was observed in perchloric acid.

Keywords: thorium(IV), uranium(VI), sorbent, concentration, photometric determination.



For citation: Bahmanova F.N., Najiyeva S.R., Chyragov F.M. Sorption of radioactive elements on synthetic sorbents. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 466-472. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10601>

Введение

Одной из актуальных задач и трудоемких процедур современной аналитической практики является анализ различных объектов сложного химического состава, имеющих следы тория (IV) и урана(VI), широко распространенных в окружающей среде. Прямое определение следов тория и урана в присутствии макроколичеств мешающих фоновых элементов в природных и технических объектах служит причиной значительного снижения точности и чувствительности определения. В связи с этим возрастает необходимость разработки высокоизбирательных, высокочувствительных методов определения микроколичеств тория(IV) и урана(VI). В этом направлении перспективны исследования на повышение чувствительности и избирательности анализа (сорбционно-спектрофотометрические методы). Успешным решением подобных задач является сочетание предварительного избирательного выделения – концентрирования элементов полимерными комплексообразующими сорбентами.

Концентрирование следов элементов заняло в настоящее время существенное место в системе методов аналитической химии. Оно способствует препаративному получению необходимых компонентов и удалению вредных из растворов. Известно много методов концентрирования микроколичеств элементов, например, для концентрирования и отделения тория(IV) и урана(VI) используют методы испарения, сублимации и сорбции, особенно ионный обмен [1-7]. В работах [8-15] исследована сорбция урана и тория разными хелатообразующими сорбентами. Целью настоящей работы являлось проведение концентрирования тория(IV) и урана(VI) полимерным комплексообразующим сорбентом.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использованы реактивы квалификации не ниже «х.ч.» или «ч.д.а.». Маточные растворы тория(IV) и урана(VI) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили путем растворения точных навесок Th(NO₃)₄ и UO₂(NO₃)₂·6H₂O в дистиллированной воде по методике [16]. Растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферами поддерживали необходимое значение pH среды. Рассчитанными количествами KCl создавали ионную силу раствора. 2,2ϕ,3,4-Тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол был использован для фотометрического определения металлов. Фрагмент амина, использованный во время синтеза полимерного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, представляет собой сульфаниловую кислоту.

Синтез сорбента проводили по методике [17], сушку полученного сорбента выполняли при 50-60°C. Для измеренния оптической плотности растворов использовали фотоколориметр марки КФК-2. На иономере pHС-25 со стеклянным электродом контролировали pH раствора.

Для исследования сорбции урана(VI) и тория (IV) в статических условиях использовали растворы с общим объемом 20 см³. К 30 мг сорбента добавляли раствор металлов и оставляли в буферной среде при pH=1-8. После установления сорбционного равновесия в исследуемой системе смесь фильтровали и проводили измерения.

Обсуждение результатов

В работе изучено влияние кислотности раствора на сорбционную емкость экспериментального образца сорбента (рис. 1). Установлено, что степень сорбции при pH 4 (торий (IV)) и pH 6 (уран(VI)) проходит через максимум. Из рисунка видно,

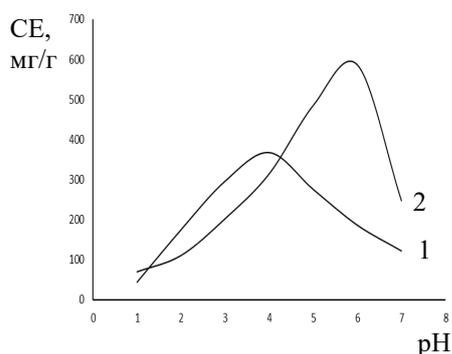


Рис. 1. Зависимость сорбции урана(VI) и тория (IV) от pH среды:
 1 – Th(IV); 2 – U(VI)
 Fig. 1. Dependence of sorption of uranium(VI) and thorium (IV) on the pH of the medium: 1 – Th(IV); 2 – U(VI)

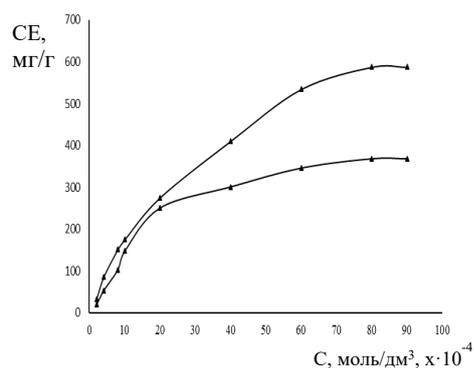


Рис. 2. Изотермы сорбции урана и тория (IV) с синтезированным сорбентом:
 $m_{\text{сорб}}=50$ мг, $V=20$ см³, pH=5.
 1 – U(VI), 2 – Th(IV)
 Fig. 2. Sorption isotherms of uranium and thorium(IV) with the synthesised sorbent:
 $m_{\text{sorb}}=50$ mg, $V=20$ cm³, pH=5.
 1 – U(VI), 2 – Th(IV)

что для тория сорбционная емкость максимальна при pH=4, а для урана при pH=6.

С целью определения оптимальных условий сорбции урана(VI) и тория (IV) полученным сорбентом исследовали зависимость сорбционной емкости адсор-

бента от концентрации металла. На рисунке 2 представлены изотермы сорбции исследуемых металлов полученным образцом сорбента. Количество сорбированного металла увеличивается с увеличением концентрации металлов в растворе, а при концентрации равной

Таблица 1. Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения (%) урана(VI) и тория (IV).

Table 1. Effect of the concentration of acids on the degree of extraction (%) of uranium(VI) and thorium(IV).

Кислота	Концентрация, моль/дм ³	Степень десорбции, %	
		Th(IV)	U(VI)
HCl	0.5	85	67
	1.0	89	73
	1.5	91	78
	2.0	92	81
HClO ₄	0.5	89	88
	1.0	92	94
	1.5	95	94
	2.0	95	96
HNO ₃	0.5	84	82
	1.0	89	85
	1.5	91	88
	2.0	91	91
H ₂ SO ₄	0.5	79	81
	1.0	83	85
	1.5	83	91
	2.0	85	93



Таблица 2. Результаты сорбции сорбента после его регенерации.

Table 2. The results of sorption of the sorbent after its regeneration.

Цикл	1	2	3	4	5	6	7	8
СЕ, мг/г (U)	587	587	587	587	587	587	584	400
СЕ, мг/г (Th)	367	367	367	367	367	367	363	300

$8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ сорбционная емкость доходит до максимального значения: СЕ=587 мг/г для урана, СЕ=367 мг/г для тория.

Известно [18], что на твердофазную матрицу и состояние функциональных групп аналитического реагента существенно влияет ионная сила раствора. Поэтому в работе исследовано влияние ионной силы внешнего раствора в диапазоне значений 0.1-1.2 на сорбционную емкость. Установлено, что увеличение ионной силы раствора отрицательно влияет на свойства сорбента. Причиной этому служит экранирование координационно-активных групп под действием ионов электролита [18]. Все следующие эксперименты для тория проводились в растворах с ионной силой 0.6, а для урана с ионной силой 1.4. Установлено, что время достижения равновесия в системе раствор ионов металла – сорбент составляет 1 час.

Для исследования возможности десорбции ионов металлов урана (VI) и тория (IV) из сорбента использовали растворы разных минеральных кислот с одинаковыми концентрациями (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl). Эксперимент показал, что в хлорной кислоте происходит максимальная десорбция урана (VI) и тория (IV) (табл.1).

Список литературы

1. Krishna D.G., Devi Ch.K. Determination of thorium (IV) in presence of micellar medium using 4-hydroxy 3,5-dimethoxy benzaldehyde-4-hydroxy benzoylhydrazone by spectrophotometry // *International Journal of Chemical Science and Technology*. 2012. Vol. 2. No 2. pp. p.29-31.

Вовремя исследования была изучена возможность использования сорбента после регенерации. Результаты анализа показали, что после регенерации сорбента его можно использовать 6-7 циклов повторно. Результаты анализа представлены в таблице 2.

Заключение

Проведенное исследование показало, что для сорбционно-фотометрического определения радиоактивных металлов возможно использовать сорбент, содержащий фрагменты п-сульфаниловой кислоты, полученный модификацией сополимера малеинового ангидрида со стиролом. По сравнению с сорбентами известными в литературе [1-7], примененный сорбент для определения микроколичеств урана(VI) и тория(IV), обладает более высокими сорбционными свойствами как сорбционная емкость, время анализа. После регенерации его можно использовать 6-7 цикла повторно.

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. Shiri S., Delpisheh A., Haeri A., Poornajaf A., Khezeli T., Badkiu N. Floation-spectrophotometric determination of thorium, using complex formation with Eriochrome Cyanine R // *Anal Chem Insights*. 2011. Vol. 6. pp. 1-6.

3. Khan M.H., Muhammad H., Bukhari S.M.H., Akbar A. Spectrophotometric determination of microamounts of thorium with thoriin in the presence of cetylpyridinium



chloride as surfactant in perchloric acid // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014. Vol. 301. No 3. pp. 703-709.

4. Fawwaz I.K., Najla'a H.S., Shaybe M.M. Sorption of uranium(VI) and thorium(IV) by jordanian bentonite // *Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 13. p. 13.

5. Hou X., Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples // *Analytica chimica acta*. 2008. Vol. 608. pp. 105-139.

6. Guerra D.L., Viana R.R., Airoidi C. Adsorption of thorium(IV) on chemically modified amazon clays // *J. Braz. Chem. Soc*. 2009. Vol. 20. No 6. pp. 1164-1174.

7. Магеррамов А.М., Алева Р.А., Алиева З.М., Бахманова Ф.Н., Чырагов Ф.М. Концентрирование тория(IV) хелатообразующим сорбентом // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов*. 2018. Т. 84. № 3. С. 21-24.

8. Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М. Концентрирование урана хелатообразующим сорбентом на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 2. С. 175-179.

9. Басаргин Н.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. Определение урана(VI) в природных водах после предварительного концентрирования сорбентом, содержащим фрагменты м-амино фенола // *Журнал аналитической химии*. 2013. Т. 68. №2. С. 136-139.

10. Алиев Э.Г., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование свинца(II) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты мета-фенилендиамина. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 9. № 4. С. 107-113.

11. Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Концентрирование тория(IV) хелатообразующим сорбентом //

Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 2. С. 194-201.

12. Maharramov A.M., Hajiyeva S.R., Bahmanova F. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. Preconcentration of Uranium(VI) on a Chelating Adsorbent Followed by Photometric Determination with 2,3,4-Trihydroxy-3'-Nitro-4'-Sulfoazobenzene // *Journal of Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 66. No 5. pp. 480-483.

13. Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Определение тория (IV) в природных водах после концентрирования хелатообразующим сорбентом // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 5. С. 420-422.

14. Bahmanova F.N. Thorium(IV) Preconcentration by Chelate-Forming Adsorbents Based on a Maleic Anhydride–Styrene Copolymer // *Journal of Analytical chemistry*. 2020. Vol. 75. No 9. pp. 1116-1119.

15. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M. Sorption of Uranium (VI) Ions by a Sorbent Based on a Copolymer of Maleic Anhydride with Styrene Modified by N, N'-diphenylguanidine // *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2020. Vol. 42. No 3. pp. 413-417.

16. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. Наука. 1964. 261 с.

17. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Гамидов С.З. Сорбционное исследование меди (II) полимерным сорбентом // *Химические проблемы*. 2006. № 4. С. 161-163.

18. Мельник Т.А. Дисс. на уч. степ. канд. хим. наук. Воронеж: УГЛТУ. 2005. 114 с.

References

1. Krishna D.G., Devi Ch.K. Determination of thorium (IV) in presence of micellar medium using 4-hydroxy 3,5-dimethoxy benzaldehyde-4-hydroxy benzoylhydrazone by spectrophotometry. *International Journal of Chemical Science and Technology*. 2012; 2(2): 29-31.



2. Shiri S., Delpisheh A., Haeri A., Poornajaf A., Khezeli T., Badkiu N. Floation-spectrophotometric determination of thorium, using complex formation with Eriochrome Cyanine R. *Anal Chem Insights*. 2011; 6: 1-6. <https://doi.org/10.4137/ACI.S5949>
3. Khan M.H., Muhammad H., Bukhari S.M.H., Akbar A. Spectrophotometric determination of microamounts of thorium with thorin in the presence of cetylpyridinium chloride as surfactant in perchloric acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014; 301(3): 703-709. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3201-3>
4. Fawwaz I.K., Najla'a H.S., Shaybe M.M. Sorption of uranium(VI) and thorium(IV) by jordanian bentonite. *Journal of Chemistry*. 2013; 13: 13. <https://doi.org/10.1155/2013/586136>
5. Hou X., Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica chimica acta*. 2008; 608: 105-139. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.012>
6. Guerra D.L., Viana R.R., Airoidi C. Adsorption of thorium(IV) on chemically modified amazon clays. *J. Braz. Chem. Soc*. 2009; 20(6): 1164-1174. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000600023>
7. Magerramov A.M., Alieva R.A., Alieva Z.M. et al. Concentration of thorium (IV) with a chelating sorbent. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2018; 84(3): 21-24. (In Russ.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-3-021-024>
8. Hajiyeva S.R., Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chiragov F.M. Uranium Preconcentration with a Chelating Sorbent Based on Maleic Anhydride–Styrene Copolymer. *Radiochemistry*. 2018; 60(2): 175-179. <https://doi.org/10.1134/S1066362218020108>
9. Basargyn N.N., Maharramov A.M., Hajiyeva S.R. and etc. Determination of uranium (VI) in natural waters after preliminary concentration with a sorbent containing fragments of m-amino phenol. *Russ. J. An. Chem.* 2013; 68(2): 136-139. <https://doi.org/10.7868/S0044450213020035>. (In Russ.)
10. Aliyev EH, Bahmanova FN, Hamidov SZ, Chyragov FM. Lead (II) concentration by a chelating sorbent containing meta-phenylenediamine fragments. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020; 10(1): 107-113. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-107-113>
11. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. Concentration of thorium(IV) by a chelating sorbent. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2019; 9(2): 194-201. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-194-201>
12. Maharramov A.M., Hajiyeva S.R., Bahmanova F. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. Preconcentration of Uranium(VI) on a Chelating Adsorbent Followed by Photometric Determination with 2,3,4-Trihydroxy-3'-Nitro-4'-Sulfoazobenzene. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011; 66(5): 480-483. <https://doi.org/10.1134/S1061934811050108>
13. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. Determination of Th(IV) in natural waters after preconcentration with a chelating sorbent. *Radiochemistry*. 2019; 61(5): 420-422. <https://doi.org/10.1134/S1066362219050138>
14. Bahmanova F.N. Thorium(IV) Preconcentration by Chelate-Forming Adsorbents Based on a Maleic Anhydride–Styrene Copolymer. *Journal of Analytical chemistry*. 2020; 75(9): 1116-1119. <https://doi.org/10.1134/S106193482009004X>
15. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M. Sorption of Uranium (VI) Ions by a Sorbent Based on a Copolymer of Maleic



Anhydride with Styrene Modified by N, N'-diphenylguanidine. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2020; 42(3): 413-417.

16. Korostelev P.P. Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [Preparation of solutions for chemical analytical work]. M. Nauka Publ. 1964. 202 p. (In Russ.)

17. Alieva R.A., Chyragov F.M., Gamidov S.Z. Sorption study of copper (II) polymer sorbent. *Khimicheskie problemy*. 2006; 4; 161-163. (In Russ.)

18. Melnik T.A. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Voronezh. UGLTU. 2005. 114 p.

Информация об авторах / Information about the authors

С.Р. Гаджиева – д.х.н., проф., заведующий кафедрой экологической химии, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Ф.Н. Бахманова – к.х.н., сотрудник кафедры экологической химии, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Ф.М. Чырагов – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

S.R. Hajiyeva – Doctor of chemical sciences, prof., head of the Department of Ecological Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: fidan_chem@rambler.ru

F.N. Bahmanova – Ph.D., assistant of the Department of Ecological Chemistry, Baku State University, Baku State University, Baku, Azerbaijan

F.M. Chyragov – prof., Doctor of chemical sciences, Head of the Department of Analytical Chemistry, Baku State University, Area of scientific interests: analytical chemistry, Baku, Azerbaijan

Статья поступила в редакцию 31.05.2022; одобрена после рецензирования 7.09.2022; принята к публикации 21.09.2022.

The article was submitted 31.05.2022; approved after reviewing 7.09.2022; accepted for publication 21.09.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081:544.723:544.726:631.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10602

Исследование сорбционного поведения радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в почвенно-поглощающем комплексе

**Татьяна Алексеевна Недобух¹, Татьяна Сергеевна Захарова¹,
Анна Владимировна Воронина¹✉, Андрей Сергеевич Кутергин¹,
Владимир Сергеевич Семенищев¹**

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, av.voronina@mail.ru✉

Аннотация. Исследована сорбция радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr почвами естественной лесной экосистемы и преобразованными сельскохозяйственной деятельностью человека. Показано влияние на сорбцию и десорбцию радионуклидов гранулометрического и минералогического состава почв, ёмкости катионного обмена и содержания гуминовых веществ.

Коэффициент распределения ^{137}Cs для всех изученных почв как минимум на порядок выше, чем коэффициент распределения ^{90}Sr и составляет $n \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$, что, связано с присутствием в составе всех типов почв значительных количеств глинистых минералов. Увеличение содержания гуминовых веществ в почвах повышает их сорбционную способность по отношению к радионуклидам цезия, обеспечивая необратимость сорбции. Меньшие значения коэффициентов распределения стронция для всех типов почв указывают на его большую миграционную способность, а необратимость сорбции будет связана в основном с минеральным составом почв.

В случае загрязнения радионуклидами, почвы могут выступать геохимическим барьером, препятствуя миграции цезия в более глубокие слои как непосредственно при выпадении радиоактивно-загрязнённых осадков, так и в случае их переноса под действием чистых почвенных растворов. А в случае загрязнения почв стронцием будет наблюдаться его более интенсивное проникновение в более глубокие почвенные слои, что в свою очередь приведет к очистке поверхностных плодородных слоев почвы от радионуклидов.

Обоснована эффективность мероприятий по реабилитации загрязнённых территорий: усилить фиксацию цезия и стронция в верхних слоях почвы возможно введением сорбционных материалов, обладающих высокой сорбционной способностью, для стронция возможна обработка загрязнённого почвенного слоя веществами, составляющими конкуренцию стронцию в сорбционном процессе.

Ключевые слова: почва, радионуклиды, цезий, стронций, сорбция, гуминовые кислоты.

Благодарности: работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2020-0060)

Для цитирования: Недобух Т.А., Захарова Т.С., Воронина А.В., Кутергин А.С., Семенищев В.С. Исследование сорбционного поведения радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в почвенно-поглощающем комплексе // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 473-484.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10602>

Original article

Studying the sorption behaviour of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides in a soil-absorbing complex

**Tatiana A. Nedobukh¹, Tatiana S. Zakharova¹, Anna V. Voronina¹✉,
Andrey S. Kutergin¹, Vladimir S. Semenischev¹**

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation, av.voronina@mail.ru✉

Abstract. The article presents a study of the sorption of ^{137}Cs and ^{90}Sr radionuclides on soils of a natural forest ecosystem and soils modified by agricultural activities. It demonstrates the effect of the granulometric and mineralogical composition of soils, as well as the cation exchange capacity and the concentration of humic substances on the sorption and desorption of radionuclides.

The distribution coefficient of ^{137}Cs for all the studied soils is $n \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$, which is at least an order of magnitude higher than the distribution coefficient of ^{90}Sr . This is accounted for by the presence of a large amounts of clay minerals in all types of soils. Increased concentrations of humic substances in soils increase their sorption capacity towards caesium radionuclides and make the sorption process irreversible. Lower distribution coefficients of strontium for all types of soils indicate its greater migration ability, while the irreversibility of sorption is determined mainly by the mineral composition of soils.

In a situation of contamination with radionuclides, soils can act as a geochemical barrier preventing the migration of caesium to deeper layers both when radioactive contamination is a result of precipitation and when radionuclides are transported by pure soil solutions. When soils are contaminated with strontium, it will actively migrate to deeper soil layers, which will result in the purification of the fertile surface layers.

The article substantiates the activities aimed at rehabilitation of contaminated territories. Namely, it is possible to retain caesium and strontium in the upper soil layers by introducing sorption materials with a high sorption capacity. It is also possible to subject contaminated soil layers to treatment with substances which can compete with strontium in the sorption process.

Keywords: soil, radionuclides, caesium, strontium, sorption, humic acids.

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (within the framework of the basic part of the state task, project No. FEUZ-2020-0060)

For citation: Nedobukh T.A., Zakharova T.S., Voronina A.V., Kutergin A.S., Semenischev V.S. Studying the sorption behaviour of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides in a soil-absorbing complex. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 473-484. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10602>

Введение

Исследование межфазного распределения радионуклидов в многокомпонентных системах имеет важное значение для разработки методов концентрирования радионуклидов из природных вод и почвенных растворов с целью реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий, выявления закономерностей миграции радионуклидов на загрязнённых и реабилитированных территориях [1].

Почва способна поглощать и удерживать разнообразные вещества, включая радионуклиды, приходящие с ней в соприкосновение. Важнейшую роль в перераспределении радионуклидов между водными раствором и почвой выполняет почвенный поглощающий комплекс (ППК), который представляет собой совокупность нерастворимых в воде органических, минеральных и органо-минеральных соединений, находящихся преимущественно в высокодисперсном состоянии и имеющих высокую реакционную и ионообменную способность [2]. На скорость движения радионуклидов по почвенному профилю на радиоактивно-

загрязнённых территориях влияют сорбционные, коллоидно-химические процессы. В связи с этим почва может выступать как в качестве геохимического барьера, обуславливающего очистку воды, так и в качестве источника радионуклидов, поставляющего их в окружающую среду и способствующего их миграции.

Важную роль в сорбционном поведении радионуклидов играют минералогический состав почвы и присутствие гумусовых веществ, которые являются активными комплексообразующими агентами [3]. Образование растворимых комплексных соединений радионуклидов с гуминовыми кислотами может увеличивать их подвижность. Образование плохо растворимых комплексов радионуклидов с гуминовыми кислотами или присутствие функциональных групп гуминовых кислот в составе твердой фазы увеличивает сорбционную способность почв и уменьшает подвижность радионуклидов.

Долгоживущие радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr по-разному сорбируются почвами. ^{90}Sr в основном закрепляется в почве по типу ионного обмена, ^{137}Cs более прочно фиксируется твердой фракцией почвы по



типу необменной формы в кристаллических решетках почвенных минералов. Поэтому очистка почвенных растворов от радионуклидов непосредственно будет определяться свойствами почвы и количественными характеристиками перераспределения радионуклидов цезия и стронция между почвенным раствором и почвой [4].

Проведено исследование закономерностей сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в условиях статики сорбции почвами, различающимися по минеральному и агрохимическому составу, содержанию гуминовых веществ с целью выявления факторов, влияющих на очистку почвенных растворов, загрязненных радионуклидами.

Экспериментальная часть

Для исследования были отобраны пробы почвы Советского района ХМАО-Югры (почва I) в 30 км от г. Югорск (вблизи автотрассы Югорск-Ивдель) и Березовского городского округа Свердловской области (почва II) в черте города Березовский, а также покупной грунт для овощных и цветочных культур (почва III). Таким образом, исследование поведения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr проводили как для естественной лесной экосистемы (почва I), так и для почв, преобразованных сельскохозяйственной деятельностью человека (почва II, почва III).

Пробы доводили до воздушно-сухого состояния в течение 5 суток, предварительно отобрав корешки, ветки, листья. Гранулометрический состав почв определяли методом ситового анализа (ГОСТ 12536-2014) путем рассеивания воздушно-сухой пробы почвы через сита с диаметром отверстий, мм: 1; 0.5; 0.25; 0.1. Для исследования агрохимического состава выбирали фракции почв с диаметром гранул, указанным в методике, а для исследования минерального состава почв и их сорбционных характеристик по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr использовали воз-

душно-сухие образцы одного гранулометрического состава с диаметром гранул <0.25 мм.

Кислотность водной и солевой вытяжек определяли методом потенциометрии с использованием стеклянного электрода (ГОСТ 26483-85) для фракций почв с диаметром гранул <1 мм. Содержание гигроскопической влаги устанавливали гравиметрическим методом (ГОСТ 5180-84) для фракций почв с диаметром гранул <1 мм по разнице между массами воздушно-сухой навески почвы и высушенной при 105°C . Содержание органического вещества определяли спектрофотометрически по методу И.В. Тюрина в модификации Никитина с колориметрическим окончанием по Орлову-Гриндель (ГОСТ 26213-91) для фракций почв с диаметром гранул <0.25 мм. Емкость катионного обмена определяли методом кислотно-основного титрования по методу Бобко-Аскинази-Алешина в модификации ЦИНАО для некарбонатных почв (ГОСТ 17.4.4.01-84) для фракций почв с диаметром гранул <1 мм.

Минеральный состав почв, прокалённых при температуре 500°C в течение 5 часов, определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра QUANT'X с Si(Li)-детектором. Предварительно пробы почвы измельчали в шаровой мельнице в течение 3 минут до диаметра частиц 5 мкм, помещали для измерения в кюветы. Минеральный состав почв рассчитывали с учетом потери органического углерода после прокаливания.

Для определения концентрации гуминовых веществ использовали метод Кульманна и Фрейтага [5]. Для исследования влияния концентрации гуминовых кислот на коэффициенты распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr готовили водную вытяжку гуминовых кислот из почвы, последовательно обрабатывая новые навески почвы одним и тем же водным раствором.

В качестве исследуемого раствора для определения влияния состава и свойств

почв на сорбционную способность по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr использовали пресную воду общей жесткостью 7 ± 1 мг-экв/дм³ и $\text{pH} = 6.5 \pm 0$. Изотермы сорбции получали с удельной массой почвы 10^{-3} г/см³ в диапазоне концентраций стронция и цезия в растворах от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1 г/дм³. Требуемую концентрацию задавали растворами CsCl и SrCl_2 , время контакта фаз составляло 10 суток. Пробы фильтровали через бумажный фильтр (желтую ленту), отбирали аликвоты раствора для измерения. Измерения проб проводили на установке малого фона УМФ-2000.

По результатам измерений рассчитывали степень сорбции (S), равновесную концентрацию цезия (стронция) в растворе (C_p), концентрацию в твердой фазе (C_T) по формулам (1-3):

$$S = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{равн}}}{I_{\text{исх}} - I_{\text{ф}}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{исх}}$ – скорость счета исходной пробы, имп/с; $I_{\text{равн}}$ – равновесная скорость счета, имп/с; $I_{\text{ф}}$ – скорость счета фона, имп/с;

$$C_p = C_0 \cdot (1 - S), \text{ мг/см}^3, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация цезия (стронция) в исходной пробе, мг/см³.

$$C_T = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m_{\text{почвы}}}, \text{ мг/г}, \quad (3)$$

где V – объем пробы, см³; $m_{\text{почвы}}$ – масса образца почвы, г.

Для определения влияния содержания гуминовых кислот на сорбцию цезия и стронция готовили серию растворов с переменным содержанием гуминовых кислот, концентрацию цезия в растворе задавали 0.01 мг/дм³, стронция – 0.1 мг/дм³. Коэффициент распределения рассчитывали по формуле (4):

$$K_d = \frac{S}{1-S} \cdot \frac{V}{m}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (4)$$

Для исследования обратимости сорбции строили зависимости степени сорбции от времени. Для этого пробы почвы заливали исследуемым раствором, выдерживали в течение заданного времени, отбирали аликвоту раствора для измерения и рассчитывали степень сорбции (1).

Помимо степени сорбции определили также степень выщелачивания. Для проведения эксперимента использована почва, насыщенная цезием (стронцием) и доведенная до воздушно-сухого состояния на бумажных фильтрах. Навески почв заливали пресной водой, не содержащей цезий (стронций), того же состава, что и в сорбционном эксперименте, сохраняя постоянство удельной массы. В течение 10 суток наблюдали за изменением степени выщелачивания радионуклидов из почвы в раствор. По результатам измерений рассчитана степень выщелачивания радионуклидов из почвы в раствор (J) по формуле (5):

$$J = \frac{I_{\text{раствор}}^{\Sigma}}{I_{\text{почва}}^{\Sigma}}, \quad (5)$$

где $I_{\text{раствор}}^{\Sigma}$ – суммарная скорость счета в растворе; $I_{\text{почва}}^{\Sigma}$ – суммарная скорость счета в почве. По результатам определения степени выщелачивания рассчитывали значение степени сорбции как

$$S^* = 1 - J, \quad (6)$$

По результатам эксперимента строили зависимости степени сорбции от времени для цезия и стронция при достижении равновесия в условиях сорбции и выщелачивания и рассчитывали достигнутое значение коэффициента распределения в условиях сорбции и выщелачивания.

Обсуждение результатов

Гранулометрический состав исследуемых почв приведен на рис. 1. Для почвы I выявлен более легкий гранулометрический состав, преобладают фракции почвы с диаметром гранул 0.1-0.25 мм. Для почв II и III наблюдается преобладание более крупных фракций с диаметром частиц >1 мм.

В таблице 1 приведены результаты определения агрохимических показателей исследуемых почв. Почва I характеризуется очень кислой реакцией ($\text{pH}_{\text{КС}} = 3.30$), а почвы II и III кислой реакцией. Для исследуемых образцов наблюдается увеличение влагоемкости почвы с увеличением содержания органического

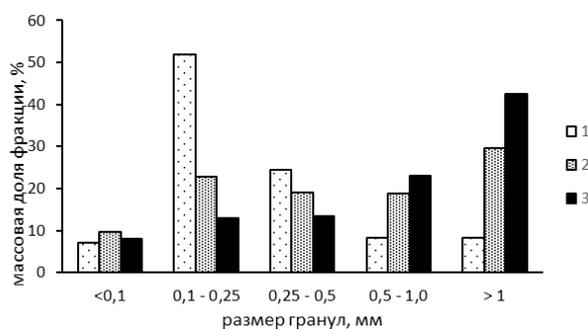


Рис. 1. Гранулометрический состав почв: 1 – почва I; 2 – почва II; 3 – почва III
 Fig. 1. Granulometric composition of soils: 1 – soil I; 2 – soil II; 3 – soil III

Таблица 1. Результаты определения агрохимических показателей, характеризующих свойства почвы

Table 1. Agrochemical indicators characterizing the properties of soils

Определяемый фактор	Почва I	Почва II	Почва III
pH водной вытяжки	4.47±0.10	4.90±0.10	4.70±0.10
pH солевой вытяжки	3.30±0.10	4.80±0.10	4.60±0.10
Влагоемкость (%)	0.44±0.02	5.18±0.20	46.3±2.0
Содержание органического вещества (%)	0.08±0.01	4.5±0.5	12.6±1.3
Емкость катионного обмена (ммоль/г почвы)	0.26±0.04	0.82±0.10	1.20±0.20

вещества. Можно предположить, что минимальной способностью к поглощению загрязняющих веществ будет обладать образец почвы I с низкой мощностью гумусового горизонта легкого гранулометрического состава. Высокой емкостью катионного обмена отличаются почвы II и III. Хорошая водопроницаемость песчаной почвы I связана с тем, что влага находится в более подвижных формах, что будет способствовать большему выщелачиванию из почвы загрязняющих веществ.

Минералогический состав образцов почв в пересчете на оксиды приведен в таблице 2. Макрокомпоненты играют определяющую роль в минеральном составе почв, их содержание во всех образцах составляет не менее 85%. Основу макрокомпонентов всех образцов почв составляет кремнезём (SiO₂). Высокое содержание оксида алюминия в почвах I и II указывает на возможное присутствие в почвах алюмосиликатов. В почве III наблюдается значительное содержание кальция способного к изоморфному замещению на стронций. Также в этой почве

содержится большое количество серы. В почве сера в основном находится в составе органических соединений, представленных растительными остатками и гумусом. Высокое содержание железа в почвах II и III обуславливает нахождение в них аморфных гидроксидов железа и их органо-минеральных соединений, которые могут выступать в качестве хемосорбционных барьеров.

Распределение макрокомпонентов по фракциям почвы представлено на рисунке 2 для почвы III и является типичным для других исследуемых образцов. По результатам определения состава минеральных компонентов, представленных на рисунке 2, нужно отметить, что массовое содержание элементов в составе почвы практически одинаково для каждой фракции, за исключением некоторых макрокомпонентов, к ним относятся сера, кальций и кремний (в пересчете на оксиды).

В таблице 3 представлены результаты определения концентрации гуминовых кислот в щелочной вытяжке и в почвах.

Таблица 2. Минералогический состав образцов почв

Table 2. Mineralogical composition of soil samples

Содержание компонента, %	Почва I	Почва II	Почва III
Макрокомпоненты, в том числе:	95.95	85.20	85.01
SiO ₂	78.98	53.12	23.77
SO ₃	-	1.15	22.44
Al ₂ O ₃	14.65	17.09	10.65
Fe ₂ O ₃	1.36	7.13	7.61
CaO	0.96	6.71	20.55
Микрокомпоненты (K ₂ O, MgO, TiO ₂ , ZrO ₂ , MnO, SrO, P ₂ O ₅)	3.97	10.25	2.39
Органическое вещество	0.08	4.55	12.60

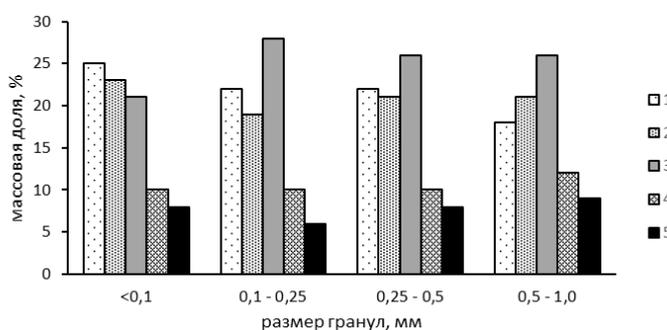


Рис. 2. Содержание макрокомпонентов фракций почвы III:

1 – SO₃; 2 – CaO; 3 – SiO₂; 4 – Al₂O₃; 5 – Fe₂O₃

Fig. 2. Concentration of the macrocomponents of the fractions of soil III:

1 – SO₃; 2 – CaO; 3 – SiO₂; 4 – Al₂O₃; 5 – Fe₂O₃

Сравнение содержания органического вещества в почвах (таблица 2) и гуминовых кислот показывает, что в почве III органическая составляющая почвы в основном представлена гуминовым веществом в отличие от почв I и II.

Зависимости степени выщелачивания гуминовых кислот от pH раствора (для [m]=0.002 г/см³) и удельного содержания почвы (при pH=6.5) приведены на рисунке 3 для почв II и III, содержание гуминовых кислот в которых значимо. Выщелачивание гуминовых кислот при изменении pH зависит от свойств почвы. Выщелачивание гуминовых кислот из почвы II наблюдается в слабощелочной среде и связано с их растворением в ще-

лочных растворах. Для почвы III выщелачивание наблюдается уже в нейтральной и слабокислой области. Вероятно, это указывает на присутствие в составе почвы хорошо растворимых гуминовых кислот, которые могут участвовать в образовании комплексных соединений. В диапазоне pH 5.5-7.5 степень выщелачивания гуминовых кислот из почвы II не превышает 5% (0.1 мг/100 см³ для [m]=0.002 г/см³); для почвы III – составляет 7-13% (что соответствует содержанию гуминовых кислот 1.5-2.5 мг/100 см³ для [m]=0.002 г/см³). В исследуемом диапазоне удельных масс почвы степень выщелачивания гуминовых кислот не превы-

Таблица 3. Содержание гуминовых веществ в щелочной вытяжке и почве

Table 3. Concentration of humic substances in an alkaline extract and in the soil

Содержание гуминовых кислот	Почва I	Почва II	Почва III
В щелочной вытяжке, мг/100 см ³ раствора	0.87±0.16	11.2±2.0	40±7
В почве, мг/г	2.16±0.22	28.2±0.5	100±15

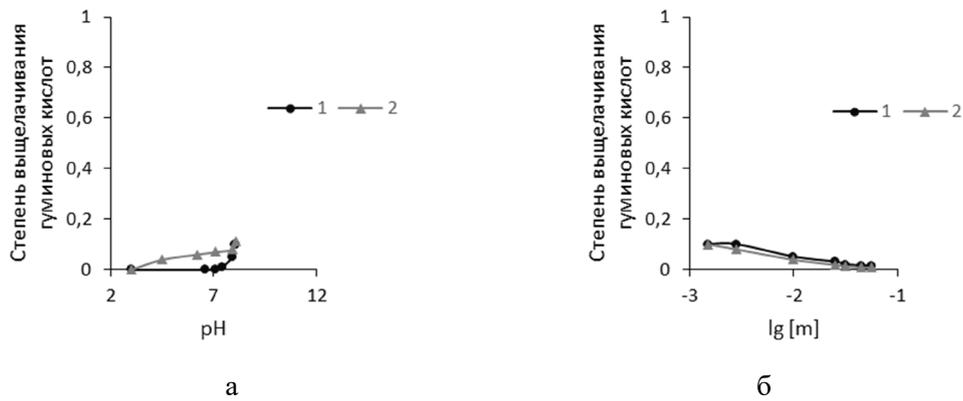


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания гуминовых кислот из почвы от pH раствора (а) и удельного содержания почвы (б): 1 – почва II, 2 – почва III
 Fig. 3. Dependence of the degree of leaching of humic acids in soils on the pH of the solution (a) and the specific concentration of the soil (b): 2 – soil II, 2 – soil III

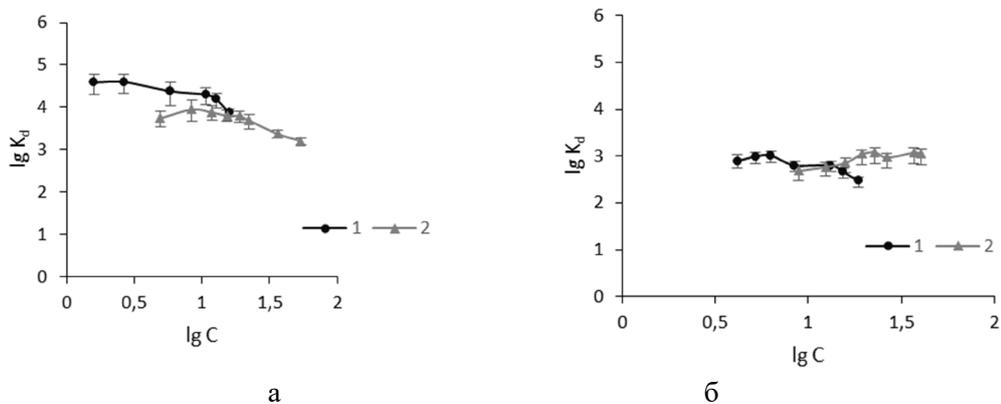


Рис. 4. Зависимости коэффициента распределения цезия (а) и стронция (б) почвами от содержания гуминовых кислот (мг/100 см³) в растворе: 1 – почва II, 2 – почва III
 Fig. 4. Dependences of the distribution coefficient of caesium (a) and strontium (b) by soils on the concentration of humic acids (mg/100 cm³) in the solution: 2 – soil II, 2 – soil III

шает 10%. Концентрация в растворе зависит от почвы и для $[m]=0.04$ г/см³ составляет 3.4 мг/100 см³ для почвы II и 5.8 мг/100 см³ для почвы III.

Выявлено, что содержание растворимого гуминового вещества невелико по сравнению с гуминовыми кислотами, зафиксированными в почвенной структуре. Для удельной массы почв 0.01 г/см³ выявлены концентрации гуминовых кислот в водной вытяжке 1.5 мг/100 см³ и 4.0 мг/100 см³ для почв II и III соответственно, что значительно меньше, чем общее содержание гуминовых кислот в щелочной вытяжке. Доля гуминовых кислот, которая перешла из почвы в раствор, незначительна. Об этом свидетельствует

сравнение рассчитанного значения общего содержания гуминовых кислот в почвах (28.2 мг/г для почвы II и 100 мг/г для почвы III) и концентрации гуминовых кислот в водной вытяжке, приведенные выше.

Зависимости коэффициентов распределения цезия и стронция образцами почв от содержания гуминовых кислот в растворе приведены на рисунке 4. В пределах погрешности коэффициент распределения цезия для обоих образцов почв не зависит от содержания гуминовых кислот в растворе вплоть до 10 мг/100 см³. При превышении этой концен-

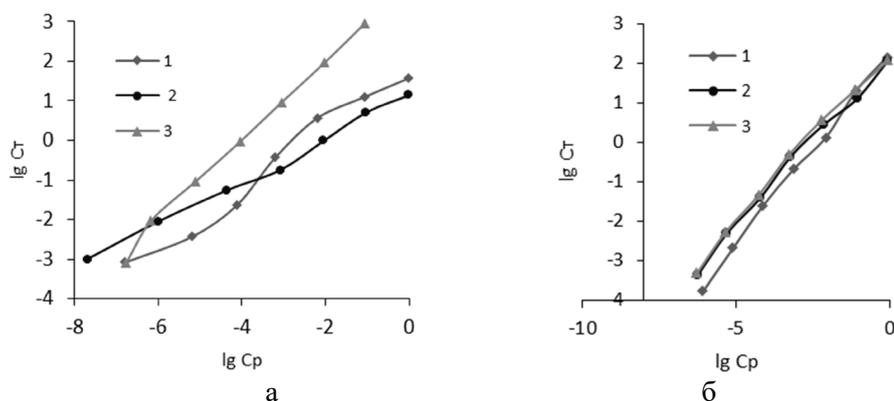


Рис. 5. Изотермы сорбции цезия (а) и стронция (б) для различных типов почв:
 1 – почва I, 2 – почва II, 3 – почва III
 Fig. 5. Sorption isotherms of caesium (a) and strontium (b) for various types of soils:
 1 – soil I; 2 – soil II; 3 – soil III

Таблица 4. Результаты обработки изотерм сорбции цезия и стронция
 Table 4. Results of the analysis of the sorption isotherms of caesium and strontium

Радионуклид	Почва	Угловой коэффициент	$\lg K_d, \text{см}^3/\text{г}$	Диапазон варьирования $\lg K_d, \text{см}^3/\text{г}$ (по модели Ленгмюра)
Цезий	I	0.75 ± 0.14	1.8 ± 0.6	3.73–3.82
	II	0.54 ± 0.05	1.13 ± 0.20	4.69–4.74
	III	1.02 ± 0.08	4.06 ± 0.34	4.14–4.16
Стронций	I	0.98 ± 0.06	2.27 ± 0.21	2.51–2.53
	II	0.86 ± 0.08	2.16 ± 0.29	2.98–3.02
	III	0.86 ± 0.08	2.32 ± 0.32	3.07–3.09

трации наблюдается уменьшение коэффициента распределения, более ярко выраженное для почвы II. Вероятно, это связано с образованием комплексных соединений цезия с гуминовыми кислотами в растворе. В пределах погрешности коэффициент распределения стронция также не зависит от содержания гуминовых кислот в растворе вплоть до $10 \text{ мг}/100 \text{ см}^3$. Однако при превышении этого значения отклик на увеличение содержания гуминовых кислот для разных образцов почв различается: для почвы II наблюдается уменьшение коэффициента распределения, для почвы III коэффициент распределения увеличивается и затем остается постоянным. Таким образом, содержание гуминовых кислот в растворе не влияет на коэффициенты распределения

цезия и стронция исследованными образцами почв вплоть до $10 \text{ мг}/100 \text{ см}^3$, и изменение состава не будет определять сорбционное поведение стронция и цезия в почвенном растворе.

Изотермы сорбции цезия и стронция приведены на рисунке 5. Результаты обработки изотерм приведены в таблице 3. Тангенс угла наклона большинства изотерм в пределах погрешности меньше 1. Закон Генри выполняется для изотермы сорбции цезия только для почвы III, для изотермы сорбции стронция – только для почвы I. Очевидно, что почва является полифункциональным сорбентом, и малое количество экспериментальных точек не позволяет достоверно выявить работу разных сорбционных центров. Для

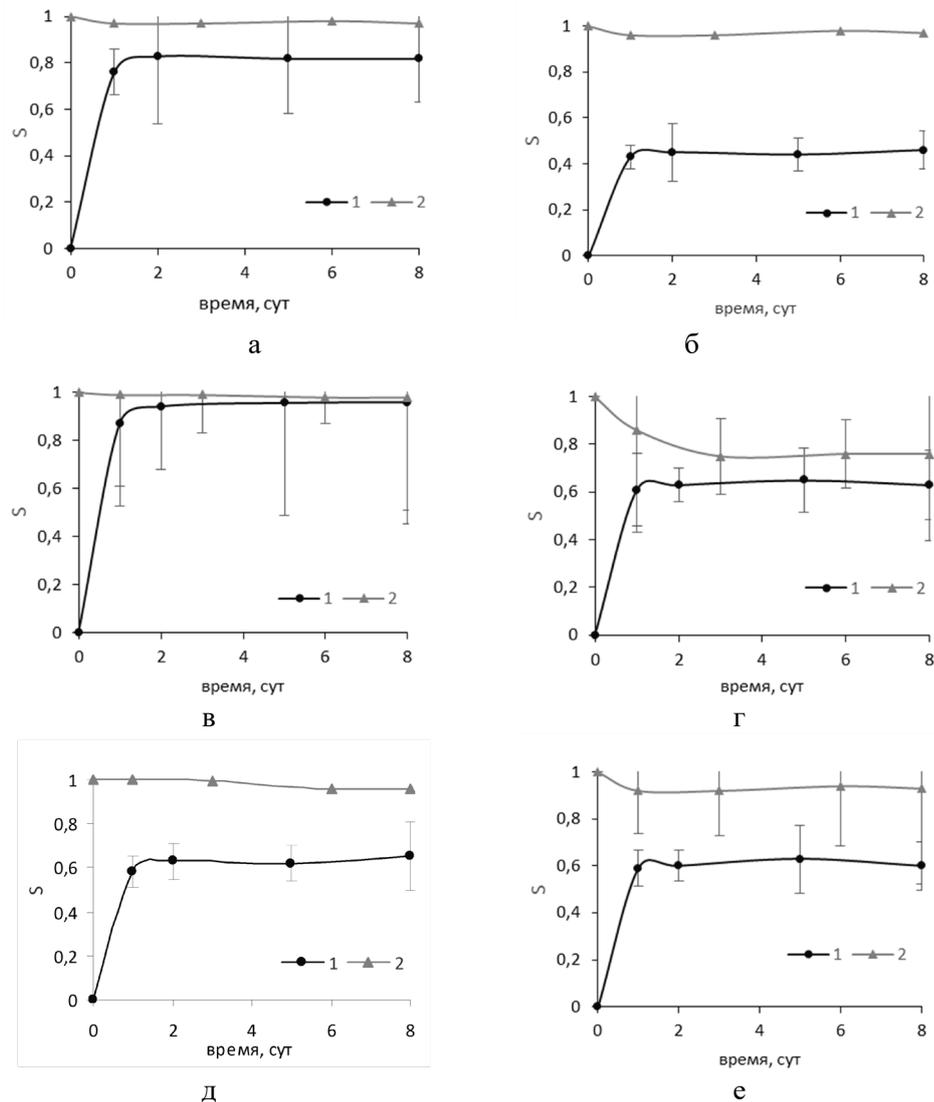


Рис. 6. Зависимости степени сорбции цезия и стронция почвой I (соответственно а и б), почвой II (соответственно в и г), почвой III (соответственно д и е) от времени.

Достижение равновесия: 1 – в условиях сорбции, 2 – выщелачивания

Fig. 6. Dependences of the degree of sorption of caesium and strontium on soil I (a and b respectively), soil II (c and d respectively), and soil III (e and f respectively) over time.

Achievement of the equilibrium state: 1 – sorption, 2 – leaching

уточнения значения коэффициентов распределения цезия и стронция в области Генри обработку полученных изотерм проводили используя модель Ленгмюра в координатах « $1/S_T - 1/S_T$ ». Результаты обработки приведены в таблице 4. Как следует из приведенных результатов, наблюдается совпадение оценок коэффициента распределения цезия для почвы III и стронция для почвы I по модели Ленгмюра и модели Генри. Поэтому и

для других почв для области микроконцентраций следует считать достоверными значения коэффициентов распределения, определённые по модели Ленгмюра.

Для оценки необратимости сорбции получены временные зависимости достижения равновесия в условиях сорбции и выщелачивания для цезия и стронция для разных почв, приведенные на рисунке 6. Как следует из приведенных результатов зависимости степени сорбции от времени

Таблица 5. Коэффициенты распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr образцами почв в условиях сорбции (K_d) и выщелачивания (K_d^*)

Table 5. Distribution coefficients of ^{137}Cs and ^{90}Sr on soil samples during sorption (K_d) and leaching (K_d^*)

Радионуклид	Почва	Коэффициент распределения, cm^3/g		K_d^*/K_d
		K_d	K_d^*	
^{137}Cs	I	$(1.9 \pm 0.5) \cdot 10^3$	$(1.8 \pm 0.4) \cdot 10^4$	9.4
	II	$(2.3 \pm 0.9) \cdot 10^4$	$(5.8 \pm 1.2) \cdot 10^4$	2.5
	III	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(4.3 \pm 0.9) \cdot 10^4$	23.1
^{90}Sr	I	$(2.7 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$(1.2 \pm 0.9) \cdot 10^4$	44
	II	$(5.5 \pm 1.1) \cdot 10^2$	$(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^3$	2.1
	III	$(5.0 \pm 0.8) \cdot 10^2$	$(6.6 \pm 1.8) \cdot 10^3$	13.2

при достижении равновесия в условиях сорбции и выщелачивания перекрываются для почвы II как для цезия, так и для стронция. Это может указывать на то, что в данном случае процесс сорбции обратим. Явное отличие в значениях степени сорбции при достижении равновесия в условиях сорбции и выщелачивания наблюдается для почвы I при сорбции стронция и для почвы III при сорбции цезия. По полученным результатам оценили достигнутые коэффициенты распределения в условиях сорбции (K_d) и в условиях выщелачивания (K_d^*). В таблице 5 приведены результаты расчёта коэффициентов распределения (K_d и K_d^*), а также их отношение K_d^*/K_d для разных образцов почв. Для всех образцов почв наблюдается большее значение коэффициентов распределения в условиях выщелачивания. Возможно, это связано с методикой эксперимента, т.к. в условиях выщелачивания почва, предварительно насыщенная цезием или стронцием, была высушена до воздушно-сухого состояния. Однако значительное отличие в коэффициентах распределения цезия наблюдается для почвы III, а стронция – для почвы I, что следует связать с составом почв и содержанием в почвах гуминовых веществ. Полученные значения отношения коэффициентов распределения указывают на необратимость процессов сорбции радионуклидов для указанных типов почв.

Заключение

При определении сорбционных характеристик в статических условиях выявлено, что коэффициент распределения ^{137}Cs в области Генри для всех изученных почв как минимум на порядок выше, чем коэффициент распределения ^{90}Sr . Что, вероятно, связано с присутствием в составе всех типов почв значительных количеств глинистых минералов. Кроме того, увеличение содержания гуминовых веществ в почвах оказывает определяющее влияние на их сорбционную способность по отношению к радионуклидам цезия, обеспечивая высокие значения коэффициентов распределения в процессах сорбции и необратимость сорбции. Меньшие значения коэффициентов распределения стронция для всех типов почв указывает на его большую миграционную способность, а необратимость сорбции будет связана в основном с минеральным составом почв.

В случае загрязнения радионуклидами, почвы могут выступать геохимическим барьером, препятствуя миграции цезия в более глубокие слои как непосредственно при выпадении радиоактивно-загрязненных осадков, так и в случае их переноса под действием чистых почвенных растворов. А в случае загрязнения почв стронцием будет наблюдаться его более интенсивное проникновение в более глубокие почвенные слои, что в свою очередь приведет к очистке



поверхностных плодородных слоев почвы от радионуклидов.

Полученные результаты позволяют обосновать эффективность мероприятий по реабилитации загрязненных территорий. Для снижения миграции цезия и стронция в почве может быть использовано дополнительное введение в почву сорбционных материалов, обладающих более высокой сорбционной способностью, чем почва и позволяющих усилить их фиксацию в почве [6]. Для стронция

эффективным может быть также введение в загрязненный почвенный слой веществ, составляющих конкуренцию стронцию в сорбционном процессе.

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. Sanzharova N.I., Geshel I.V., Krylenkin D.V., Gordienko E.V. Modern state of research on behavior of ^{90}Sr in a 'soil – agricultural plants' system (a review). *Radiation biology. Radioecology*. 2019; 59(6): 643-655.
2. Sanzharova N.I., Geshel I.V., Mikhailova R.A., Krylenkin D.V., Gordienko E.V. Remediation of agricultural lands contaminated by ^{90}Sr . Remediation measures for radioactively contaminated areas (eds. Gupta D.K., Voronina A.). 2018: 139-162.
3. Nakamaru Y., Ishikawa N., Tagami K., Uchida S. Role of soil organic matter in the mobility of radiocesium in agricultural soils common in Japan. *Coll. Surf. A*. 2007; 306: 111-117.
4. Odintsov A.A., Sazhenyuk A.D., Satsyuk V.A. Association of ^{90}xSr , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , and ^{244}Cm with Soil

Absorbing Complex in Soils Typical of the Vicinity of the Chernobyl NPP. *Radiochemistry*. 2004; 46(1): 95-101.

5. Gilyarov M.S. Methods of soil-zoological research. M. Nauka Publ., 1975. 280 p.
6. Voronina A.V., Kutergin A.S., Semishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Nikiforov A.F. Sorbents for radiocaesium removal from natural water and soil. Impact of Cesium on Plants and the Environment (Editors: D. K. Gupta, C. Walther) Springer. 2017: 231-252.
7. Voronina A.V., Blinova M.O., Semishchev V.S., Gupta D.K. Sorption methods in rehabilitation of radioactively contaminated lands using surface-modified sorbents based on natural aluminosilicates. *Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas*. (eds. Gupta D.K., Voronina A.) 2018: 51-64.

Информация об авторах / Information about the authors

Т.А. Недобух – доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Т.С. Захарова – магистрант кафедры радиохимии и прикладной экологии, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

А.В. Воронина – заведующий кафедрой радиохимии и прикладной экологии, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

А.С. Кутергин – доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии, к.т.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

T.A. Nedobukh – Ph.D (chemistry), associated professor, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: t.a.nedobukh@urfu.ru

T.S. Zakharova – master student, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: tane4ka4767@yandex.ru

A.V. Voronina – Ph.D (chemistry), head of the department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: av.voronina@mail.ru

A.S. Kutergin – Ph.D (chemistry), associated professor, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: a.s.kutergin@urfu.ru



В.С. Семенищев – доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

V.S. Semenishchev – Ph.D (chemistry), associated professor, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: vovius82@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13.04.2022; одобрена после рецензирования 15.09.2022; принята к публикации 22.09.2022.

The article was submitted 13.04.2022; approved after reviewing 15.09.2022; accepted for publication 22.09.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10603

Адсорбция метана на нанопористом углеродном материале

Анастасия Евгеньевна Меметова¹✉, Андрей Дмитриевич Зеленин¹,
Нариман Рустемович Меметов¹, Алена Владимировна Герасимова¹,
Виктор Сахибович Ягубов¹, Роман Александрович Столяров¹,
Николай Андреевич Чапаксов¹

¹Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия, anastasia.90k@mail.ru✉

Аннотация. В процессе глобального перехода к устойчивой низкоуглеродной экономике две основные низкоуглеродные энергетические технологии, а именно хранение метана и улавливание метана, сталкиваются с одной и той же проблемой, а именно с отсутствием эффективных адсорбентов. Углеродные материалы имеют потенциальную ценность в области хранения адсорбированных газов из-за их высокой удельной поверхности, хорошей пористости и регулируемой структуры пор.

В этом исследовании нанопористый углеродный материал (НУМ12) был синтезирован с использованием химической активации (КОН) полимерного прекурсора для получения эффективного адсорбента метана. Синтезированный НУМ обладал высокими значениями удельной поверхности по БЭТ (2722 м²/г), общим объемом пор (1.08 см³/г) и объемом микропор (0.89 см³/г). На синтезированном НУМ исследована адсорбция метана при температурах 298.15, 313.15, 323.15 К и давлении до 100 бар. Максимальная величина адсорбции метана на НУМ достигает 14.32 ммоль/г при 298.15 К и 100 бар.

Изотермы адсорбции метана на НУМ были проанализированы с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха на основе экспериментов по адсорбции в интервале температур 298.15-323.15 К. Результаты показывают, что адсорбция метана на НУМ в диапазоне температур и давлений, рассматриваемых в этом исследовании, соответствуют адсорбции Ленгмюра, что подтверждается хорошей корреляцией (значения R²=0.99). Установлено, что средние относительные отклонения между экспериментальными результатами и результатами, полученными с помощью модели Ленгмюра составляют менее 10%

Адсорбционная способность НУМ по метану уменьшается с повышением температуры. При 298.15 К изостерическая теплота адсорбции составляет ~15 кДж/моль, что соответствует физической адсорбции метана. Значение изостерической теплоты адсорбции уменьшается с увеличением степени заполнения адсорбентом (метан) поверхности НУМ, что, по-видимому, связано с энергетической неоднородной поверхностью адсорбента по отношению к метану. Молекулы метана первоначально занимают центры с наиболее высокой энергией адсорбции (микропоры). Дальнейший рост адсорбции и уменьшение теплоты связаны с заполнением пор с менее выраженной энергией, а также с нарастанием энергии отталкивания.

Данные изотерм адсорбции и термодинамические параметры, оцененные в настоящем исследовании, полезны для проектирования систем хранения газа на основе адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, нанопористый углеродный материал, метан, теплота адсорбции, пористая структура, микропоры.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00026, <https://rscf.ru/project/21-73-00026/>

Для цитирования: Меметова А.Е., Зеленин А.Д., Меметов Н.Р., Герасимова А.В., Ягубов В.С., Столяров Р.А., Чапаксов Н.А. Адсорбция метана на нанопористом углеродном материале // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 485-493. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10603>

Original article

Adsorption of methane on a nanoporous carbon-based material

Anastasia E. Memetova¹✉, Andrey D. Zelenin¹, Nariman R. Memetov¹,
Alena V. Gerasimova¹, Viktor S. Yagubov¹,
Roman A. Stolyarov¹, Nikolay A. Chapaksov¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, anastasia.90k@mail.ru✉

Abstract. Along with the global transition to sustainable low-carbon economy, two basic low-carbon technologies, namely the storage and capture of methane, face the same problem - a lack of effective adsorbents. Carbon-based materials can be effective for the storage of adsorbed gases due to their high values of specific surface, porosity, and adjustable structure of pores.

In our study, a nanoporous carbon-based material (NCBM12) was synthesised by means of chemical activation (KOH) of a polymer precursor in order to obtain an effective adsorbent for methane. The synthesised NCBM had high values of specific surface according to BET (2722 m²/g), the total volume of pores (1.08 cm³/g) and the volume of micropores (0.89 cm³/g). The synthesised NCBM was used to study the adsorption of methane at temperatures of 298.15, 313.15, 323.15 K and the pressure of 100 bar. The maximum adsorption of methane on the NCBM was 14.32 mmol/g at 298.15 K and 100 bar.

The adsorption isotherms of methane on the NCBM were analysed using the Langmuir and Freundlich models based on the adsorption experiments conducted within the temperature range of 298.15-323.15 K. The results demonstrated that the adsorption of methane on the NCBM within the temperature and pressure range considered in the study corresponded to the Langmuir adsorption isotherm, which is confirmed by good correlation (R²=0.99). The mean relative deviation of the experimental results and the results obtained using the Langmuir was below 10%.

The adsorption capacity of the NCBM for methane decreases with an increase in the temperature. At 298.15 K, the isosteric heat of adsorption is ~15 kJ/mol, which corresponds to the physical adsorption of methane. The isosteric heat of adsorption decreases with an increase in the degree of filling of the NCBM surface with the adsorbate (methane). Apparently, this is accounted for by the energy inhomogeneity of the surface of the adsorbent towards methane. Methane molecules initially occupy centres with highest absorption energies (micropores). Further increase in adsorption and decrease in heat are explained by the fact that pores with lower energies are filled, as well as by the growth in repulsion energy.

Adsorption isotherms and thermodynamic parameters described in the article can be used to design adsorption-based systems for gas storage.

Keywords: adsorption, nanoporous carbon-based material, methane, heat of adsorption, porous structure, micropores.

Acknowledgments: the research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 21-73-00026, <https://rscf.ru/project/21-73-00026/>

For citation: Memetova A.E., Zelenin A.D., Memetov N.R., Gerasimova A.V., Yagubov V.S., Stolyarov R.A., Chapaksov N.A. Adsorption of methane on a nanoporous carbon-based material. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 485-493. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10603>

Введение

В настоящее время мир сталкивается с огромными проблемами из-за увеличения выбросов парниковых газов, что вызывает серьезную проблему глобального потепления. Принимая во внимание смягчение последствий загрязнения окружающей среды, желательно сократить выбросы парниковых газов, таких как метан. Метан является взрывоопасным и легко воспламеняющимся газом, который

вызывает множество экологических проблем и вреден для здоровья человека [1]. Когда концентрация метана в воздухе составляет примерно 5-15%, он чрезвычайно взрывоопасен. При концентрации метана в воздухе до 30% может наблюдаться головная боль, головокружение, утомляемость, затрудненное дыхание, учащенное сердцебиение и даже смерть от удушья [2].

Поэтому исследования адсорбции метана имеют большое значение для контроля выбросов метана и снижения выбросов парниковых газов.

Одним из наиболее острых вопросов, связанных с адсорбцией метана, требующим углубленного исследования, является выбор адсорбента с соответствующей пористой структурой, гарантирующей наибольшую адсорбционную способность.

Углеродные материалы представляют собой пористые материалы и обычно используются в качестве адсорбентов для различных областей применений [3]. Они считаются особенно перспективными для адсорбции метана благодаря низкой себестоимости, хорошо развитой пористости, большой площади поверхности, легко контролируемой структуре и значительной эффективности [4].

Известно, что метан и другие низкомолекулярные газы адсорбируются в больших количествах на микропористой поверхности активированного углеродного материала, а увеличение количества микропор будет приводить к увеличению адсорбционной способности [5].

Целью работы явилось изучение адсорбции метана на нанопористом углеродном материале.

Теоретическая часть

Адсорбированная величина, измеренная экспериментально, известна как избыточная адсорбционная величина Гиббса. Абсолютное количество адсорбции не может быть измерено напрямую и обычно рассчитывается.

$$n_{ads} = n_{exc} + p_{gas}V_{ads}, \quad (1)$$

где n_{ads} – абсолютное адсорбционное количество; n_{exc} – количество избыточной адсорбции на поверхности пор, которое может быть непосредственно измерено экспериментально; p_{gas} – плотность газовой фазы при температуре анализа (функция давления); V_{ads} – объем адсорбированной фазы при температуре анализа (функция давления).

Абсолютную величину адсорбции рассчитывали по двум моделям. Первый метод известен как уравнение Ленгмюра. Он широко применяется, особенно для моделирования адсорбции в докритических условиях [7]. Базовое уравнение Ленгмюра можно представить следующим образом:

$$a = \frac{Abp}{1+bp}, \quad (2)$$

где a – теоретическая величина равновесной адсорбции газа по модели Ленгмюра; p – равновесное давление газовой фазы, A – предельная величина адсорбции газа (в данном исследовании метана), b – константа адсорбции Ленгмюра. Обычно в расчетах используют линейную форму уравнений:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{Ab} + \frac{1}{A}p. \quad (3)$$

Численные значения b и A находят по экспериментальным данным адсорбции газа по пересечению и наклону линеаризованной изотермы в координатах $p/A \div p$.

Второй метод – уравнение Фрейндлиха. Данная модель является одной из старейших в адсорбционной науке, описывающее неидеальный и обратимый процесс адсорбции [8]. Уравнение изотермы Фрейндлиха может быть выражено следующим уравнением:

$$a = kp^{1/n}, \quad (4)$$

где a – теоретическая величина равновесной адсорбции газа по модели Фрейндлиха; k – константа равновесия модели Фрейндлиха; n – эмпирический параметр, который характеризует энергию взаимодействия в системе адсорбент-адсорбат. Обычно в расчетах используют линейную форму уравнений:

$$\lg a = \lg k + n \lg p. \quad (5)$$

Численные значения k и n находят по экспериментальным данным адсорбции газа по пересечению и наклону линеаризованной изотермы в координатах $\lg a \div \lg p$.

Достоверность данных моделей оценивалась по коэффициенту регрессии R^2 ,

который варьируется от 0 до 1, и по нормированному стандартному отклонению Δa (%), определяемому как:

$$\Delta a = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(a_{\text{exp}} - a_{\text{mod}}) / a_{\text{exp}}]^2}{N - 1}} \quad (6)$$

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

Дифференциальная молярная изостерическая теплота адсорбции q_{st} является важным термодинамическим параметром, который описывает тепловые эффекты адсорбционных процессов. Изотерический метод расчета теплот адсорбции основан на уравнении Клапейрона – Клаузиуса:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{a=\text{const}} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (7)$$

Отсюда изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется согласно уравнению:

$$q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{a=\text{const}}, \quad (8)$$

где R – газовая постоянная; T – температура; p – равновесное давление.

В частности, значение q_{st} может быть определено по наклону прямых линий после построения графика зависимости $\ln p_{\text{CH}_4}$ от $1/T$ при фиксированном заданном адсорбированном количестве метана.

Экспериментальная часть

Нанопористый углеродный материал был синтезирован путем щелочной активации гидроксидом калия карбонизата смеси соединений фурфурол (60% масс.), гидрохинон (35% масс.) и уротропин (5% масс.). Массовое соотношение карбонизат смеси (фурфурол, гидрохинон и уротропин): КОН при активации составляло 1:2 [6]. Активацию проводили в опытном реакторе в потоке аргона при 750°C в течение 3 часов. После активации избыток КОН удаляли 0.1 М раствором

соляной кислоты, а затем продукт промыли дистиллированной водой до достижения нейтрального значения pH.

Удельную поверхность и пористую структуру полученного нанопористого углеродного материала (НУМ12) исследовали с помощью изотерм сорбции-десорбции азота при 77 К на автоматическом приборе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЕТ). Распределение пор по размерам рассчитывалось с помощью теории функционала плотности (DFT).

Данные по адсорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) получены для температур в интервале от 298.15 до 323.15 К и давлений до 100 бар. Перед любым экспериментом по адсорбции образцы дегазировали при 350°C в течение 2 ч. Измерения сорбции метана под высоким давлением производили анализатором адсорбции газа высокого давления и температуры iSorbHP производства Anton Paar GmbH с использованием метана высокой чистоты (99.999%).

Обсуждение результатов

Характеристики поверхности и пористости нанопористого углеродного материала. Структурные параметры синтезированного нанопористого углеродного материала (НУМ12), измеренные по адсорбции азота при 77К с использованием коммерческого автоматического прибора Autosorb-iQ, приведены в таблице 1.

Разработанный в данном исследовании материал обладает высокой площадью поверхности (~2722 м²/г) и объемом пор (1.08 см³/г), более 80% которых составляют узкие микropоры, необходимые для адсорбции газов, в частности метана.

Анализ распределения пор по размерам, рассчитанный с помощью теории

Таблица 1. Текстуальные свойства нанопористого углеродного материала (НУМ12)
 Table 1. The textural properties of the nanoporous carbon-based material (NCBM12)

$S_{БЭТ}$, м ² /г	S_{DFT} , м ² /г	V_{DFT} , см ³ /г	$V_0 = V_{01} +$ V_{02} , см ³ /г	(V_{03}) , см ³ /г	V_{01} , см ³ /г	V_{02} , см ³ /г	D_{01} , нм	D_{02} , нм	D_{03} , нм
2722	2340	1.082	0.887	1.195	0.610	0.277	0.818	1.299	2.351

где $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по азоту, рассчитанная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера; S_{DFT} – удельная поверхность по азоту, рассчитанная с помощью теории функционала плотности; V_{01} – удельный объем пор первой моды; V_{02} – удельный объем пор второй моды, V_0 – удельный объем микропор; V_{03} – удельный объем пор мезопор; D_{01} – диаметр (ширина) пор первой моды, D_{02} – диаметр (ширина) пор второй моды; D_{03} – диаметр (ширина) пор третьей моды; d – насыпная плотность.

функционала плотности, показал, что материал, имеет мультимодальное распределение пор по размеру, в частности распределение микропор с максимумами около 0.8 и 1.3 нм, а также узкое распределение мезопор с максимумом около 2.4 нм (табл. 1).

Изотермы адсорбции при разной температуре. Адсорбционная емкость адсорбента (НУМ12) является наиболее важным показателем, определяющим возможность его использования в практических целях.

На рис. 1-2 представлены зависимость сорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) в координатах моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Сравнивая обработанные с помощью моделей данные, можно сделать вывод, что они в хорошем приближении описываются линейными функциями. Так, мо-

дель Лэнгмюра ($R^2=0.99$) наилучшим образом описывает значения адсорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) в диапазоне температур и давлений, рассматриваемых в этом исследовании.

На рис. 3-4 показано изменение адсорбционной способности в зависимости от равновесного давления. Было замечено, что все изотермы адсорбции метана при разных температурах показывают тип I [9], и степень адсорбции увеличивается с увеличением равновесного давления. Напротив, как и ожидалось, повышение температуры приводит к уменьшению количества адсорбированного метана, что соответствует экзотермическому процессу адсорбции. Маркерные точки на рис. 3-4 показывают экспериментальные данные, в то время как линии используются для отображения результа-

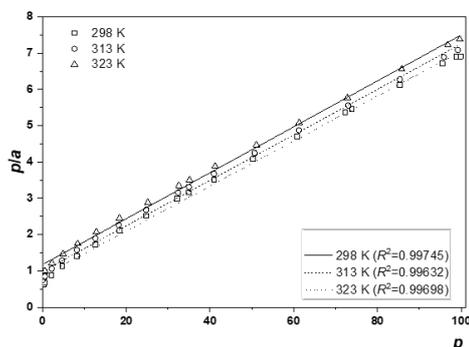


Рис. 1. Зависимость сорбции метана на НУМ12 в координатах модели Лэнгмюра

Fig. 1. Dependence of methane sorption on NCBM12 in the coordinates of the Langmuir model

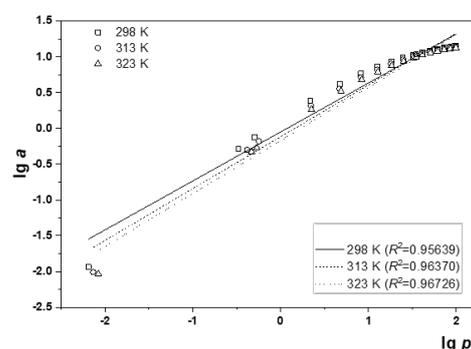


Рис. 2. Зависимость сорбции метана на НУМ12 в координатах модели Фрейндлиха

Fig. 2. Dependence of methane sorption on NCBM12 in the coordinates of the Freundlich model

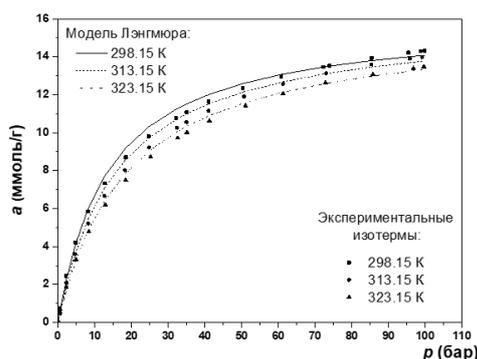


Рис. 3. Изотермы адсорбции метана на НУМ12 при различных температурах, адаптированные по модели Ленгмюра.
 Fig. 3. Isotherms of methane adsorption on NCBM12 at different temperatures adapted according to the Langmuir model

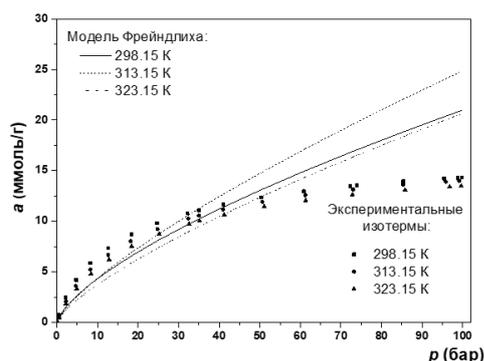


Рис. 4. Изотермы адсорбции метана на НУМ12 при различных температурах, адаптированные по модели Фрейндлиха
 Fig. 4. Isotherms of methane adsorption on NCBM12 at different temperatures adapted according to the Freundlich model

тов моделей изотермы, используемых в настоящем исследовании.

Как видно из рис. 3-4, что с увеличением давления (до 100 бар) и понижением температуры адсорбция метана на исследуемом материале растет. Максимальное значение адсорбционной емкости по метану на синтезированном нанопористом углеродном материале было получено при температуре 298 К и давлении 100 бар и составило 14.32 ммоль/г. Результаты обработки экспериментальных данных с помощью моделей Ленгмюра (рис. 3) и Фрейндлиха (рис. 4) приведены в табл. 2-3.

Таблица 2 показывает, что как адсорбционная емкость, так и константа адсорбции метана на НУМ12 уменьшаются с повышением температуры, что связано с теплотой адсорбции. Параметр b характеризует силу взаимодействия молекулы адсорбата (метана) с поверхностью адсорбента (НУМ12). Чем больше b , тем сильнее сродство молекулы адсорбата к поверхности. Результаты показывают, что адсорбция метана на нанопористом углеродном материале соответствует однослойной адсорбции Ленгмюра, что подтверждается хорошей корреляцией (значения R^2 в таблице 2).

Таблица 2. Коэффициенты изотермы адсорбции для модели Ленгмюра
 Table 2. Adsorption isotherm coefficients for the Langmuir model

Температура, К	Константы Ленгмюра					
	$a_{\text{экп}}$, ммоль/г	$a_{\text{мод}}$, ммоль/г	A , ммоль/г	b	R^2	$\Delta a(\%)$
298.15	14.32	14.07	16.00	0.007	0.99	9.67
313.15	13.98	13.75	15.94	0.063	0.99	7.37
323.15	13.48	13.32	15.79	0.053	0.99	6.97

Таблица 3. Коэффициенты изотермы адсорбции для модели Фрейндлиха
 Table 3. Adsorption isotherm coefficients for the Freundlich model

Температура, К	Константы Фрейндлиха					
	$a_{\text{экп}}$, ммоль/г	$a_{\text{мод}}$, ммоль/г	k	n	R^2	$\Delta a(\%)$
298.15	14.32	20.96	0.89	1.46	0.95	36.36
313.15	13.98	24.70	0.76	1.32	0.96	39.37
323.15	13.48	20.60	0.67	1.34	0.96	35.64

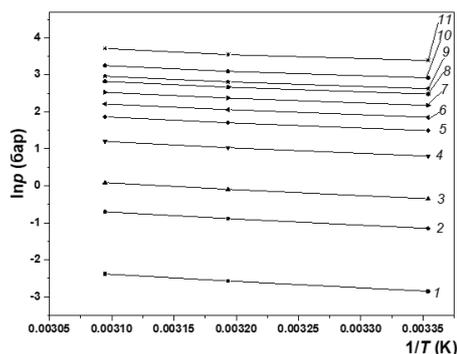


Рис. 5. Изотермы адсорбции метана на НУМ12 при адсорбции, ммоль/г: 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.5 (4), 4.0 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 (8), 7.5 (9), 8.5 (10) и 10.0 ммоль/г (11).

Fig. 5. Isotherms of methane adsorption on NCBM12, mmol/g 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.5 (4), 4.0 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 (8), 7.5 (9), 8.5 (10), and 10.0 mmol/g (11).

Однако метод 2 не соответствовал расчетным данным абсолютной адсорбции ($R^2 \sim 0.96$). Константа изотермы Фрейндлиха $1/n$ может быть использована для расчета адсорбционной емкости и для того, чтобы определить благоприятность процесса адсорбции. Для необратимых процессов $1/n$ равно 0, для благоприятных процессов значение $1/n$ находится в диапазоне 0-1, а для неблагоприятных процессов $1/n$ выше 1 [10]. Для исследуемого нанопористого углеродного материала значения $1/n$ были получены в диапазоне 0.68-0.75, демонстрируя, что процесс благоприятен. Установлено, что k в первую очередь связан с емкостью адсорбента. Чем выше значение k , тем больше емкость сорбции [11]. Самое высокое значение k было получено при температуре 298.15 и соответствует самому высокому значению сорбционной емкости (14.32 ммоль/г). Данные результаты подтверждают, что процесс адсорбции метана соответствует модели Фрейндлиха (табл. 3).

Изостерическая теплота адсорбции (q_{st}) была оценена из данных изотерм с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Значение q_{st} получали из

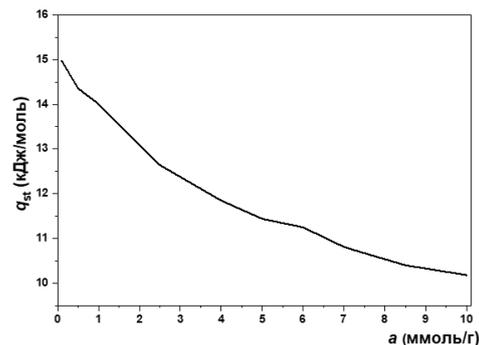


Рис. 6. Изостерическая теплота адсорбции метана на НУМ12

Fig. 6. The isosteric heat of adsorption of methane on NCBM12

наклона (q_{st}/R) графика $\ln(p)$ в зависимости от $(1/T)$ при заданной концентрации (постоянном адсорбированном количестве) метана. На рис. 5 показаны изостеры адсорбции метана на НУМ12 при значениях адсорбции, равных 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.5 (4), 4.0 (5), 5.0 (6), 6.0 (7), 7.0 (8), 7.5 (9), 8.5 (10) и 10.0 ммоль/г (11). Как следует из рис. 5, они в хорошем приближении описываются линейными функциями.

На рис. 6 представлены результаты расчета зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на НУМ12. Как показано на рисунке 6, рассчитанное по уравнению Клаузиуса-Клапейрона q_{st} , уменьшается с увеличением количества адсорбции.

Адсорбционная способность НУМ12 по метану уменьшается с повышением температуры. При 298.15 К изостерическая теплота адсорбции составляет ~ 15 кДж/моль. Значение изостерической теплоты адсорбции уменьшается с увеличением степени заполнения адсорбатом (метан) поверхности НУМ, что, по-видимому, связано с энергетически неоднородностью поверхности.

родной поверхностью адсорбента по отношению к метану. Молекулы метана первоначально занимают центры с наиболее высокой энергией адсорбции (микропоры). Дальнейший рост адсорбции и уменьшение теплоты связаны с заполнением пор с менее выраженной энергией, а также с нарастанием энергии отталкивания.

Заключение

Нанопористый углеродный адсорбент был синтезирован с использованием фурурола, гидрохинона и уротропина в качестве материалов-предшественников. Преобразование данной смеси соединений в нанопористый углеродный материал осуществлялось путем щелочной активации их карбонизата. На полученном адсорбенте с мультимодальным распределением пор по размерам исследована адсорбция метана при давлениях до 100 бар и температурах 298.15, 313.15, 323.15 К. Максимальная величина адсорбции метана достигает 14.32 ммоль/г при 298.15 К и 100 бар.

Экспериментальные данные адсорбции метана на нанопористом углеродном материале (НУМ12) были проанализированы с использованием двух моделей адсорбции: Лэнгмюра и Фрейндлиха в интервале температур 298.15-323.13 К. Сравнивая обработанные с помощью моделей данные, можно сделать вывод, что

они в хорошем приближении описываются линейными функциями. Так, модель Лэнгмюра ($R^2=0.99$) наилучшим образом описывает значения адсорбции метана на НУМ12 в диапазоне температур и давлений, рассматриваемых в этом исследовании. Также рассчитана дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана на полученном материале. Адсорбционная способность НУМ12 по метану уменьшаются с повышением температуры.

Значение изостерической теплоты адсорбции уменьшается с увеличением степени заполнения адсорбатом (метан) поверхности НУМ12, что, по-видимому, связано с энергетической гетерогенностью данного адсорбента по отношению к метану. Изостерическая теплота изменяется от ~15 кДж/моль до ~10 кДж/моль. Молекулы метана первоначально занимают центры с наиболее высокой энергией адсорбции (микропоры). Дальнейший рост адсорбции и уменьшение значения изостерической теплоты связаны с заполнением пор с менее выраженной энергией, а также с нарастанием энергии отталкивания.

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. Shemshad J., Aminossadati S.M., Kizil M.S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012; 171: 77-92. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.018>
2. Massie C., Stewart G., McGregor G., Gilchrist J.R. Design of a portable optical sensor for methane gas detection. *Sens. Actuators B-Chem*. 2006; 113: 830-836. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.105>
3. Ceyhan A.A., Sahin O., Baytar O., Saka C. Surface and porous characterization of activated

carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2013; 104: 378-383. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.009>

4. Hadoun H., Sadaoui Z., Souami N., Sahel D., Toumert I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation. *Appl Surf Sci*. 2013; 280: 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.054>

5. Toprak A., Kopac T. Surface and hydrogen sorption characteristics of various activated carbons developed from rat coal mine (Zonguldak) and anthracite. *Chin. J. Chem. Eng*. 2011; 19:



931-937. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60074-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60074-8)

6. Memetova A., Tyagi I., Suhas R. R. K., Memetov N., Zelenin A., Stolyarov R., Babkin A., Yagubov V., Burmistrov I., Tkachev A., Bogoslovskiy V., Shigabaeva G., Galunin E., High-Density Nanoporous Carbon Materials as Storage Material for Methane: A value added solution. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 134608.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134608>

7. Langmuir I.J., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J Am Chem Soc.* 1918, Vol.40 (9), pp. 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

8. Freundlich M.F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 1906; 57: 355-471.

9. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem.* 1985; 57: 603-619.

<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

10. Erdogan F.O., Kopac T. Adsorption behavior of alcohol vapors on Zonguldak-Karadon coal derived porous carbons. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 2019; 1-22.

<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1666191>

11. Oguz E.F. A comparative study on methane adsorption onto various adsorbents including activated carbons, zeolites, MWCNT, and MCM-41. *International Journal of Coal Preparation and Utilization.* 2020; 1-21.

<https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1798941>

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

А.В. Герасимова – к.т.н., старший преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

В.С. Ягубов – к.т.н., инженер инжинирингового центра «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

Р.А. Столяров – к.т.н., доцент кафедры «Инжиниринг нанотехнологий», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Н.А. Чапаксов – старший лаборант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

A.E. Memetova – Ph.D., Associate Professor of the Department "Technique and technology of production of nanoproducts", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: anastasia.90k@mail.ru

A.D. Zelenin – leading engineer, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Tambov State Technical University", Tambov, Russian Federation, E-mail: zeleandrey@yandex.ru

N.R. Memetov – Ph.D., Associate Professor, Head of the Department of Nanotechnology Engineering, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: memetov.nr92@mail.tstu.ru

A.V. Gerasimova – Ph.D., Senior Lecturer of the Department "Technique and technology for the production of nanoproducts", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

V.S. Yagubov – Ph.D., engineer of the engineering center "New materials and technologies for civil and dual use", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: vitya-y@mail.ru

R.A. Stolyarov – Ph.D., Associate Professor of the Department "Engineering of Nanotechnologies", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: stolyarovra@mail.ru

N.A. Chapaksov – senior laboratory assistant of the Department "Technique and technology for the production of nanoproducts", Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, E-mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 13.05.2022; одобрена после рецензирования 17.08.2022; принята к публикации 31.08.2022.

The article was submitted 13.05.2022; approved after reviewing 17.08.2022; accepted for publication 31.08.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.54:547.9

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10604

Исследование состава экстрактов гидрофобных органических биологически активных соединений из лекарственного растительного сырья

**Владимир Михайлович Болотов¹, Хидмет Сафарович Шихалиев²,
Михаил Андреевич Потапов², Елена Владимировна Комарова¹✉,
Павел Николаевич Саввин¹, Ирина Борисовна Кошеварова¹**

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, kev.vgta@yandex.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация В работе представлены результаты хроматографических исследований состава и химического строения биологически активных соединений (БАС) в растворах, полученных экстрагированием водой органических соединений из измельченных лепестков календулы (*Calendula officinalis L.*) и шалфея лекарственного (*Salvia officinalis L.*) в присутствии гидрохлорида органического основания и небольшого количества соляной кислоты. Для определения гидрофобных БАС в составе водных экстрактов проводили их извлечение хлороформом. Экстракцию проводили троекратно, далее экстракты объединяли и концентрировали отгонкой растворителя под вакуумом.

Исследования проводили на хроматографе Agilent 7890BGC System с детектором Agilent 5977AMSD (Agilent Technologies, USA) и использованием колонки HP-5MSUI и фазы – 5% фенил – 95% -метилполисилоксан. В качестве газа-носителя использовали гелий. Для получения масс-спектров применяли ионизацию «электронный удар» с энергией излучения 70 эВ. Для повышения летучести в условиях хроматографического анализа органических соединений (содержащих в составе молекул подвижные протоны) проводили силилирование таких веществ триметилхлорсиланом в концентрате хлороформного экстракта. Анализ и обработку данных осуществляли с использованием базы данных NISTII (19.05.2011 г) и программного обеспечения Mass Hunter v. B. 06. 00 и NISTMS Search 2.0.

На основании проведенных исследований установлено, что в водных экстрактах лепестков календулы содержится 45 гидрофобных органических соединений (в основном алифатические аминоспирты, терпеноиды и продукты их метаболизма, стероидные соединения, алифатические кислоты, гидроксилсодержащие алифатические гетероциклы), а в экстрактах шалфея лекарственного – 111 гидрофобных органических соединений (в наибольшем количестве содержатся терпеноиды и продукты их метаболизма, производные бензойной кислоты, алифатические гетероциклы и стероидные соединения).

Ключевые слова: гидрофобные биологически активные соединения, экстрагирование, силилирование, хроматографический анализ.

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

Для цитирования: Болотов В.М., Шихалиев Х.С., Потапов М.А., Комарова Е.В., Саввин П.Н., Кошеварова И.Б. Исследование состава экстрактов гидрофобных органических биологически активных соединений из лекарственного растительного сырья // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 494-501. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10604>



Original article

Analysis of the composition of extracts of hydrophobic biologically active compounds from medicinal plant raw materials

Vladimir M. Bolotov¹, Khidmet S. Shykhaliyev², Mikhail A. Potapov²,
Elena V. Komarova^{1✉}, Pavel N. Savvin¹, Irina B. Koshevarova¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,

kev.vgta@yandex.ru[✉]

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The article presents the results of a chromatographic study of the composition and chemical structure of biologically active compounds (BAC) in solutions obtained by means of extraction of organic compounds from ground calendula flowers (*Calendula officinalis* L.) and common sage (*Salvia officinalis* L.) with water in the presence of a hydrochloride of an organic base and a small amount of hydrochloric acid. To determine hydrophobic BACs in aqueous extracts they were extracted with chloroform. The extraction was performed three times. Then the extracts were combined and concentrated by distilling off the solvent under vacuum.

The study was performed using an Agilent 7890BGC System chromatograph with an Agilent 5977AMSD (Agilent Technologies, USA) detector, a HP-5MSUI column and the following phases: 5% of phenyl and 95% of methylpolysiloxane. The carrier gas was helium. Electron impact ionization with a radiation energy of 70 eV was used to obtain the mass spectra. To increase the volatility during the chromatographic analysis of organic compounds whose molecules included mobile protons, we performed silylation of the compounds with trimethylchlorosilane in the concentrate of the chloroform extract. The obtained data was processed and analysed using the NISTII database (19.05.2011) and Mass Hunter. B.06.00 and NISTMS Search 2.0 software packages.

The study determined that aqueous extracts of calendula flowers contained 45 hydrophobic organic compounds (mainly aliphatic aminoalcohols, terpenoids and their metabolites, steroid compounds, aliphatic acids, and hydroxyl-containing aliphatic heterocycles) and extracts of common sage contained 111 hydrophobic organic compounds (mainly terpenoids and their metabolites, derivatives of benzoic acid, aliphatic heterocycles, and steroid compounds).

Keywords: hydrophobic biologically active compounds, extraction, silylation, chromatographic analysis.

Acknowledgments: the work is partially funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state task for universities in the field of scientific activity for 2020-2022, project No. FZGU-2020-0044

For citation: Bolotov V.M., Shykhaliyev Kh.S., Potapov M.A., Komarova E.V., Savvin P.N., Koshevarova I.B. Analysis of the composition of extracts of hydrophobic biologically active compounds from medicinal plant raw materials. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 494-501. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10604>

Введение

Биологически активные соединения (БАС) являются важнейшими для жизнедеятельности человека химическими веществами, а поэтому в большинстве стран проводятся исследования по выделению этих соединений из природного растительного сырья для использования в качестве добавок к некоторым продуктам питания [1-3] и для применения в медицине.

Нами изучаются процессы экстрагирования некоторых БАС из растительного

сырья для использования в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок [4]. Однако в литературе содержится ограниченная информация о современных исследованиях состава БАС некоторых видов растительного сырья, что ограничивает возможность их использования.

В связи с изложенным проведенные исследования по изучению химического состава и строения некоторых молекул БАС в водных экстрактах лепестков календулы (*Calendula officinalis* L.) и шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.) с

Таблица 1. Перечень основных органических соединений и их содержание в хлороформном экстракте из водосодержащего экстракта БАС лепестков календулы (*Calendula officinalis L.*)
 Table 1. Organic compounds and their concentrations in the chloroform extract from the aqueous extract of BAC in calendula flowers (*Calendula officinalis L.*)

№	№ компонента	Общая формула	Параметры идентификации t_R , мин	m/z	Название соединения	Содержание, %
1	1.1	$C_5H_{12}O_2$	2.109	59.1	Methane, diethoxy	0.10
2	1.2	$C_6H_{14}O_2$	2.739	45.1	Ethane, 1,1-diethoxy	0.22
3	1.4	$C_5H_{10}O_3$	7.489	86.1	N,N-Diethyl-2-aminoethanol	0.36
4	1.6	$C_{10}H_{16}$	15.329	68.1	Cyclohexene, 4-ethenyl-1,4-dimethyl	0.28
5	1.10	$C_{12}H_{18}O_2$	35.064	151.	6-(3,3-Dimethyl-oxiran-2-ylidene)-5,5-dimethyl-hex-3-en-2-one	0.32
6	1.16	$C_{15}H_{26}O_2$	38.372	153.1	(1,5,5,8-Tetramethyl-bicyclo[4.2.1]non-9-yl)- acetic acid	0.52
7	1.17	$C_{14}H_{22}O_3$	38.910	111.1	Acetic acid, 2-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-propenyl ester	0.51
8	1.27	$C_{24}H_{31}FO_6$	51.553	207.0	Betamethasone acetate	0.56
9	1.32	$C_{28}H_{40}O_7$	53.865	207.0	17.beta-Acetoxy-1',1'-dicarboethoxy-1.beta.,2.beta.- dihydrocycloprop[1,2]-5.alpha.-androst-1-en-3-one	0.34
10	1.33	$C_{17}H_{20}Cl_6O_4$	56.633	86.1	Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid, 1,4,5,6,7,7-hexachloro-, dibutyl ester	0.24

использованием современных методик и хроматографического оборудования являются актуальными.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ содержания БАС проводили в растворах, полученных экстрагированием водой органических соединений из измельченных лепестков календулы (*Calendula officinalis L.*) и шалфея лекарственного (*Salvia officinalis L.*) в присутствии гидрохлорида органического основания и небольшого количества соляной кислоты.

В составе водных экстрактов БАС определяли содержание гидрофобных органических соединений, выделяемых из водного раствора экстракцией хлороформом. Экстракцию гидрофобных молекул выполняли обработкой 50 см³ водного экстракта БАС 50 см³ хлороформа троекратно. Далее хлороформные экстракты БАС объединяли и концентрировали до 2 см³ отгонкой растворителя под вакуумом.

С целью повышения летучести в условиях хроматографического анализа орга-



нических соединений (содержащих в составе молекул протонированные фрагменты) проводили силилирование таких веществ триметилхлорсиланом (TMCS) непосредственным внесением в концен-

Таблица 2. Перечень основных органических соединений и их содержание после силилирования в хлороформном экстракте из водосодержащего экстракта БАС лепестков календулы (*Calendula officinalis* L.)

Table 2. Organic compounds and their concentrations in the chloroform extract from the aqueous extract of BAC in calendula flowers (*Calendula officinalis* L.) after silylation

№	№ компонента	Общая формула	Параметры идентификации t_R , мин	m/z	Название соединения	Содержание, %
1	2.1	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	2.539	75.0	tret-Butyldimethylsilyl acetate	0.30
2	2.4	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	25.047	166.0	2-Methoxyphenol trimethylsilyl ether	0.22
3	2.3	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ Si	36.333	120.0	Benzoic acid, 3-amino-trimethylsilyl ester	0.15
4	2.5	C ₂₀ H ₄₂ O ₄ Si ₄	36.998	355.1	Silane, [[4-[1,2-bis[(trimethylsilyl)oxy]ethyl]-1,2-phenylene]bis(oxy)] bis[trimethyl-	0.21
5	2.6	C ₂₃ H ₃₆ O ₂ Si	41.031	73.0	13-cis-Retinoic acid, trimethylsilyl ester	0.16
6	2.7	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	42.800	311.2	cis-9-Hexadecenoic acid, trimethylsilyl ester	0.19
7	2.9	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ Si	43.869	131.1	Linalol oxide, trimethylsilyl ether	0.29
8	2.10	C ₁₆ H ₃₈ O ₆ Si ₃	49.315	217.1	alpha.-D-Glucopyranoside, 1-O-methyl-2,3,4-tri-O-trimethylsilyl-	0.11

Таблица 3. Перечень основных органических соединений и их содержание в хлороформном экстракте из водосодержащего экстракта БАС шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.)

Table 3. Organic compounds and their concentrations in the chloroform extract from the aqueous extract of BAC in common sage (*Salvia officinalis* L.)

№	№ компонента	Общая формула	Параметры идентификации t_R , мин	m/z	Название соединения	Содержание, %
1	3.15	C ₁₀ H ₁₆ O	21.318	95.1	Camphor	1.67
2	3.22	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	24.125	108.1	2-Oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol, 1,3,3-trimethyl-	1.01
3	3.31	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	28.502	153.1	1-Hydroxymethyl-7,7-dimethyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	3.26
4	3.48	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	35.799	86.1	Benzoic acid, 2-(diethylamino) ethyl ester	6.44
5	3.50	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	36.272	108.0	2-Cyclohexen-1-one, 4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl-	1.81
6	3.53	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	36.768	125.1	6-(3-Hydroxy-but-1-enyl)-1,5,5-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ol	2.05
7	3.56	C ₁₀ H ₁₀ O ₅	38.632	137.0	Phenylacetylformic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	0.42
8	3.59	C ₁₂ H ₂₀ O	39.458	124.0	5,5,8a-Trimethyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-2H-chromene	1.09

трат 200 мкл BSTFA – N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide с добавкой 1% TMCS (CAS Number BSTFA:25561-30-2, TMCS 75-77-4). Процесс проводили в течение 30 мин при температуре реакционной смеси 70°C в закрытом сосуде с использованием в качестве катализатора каталитических количеств пиридина.

Исследования проводили на хроматографе Agilent 7890 BGCSystem с детектором масс Agilent 5977AMSD (Agilent Technologies, USA). Использовали инъекция 1.0 мкл, деление потока 30:1. При работе применяли колонку HP-5MSUI (30

мх0.250 ммх0.25 мкм) и фазу – 5% фенил-95% метилполисилоксан (кат. № 19091S-433UI). В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью движения 1.0 см³/мин. Температура узла ввода пробы составляла 280°C. Для получения масс-спектров применяли ионизацию «электронный удар» с энергией излучения 70 эВ. Анализ и обработку данных осуществляли с использованием базы данных NIST11 (19.05.2011 г) и программного обеспечения MassHunter v.B.06.00 и NISTMSSearch 2.0.

Таблица 4. Перечень основных органических соединений и их содержание после силилирования в хлороформном экстракте из водосодержащего экстракта БАС шалфея лекарственного (*Salvia officinalis L.*)

Table 4. Organic compounds and their concentrations in the chloroform extract from the aqueous extract of BAC in common sage (*Salvia officinalis L.*) after silylation

№	№ компонента	Общая формула	Параметры идентификации TR, мин	m/z	Название соединения	Содержание, %
1	4.4	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si	7.459	73.0	3-Hydroxy-2-butanone, trimethylsilyl ether	1.10
2	4.7	C ₁₀ H ₂₆ O ₂ Si ₂	17.04	117.1	Butane, 2,3-bis(trimethylsilyloxy)-	0.43
3	4.9	C ₁₀ H ₁₆ OSi	22.231	165.0	Silane, trimethyl (phenylmethoxy)-	0.46
4	4.11	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	25.677	179.0	Benzoic acid trimethylsilyl ester	0.42
5	4.14	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ Si	30.736	108.1	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 7-[3-(t-butyl dimethylsilyloxy) propyl]-	1.27
6	4.17	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ Si ₂	33.061	281.0	2',6'-Dihydroxyacetophenone, bis(trimethylsilyl) ether	0.76
7	4.20	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₂	35.786	86.1	1-(2-Diethylaminoethoxy)-2-benzamido-2-phenylethane	1.26
8	4.22	C ₁₃ H ₂₄ OSi	37.920	143.1	alpha.-Pinene, 3-trimethylsilyloxy-	0.85
9	4.23	C ₁₅ H ₂₈ O ₃ Si ₂	38.067	209.1	Silane, [2-methoxy-4-[2-[(trimethylsilyloxy)oxy]ethyl]phenoxy]trimethyl	0.51
10	4.24	C ₂₃ H ₃₆ O ₂ Si	39.280	73.0	13-cis-Retinoic acid, trimethylsilyl ester	0.51
11	4.25	C ₂₄ H ₃₉ NO ₂ Si	39.697	117.1	Androsta-1,4-dien-3-one, 17-methyl-17-[(trimethylsilyloxy)-, O-methylxime, (17.beta.)-	1.38



Идентификацию молекул БАС проводили с использованием значения времени удерживания (TR, мин) и масс-спектральных характеристик (m/z , где m – молекулярная масса положительно заряженного фрагмента органической молекулы, z – заряд катиона).

Проведенные исследования показали, что в водных экстрактах лепестков календулы и шалфея лекарственного в присутствии органического основания и небольшого количества соляной кислоты содержатся разнообразные по строению БАС с гидрофобными свойствами молекул (табл. 1-4).

Обсуждение результатов

Результаты выполненных исследований показывают, что из 35 идентифицированных гидрофобных органических соединений в водосодержащем экстракте лепестков календулы в присутствии гидрохлорида органического основания (табл. 1) в наибольшем количестве содержатся алифатические аминоспирты (1.4 – 0.36%), терпеноиды (1.16 – 0.52%) и продукты их метаболизма (1.10 – 0.32%, 1.17 – 0.51%), а также стероидные соединения (1.27 – 0.56%, 1.32 – 0.34%, 1.35 – 0.73%).

Проведение силилирования триметилхлорсиланом органических соединений повысил летучесть веществ при хроматографическом анализе с полярными гидроксильными, карбоксильными, фенольными и аминогруппами за счет замены подвижных атомов водорода (создающих ассоциацию молекул из-за водородных связей) на гидрофобную триметилсилильную группу, что способствовало идентификации дополнительных соединений.

Результаты хроматографического анализа продуктов силилирования хлороформного экстракта из водосодержащего экстракта БАС лепестков календулы позволили идентифицировать 10 основных гидрофобных органических соединений. Наиболее характерными представителями силилированных БАС являются

алифатические кислоты (2.1 – 0.30%) и гидроксилсодержащие алифатические гетероциклические соединения (2.9 – 0.29%). Солянокислый водный раствор органического основания экстрагирует из шалфея 76 идентифицированных гидрофобных органических соединений (табл. 3).

Среди компонентов хлороформного экстракта из водосодержащего раствора БАС шалфея основными веществами являются терпеноиды с гидроксильными и кетонными группами и продукты их метаболизма (3.15 – 1.67%, 3.22 – 1.01%, 3.31 – 3.26%, 3.50 – 1.81%). В составе экстракта обнаружены производные бензойной кислоты (3.53 – 2.05%) и алициклические гетероциклы (3.59 – 1.09%).

Хлороформный экстракт БАС шалфея после реакции силилирования триметилхлорсиланом содержит в своем составе 35 идентифицированных органических соединений.

Наиболее высокую концентрацию в составе экстракта имеют алифатические и ароматические кетоны с гидроксильными группами (4.4 – 1.1%, 4.17 – 0.76%), терпеноиды (4.14 – 1.27%, 4.22 – 0.85%), производные бензойной кислоты (4.20 – 1.26%) и стероидные соединения (4.25 – 1.38%).

Заключение

Проведенные хроматографические исследования состава экстрактов БАС из лепестков календулы (*Calendula officinalis L.*) и шалфея лекарственного (*Salvia officinalis L.*), полученных экстрагированием водным раствором гидрохлорида органического основания в присутствии небольшого количества соляной кислоты, показало, что в состав экстрагента переходят не только полярные органические соединения с высокими гидрофильными свойствами (карбоновые кислоты, гликозиды флавоноидов и другие соединения), но и гидрофобные вещества.

В составе водных экстрактов БАС лепестков календулы идентифицировано



45, а шалфея лекарственного – 111 гидрофобных органических соединений.

Полученные сведения о составе экстрактов БАС из лепестков календулы и шалфея лекарственного позволяют целенаправленно планировать применение соединений из этих растений в качестве биологически активных добавок.

Список литературы

1. Попов Е.С., Родионова Н.С., Соколова О.А., Мазуренко Н.Ю. Оценка перспектив производства сбалансированных по полиненасыщенным жирным кислотам продуктов из отечественного растительного сырья // *Гигиена и санитария*. 2016. № 1. С. 75-79.
2. Бутова С.Н., Голованова К.Ю. Использование биологически активных веществ в технологии биологически активных добавок // *Материалы международной конференции «Пищевые ингредиенты и биологически активные добавки в технологиях продуктов питания и парфюмерно-косметических средств»* М. МГУПП. 2019. С. 120-125.
3. Алексеева Т.В., Калгина Ю.А., Раздобарина Н.В., Бокарев Д.А., Малакова Л.А., Евлакова В.С. Расширение ассортимента молочной продукции путем применения вторичных ресурсов // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2017. № 10. С. 37-43.
4. Bolotov V.M., Savvin P.N., Komarova E.V., Koshevarova I.B. Effect of natura carotenoids and anthocyanins on properties of

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

healthu food products. 2021. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 052001.

References

1. Popov E.S., Rodionova N.S., Sokolova O.A., Mazurenko N.Yu. Assessment of the prospects for manufacturing foods from domestic plant raw materials balanced in polyunsaturated fatty acids. *Hygiene and sanitation*. 2016; 1: 75-79. (In Russ.)
2. Butova S.N., Golovanova K.Yu. The use of biologically active substances in the technology of biologically active additives. Food ingredients and biologically active additives in the technologies of food, perfumery and cosmetics. M. MGUPP. 2019, 120-125. (In Russ.)
3. Alekseeva V.T., Kalgina Yu.A., Razdobarina N.V., Bokarev D.A., Malakova L.A., Yevlakova V.S. Expansion of the range of dairy products through the use of secondary resources. *Storage and processing of agricultural raw materials*. 2017; 10: 37-43. (In Russ.)
4. Bolotov V. M., Savvin P. N., Komarova E. V., Koshevarova I. B. Effect of natura carotenoids and anthocyanins on properties of healthu food products. 2021. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 052001.

Информация об авторах / Information about the authors

В.М. Болотов – профессор кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, д.т.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Х.С. Шихалиев – заведующий кафедрой органической химии, д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

V.M. Bolotov – prof., grand Ph.D (technology), department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: za.bolotova@mail.ru, ORCID 0000-0001-6743-1399

Kh.S. Shikhaliev – Head of the Department of Organic Chemistry, grand Ph.D (chemistry), Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: Shikh1961@yandex.ru, ORCID 0000-0002-6576-0305



М.А. Потапов – ведущий инженер, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Е.В. Комарова – доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, к.т.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

П.Н. Саввин – доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, к.т.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

И.Б. Кошеварова – старший преподаватель кафедры иностранных языков, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

M.A. Potapov – Lead Engineer, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: amidines@mail.ru, ORCID 0000-0002-1795-7605

E.V. Komarova – Associate Professor, Ph.D (technology), department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kev.vgta@yandex.ru, ORCID 0000-0003-1882-6743

P.N. Savvin – Associate Professor, Ph.D (technology), department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: pashkasavvin@yandex.ru, ORCID 0000-0003-0073-5624

I.B. Koshevarova – Senior Lecturer of the Department of Foreign Languages, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: koshevarovairina@rambler.ru, ORCID 0000-0001-7772-4021

Статья поступила в редакцию 07.06.2022; одобрена после рецензирования 30.09.2022; принята к публикации 05.10.2022.

The article was submitted 07.06.2022; approved after reviewing 30.09.2022; accepted for publication 05.10.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 581.133.032

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10605

Тонкослойная хроматография фосфолипидов растений *Zea mays* (L.) в условиях дефицита кислорода

Антонина Николаевна Ершова¹✉, Ирина Владимировна Тюрина²

¹Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия, profershova@mail.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Факторы внешней среды оказывают существенное влияние на состав и свойства липидов растений. Однако липидный обмен растений в условиях гипо- или аноксии на данный момент изучен гораздо в меньшей степени, чем белковый и углеводный. Исследовали динамику содержания отдельных классов фосфолипидов проростков кукурузы в условиях кратковременной (до суток) гипоксии и среды высоких концентраций диоксида углерода. Пробы фиксировали кипящим изопропанолом и экстрагировали смесью гексан : изопропанол (3:2). После очистки от нелипидных примесей липиды упаривали на роторном испарителе и растворяли в хлороформе. Фосфолипиды выделяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках с силикагелем W и далее разделяли на классы на пластинках с силикагелем 60G (Merk, Германия). Показано, что содержание суммарных фосфолипидов в клетках растений в условиях обычной гипоксии снижалось до 82.4% и почти в два раза в среде двуокиси углерода по отношению к аэрируемому проросткам. Установлено, что в растениях кукурузы доминировали такие классы фосфолипидов, как фосфатидилхолин (ФХ) и фосфатидилэтаноламин (ФЭ). Содержание ФХ составляло 13.86 ± 1.00 , а ФЭ – 9.98 ± 0.30 мкгР г⁻¹ сыр веса соответственно, что в сумме составляло до 78% от всех фосфолипидов проростков. Отмечено, что соотношение ФХ/ ФЭ в условиях дефицита кислорода возрастало с 1.12 при аэрации до 1.73 при гипоксии и 1.97 в среде повышенных концентрации диоксида углерода. Одновременно в проростках в условиях гипоксии падало содержание фосфатидилсерина и несколько повышалось к концу опыта содержание фосфатидилглицерина. В первые часы опыта в проростках отмечалось увеличение содержания фосфатидных кислот в результате активации соответствующих фосфолипаз. Наблюдаемые изменения в содержании как отдельных классов фосфолипидов, так и суммарных фосфолипидов в клетках проростков кукурузы, проявлялись более значительно в условиях высоких концентраций диоксида углерода, чем гипоксии, вызванной инертным газом.

Проведенные нами исследования подтвердили, что способность растений приспосабливаться к действию повреждающих факторов, включая и дефицит кислорода, в значительной степени обусловлена теми сдвигами, которые происходят в содержании как суммарных фосфолипидов, так и отдельных классов фосфолипидов, включая и фосфатидные кислоты, которые являются продуктам их деградации.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, фосфолипиды, содержание, проростки кукурузы, гипоксия, CO₂-среда.

Для цитирования: Ершова А.Н., Тюрина И.В. Тонкослойная хроматография фосфолипидов растений *Zea mays* (L.) в условиях дефицита кислорода // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 502-511. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10605>

Original article

Thin-layer chromatography of phospholipids in *Zea mays* (L.) under oxygen deficit

Antonina N. Ershova¹✉, Irina V. Tyurina²

¹Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation, profershova@mail.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation



Abstract. Environmental factors have a significant impact on the composition and properties of the lipids of plants. However, up to now, the lipid metabolism in plants under conditions of hypoxia or anoxia has not been studied as thoroughly as protein and carbohydrate metabolism. In our study, we analysed the dynamics of the concentration of certain classes of phospholipids in maize seedlings under the condition of short-term (24 hours) hypoxia and large concentrations of carbon dioxide. The samples were fixed using boiling isopropanol and extracted using a mixture of hexane:isopropanol (3:2). After purification from nonlipid impurities, lipids were evaporated on a rotary evaporator and dissolved in chloroform. Phospholipids were obtained by means of thin-layer chromatography on silica gel W plates and were then separated into classes on plates with silica gel 60G (Merk, Germany). The article demonstrates that the total concentration of phospholipids in plant cells subjected to hypoxia decreased to 82.4% and was almost two times lower in the carbon dioxide medium than it was for aerated plants. The study determined that phosphatidyl-choline (PC) and phosphatidylethanolamine (PE) were dominant in maize seedlings. The concentration of PC was 13.86 ± 1.00 , and the concentration of PE was $9.98 \pm 0.30 \mu\text{g P g}^{-1}$ of raw weight respectively which was up to 78% of all the phospholipids in the seedlings. We should note that the PC/PE ratio under oxygen deficit increased from 1.12 (for aerated seedlings) to 1.73 under hypoxia and 1.97 in the media with increased concentrations of carbon dioxide. At the same time, hypoxia was accompanied by a decrease in the concentration of phosphatidylserine and a slight increase in the concentration of phosphatidylglycerol. During the early hours of the experiment, we observed an increase in the concentration of phosphatidic acids in the seedlings as a result of activation of the corresponding phospholipases. The observed fluctuations in the concentrations of certain classes of phospholipids and the total concentration of phospholipids in the cells of maize seedlings were more significant at large concentrations of carbon dioxide rather than under hypoxia caused by a noble gas.

Our study confirmed the assumption that the ability of plants to adapt to the effect of adverse factors, including a lack of oxygen, is to a large degree determined by the changes that occur in the total concentration of phospholipids as well as the concentrations of certain types of phospholipids, including phosphatidic acids, which form as a result of their degradation.

Keywords: thin-layer chromatography, phospholipids, concentration, maize seedlings, hypoxia, CO₂-medium.

For citation: Ershova A.N., Tyurina I.V. Thin-layer chromatography of phospholipids in *Zea mays* (L.) under oxygen deficit. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 502-511. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10605>

Введение

Среди химических компонентов растительных клеток важная роль принадлежит липидам, которые являются важнейшим структурным и функциональным компонентом. Ацильные липиды подразделяют на полярные и неполярные. К полярным липидам относят фосфолипиды и гликолипиды, которые являются интегральными компонентами клеточных мембран растений [1]. В последнее время стали говорить о липидоме, как совокупности всех липидов растительных клеток [2]. Факторы внешней среды оказывают существенное влияние на состав и свойства липидов растений [2, 3]. Влияя на распад биополимеров и липидов стрессовые факторы, как предполагается [4], включают особые триггерные механизмы, которые и обеспечивают выживаемость растительных организмов. Установлено [3], что при

стрессовых воздействиях в клетках растений происходят изменения в содержании разных классов фосфолипидов, что может быть связано с адаптационными механизмами. Так, предварительное многократное выдерживание проростков растений в условиях водного дефицита повышала их устойчивость к более длительному водному стрессу. При этом в растениях наряду с понижением содержания ацильных липидов, повышался уровень стеринов и возрастало отношение стерины/фосфолипиды. Однако соотношение основных классов фосфолипидов, таких как фосфатидилхолина (ФХ) к фосфатидилэтаноламину (ФЭ) значительно снижалось [2, 5]. При закаливании растений к низким температурам, наоборот отмечалось повышение содержания в клетках фосфолипидов [6] и происходило увеличение соотношения ФХ/ФЭ, но только во время первой фазы закаливания [7]. Именно изменение таких параметров, как соотношение

ФХ/ФЭ могут быть направлены на сохранение упорядоченности и структурированности мембран, необходимое для сохранения их проницаемости и функциональной активности [7].

Прогнозируемое потепление климата должно привести к затоплению обширных районов нашей планеты, при котором сельскохозяйственные растения, а также растения дикой флоры будут испытывать острое кислородное голодание [8.9]. Данные о влиянии дефицита кислорода на процессы, связанные с превращением липидов, весьма немногочисленны. Показано, что фосфолипиды были более чувствительны к дефициту кислорода, чем общие липиды [10-12]. Уменьшение содержания суммарных липидов, в основном за счет группы полярных липидов, наблюдали при анаэробном выращивании растений с разной устойчивостью [11.13]. Однако липидный обмен растений в условиях гипо- или аноксии на данный момент изучен гораздо в меньшей степени, чем белковый и углеводный [14.15]. На наш взгляд, это связано не только с более сложными методами выделения и анализа липидных компонентов растений, но и недостаточностью сведений о их роли в растениях при стрессовых условиях. В связи с этим с использованием метода тонкослойной хроматографии исследовали динамику изменения содержания отдельных классов фосфолипидов растений при действии условий кратковременной гипоксии и высоких концентраций диоксида углерода.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали 10-12 дневные проростки кукурузы (*Zea mays L.*) сорта «Воронежская 76», выращенные методом гидропоники. Этиолированные проростки (5.0-6.0 г) без корней и семядолей помещали на 3-24 часа в затемненные вакуум – эксикаторы, через которые пропускали разные газовые среды: воздух (контроль) или азот

(содержание кислорода менее 1.0 % v/v) и CO₂ из баллона.

Пробы фиксировали кипящим изопропанолом, что способствовало инактивации эндогенных фосфолипаз. Липиды экстрагировали смесью гексан : изопропанол (3:2) по методу [13]. Водорастворимые примеси отделяли и верхний гексановый слой, содержащий липиды, отбирали и упаривали на ротаторном испарителе Aid type-309 (MPW, Польша) при +40°C. Полученную липидную фракцию растворяли в 2 см³ хлороформа.

Выделение фосфолипидов из липидной фракции проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинках (6x9 см) с силикагелем W с добавлением 5% гипса (Merk, Германия). Перед использованием пластинки активировали в течение 1 часа. при +110°C. На пластинки наносили 1.0-1.5 см³ липидной фракции. Хроматографическое разделение липидов проводили в растворителе ацетон: уксусная кислота : вода в соотношении 100:2:1. Пластинки высушивали и в парах йода определяли присутствие липидных фракций, которые проявлялись в виде светлых пятен на темном фоне. Идентификацию липидных компонентов проводили по величине R_f и свидетелям. В данной системе растворителей фосфолипиды оставались на старте. [16].

Фракцию фосфолипидов, которая оставалась на старте, переносили микрошпателем на пластинки (9x12см) с силикагелем 60G (Merk, Германия). Разделение фосфолипидов на классы проводили в системе хлороформ : метанол : вода в соотношении 65:25:4. Присутствие отдельных классов фосфолипидов определяли в парах йода и идентифицировали по величине R_f и свидетелям [13].

Содержание фосфолипидов рассчитывали по неорганическому фосфору, который определяли по методу [13]. Для этого участки силикагеля, содержащие отдельные фосфолипиды, переносили микрошпателем в жаростойкие пробирки и нагревали в течении 20-30 минут при



+180-200°C, предварительно добавив 0.7 см³ обугливателя (97% серная кислота и 60% хлорная кислота в соотношении 1:1). Обугливание заканчивалось, когда бесцветный раствор в пробирках становился желтым за счет выделения хлора. После охлаждения в пробы добавляли 4 см³ 1% раствора молибдата аммония и 0.2 см³ восстановителя, который содержал 0.25 г 1-амино-2-окси-4-нафтилинсульфоновой кислоты (эйконогена), 1 г сульфита натрия в 100 см³ 15% водного раствора пиросульфата натрия. Пробирки еще раз нагревали 10 мин при +100°C. Для контрольных холостых проб использовали участок силикагеля, который был равен среднему размеру пятен фосфолипидов и находился до стартовой зоны. После охлаждения проб развившуюся окраску измеряли при 830 нм на СФ-26 (Ломо, Россия). Содержание фосфора рассчитывали по предварительно построенным калибровочным кривым и выражали в мкг Р·г⁻¹ сыр веса.

Опыты проводили в двух биологических и двух аналитических повторностях. Каждый эксперимент повторяли не менее 2-3 раз. В таблицах и на графиках представлены средние арифметические значения и их стандартные отклонения, которые брали из одного из типичных опытов. Для расчетов использовали пакет программ Microsoft Excel. Обсуждаются статистически достоверные различия при $p < 0.05$.

Обсуждение результатов

Изучению особенностей обменных процессов растений в условиях дефицита

кислорода посвящен целый ряд работ как отечественных, так и зарубежных исследователей [8, 9]. Однако метаболизм липидов у растений в условиях гипо- или аноксии исследован в меньшей степени. Основное внимание обычно уделялось рассмотрению особенностей обмена отдельных групп липидов с точки зрения различной устойчивости растений к недостатку кислорода [10, 11]. При этом использовались, как правило, довольно длительные сроки инкубации. Поэтому в дальнейшей работе мы исследовали метаболизм липидов, в частности фосфолипидов, у растений в условиях кратковременного (до суток) анаэробно-анаэробного замещения воздуха инертными газами или атмосферой двуокиси углерода. Для выделения фосфолипидов из общей липидной фракции применяли метод тонкослойной хроматографии. Использование тонкослойной хроматографии, на наш взгляд, было более предпочтительным перед другими методами, например жидкостной хроматографии, так как появлялась возможность использования выделенных фосфолипидов для анализа их жирных кислот [16]. Объектом исследования были этиолированные проростки кукурузы, которые помещали в условия разных газовых сред на 3-24 часа. Результаты содержания фракции фосфолипидов приведены в таблице 1. Из данных таблицы 1 видно, что содержание фосфолипидов у проростков, находящихся в среде двуокиси углерода через 9 часов снижалось более, чем в два раза, и составляло 57.9% от содержания фосфолипидов у проростков, находящихся в условиях

Таблица 1. Влияние сроков экспозиции растений в условиях разных газовых сред на содержание суммарных фосфолипидов проростков кукурузы (% от аэрируемого контроля)
Table 1. The influence of the duration of exposition of plants to various gaseous media on the total concentration of phospholipids in maize seedlings (% of the concentration in the aerated control group)

Вариант	Экспозиция, час			
	3	6	9	24
аэрация	100	100	100	100
гипоксия	126.0±2.5	101.5±3.8	91.4±3.0	82.4±1.6
СО ₂ -среда	115.1±0.8	110.7±1.6	57.9±0.8	67.8±1.2

нормальной аэрации. В условиях же гипоксии содержание фосфолипидов снижалось менее значительно. Через 24 часа оно составляло 82.4% по отношению к контрольным растениям. Уменьшение содержания полярных липидов при дефиците кислорода и накопление свободных жирных кислот наблюдали ранее и для неустойчивых к аноксии растений [10].

Для анализа динамики содержания отдельных классов фосфолипидов проростков кукурузы в разных условиях аэрации, использовали разделение суммарных липидов методом тонкослойной хроматографии на пластинках с силикагелем 60 G. Величина R_f в использованной системе растворителей для отдельных классов фосфолипидов составляла: для фосфатидилсирин (ФС) – 0.05, ФХ – 0.18, ФЭ –

0.27, фосфатидилглицерин (ФГ) – 0.43, фосфатидных кислот (ФК) – 0.59 (табл. 2). Показано, что в этиолированных проростках кукурузы преобладали следующие классы фосфолипидов – ФХ, ФЭ, ФС, ФГ и ФК (табл. 3). Среди фосфолипидов в растениях кукурузы доминировали ФХ и ФЭ, содержание которых составляло 13.86 ± 1.00 и 9.98 ± 0.30 мкг Р г⁻¹ сыр. веса соответственно. В сумме содержание этих двух классов фосфолипидов составляло до 78% от всех ФЛ, что было характерно и для других растений, включая и высшие водные растения [3, 18]. Гораздо меньше во фракции фосфолипидов присутствовали ФС (3.76 ± 0.70 мкг Р г⁻¹ сыр веса) и ФГ (1.54 ± 0.09 мкг Р г⁻¹ сыр веса), и это хорошо согласуется с результатами других работ [11, 17]. Содержание

Таблица 2. Хроматографический анализ фосфолипидов проростков кукурузы и набора свидетелей в системе хлороформ : метанол : вода (65:25:4).

Table 2. Chromatographic analysis of phospholipids in maize seedlings and a set of control samples in the system chloroform:methanol:water (65:25:4).

Фосфолипид	R_f	Стандартные свидетели
Фосфатидилсирин	0.05	Фосфатидилсирин
Фосфатидилхолин	0.18	Лецитин
Фосфатидилэтаноламин	0.27	Фосфатидилэтаноламин
Фосфатидилглицерин	0.43	Фосфатидилглицерин
Фосфатидные кислоты	0.59	Фосфатидная кислота

Таблица 3. Содержание отдельных классов фосфолипидов проростков кукурузы в условиях дефицита кислорода и CO₂-среды (мкг Р г⁻¹ сыр. веса)

Table 3. Concentrations of certain classes of phospholipids in maize seedling under oxygen deficit and in a CO₂ medium ($\mu\text{g P g}^{-1}$ of raw weight)

Экспозиция, час		ФС	ФХ	ФЭ	ФГ	ФК
3	аэрация	3.76 ± 0.70	13.86 ± 1.00	9.99 ± 0.30	1.54 ± 0.09	0.98 ± 0.03
	гипоксия	3.92 ± 0.14	14.6 ± 0.40	7.90 ± 0.10	1.72 ± 0.10	2.17 ± 0.05
	CO ₂ -среда	2.33 ± 0.07	12.8 ± 0.10	10.18 ± 1.9	3.80 ± 0.20	3.20 ± 0.10
6	аэрация	1.38 ± 0.02	13.62 ± 0.60	6.68 ± 0.14	2.48 ± 0.12	1.38 ± 0.10
	гипоксия	1.81 ± 0.06	10.30 ± 0.39	6.71 ± 0.31	2.74 ± 0.80	2.51 ± 0.07
	CO ₂ -среда	2.30 ± 0.45	10.62 ± 0.10	7.41 ± 0.56	2.20 ± 0.10	2.89 ± 0.23
9	аэрация	3.98 ± 0.23	10.62 ± 0.14	7.31 ± 0.59	2.64 ± 0.20	1.43 ± 0.02
	азот	2.30 ± 0.06	11.12 ± 0.75	6.80 ± 0.42	2.30 ± 0.10	1.45 ± 0.01
	CO ₂ -среда	2.31 ± 0.07	9.86 ± 0.73	7.32 ± 0.11	1.24 ± 0.09	1.51 ± 0.08
24	аэрация	3.00 ± 0.23	9.78 ± 0.07	8.51 ± 0.37	1.43 ± 0.03	–
	азот	2.55 ± 0.06	12.58 ± 0.26	7.23 ± 0.13	1.82 ± 0.06	–
	CO ₂ -среда	1.89 ± 0.07	12.33 ± 0.16	6.52 ± 0.90	2.45 ± 0.31	–



ФК определяли в первые 3-9 часов опыта и оно было наименьшим (0.98 ± 0.03 мкг Р г⁻¹ сыр веса) в клетках растений кукурузы. В условиях дефицита кислорода в проростках кукурузы отмечалось увеличение содержания ФХ, которое к концу опыта повышалось на 25%. Содержания ФЭ возрастало только в первые 3 и 6 часа действия гипоксии, а затем снижалось. Можно предположить, что повышение содержания ФЭ в первые часы действия гипоксии могло отражать накопление этанола и носит, как считает ряд авторов [19], адаптивный характер. Содержание ФС в условиях гипоксии на всех этапах опыта снижалось на 30-40%, а ФГ к концу опыта повысилось на 20% в условиях гипоксии и на 40% при действии среды диоксида углерода. В первые часы опыта в проростках отмечалось и накопление ФК, которые являются продуктом распада фосфолипидов. Содержание ФК в клетках возрастало на 25% при гипоксии и на 40% в среде диоксида углерода. Нужно отметить, что наблюдаемые изменения в содержании как отдельных классов фосфолипидов, так и суммарных фосфолипидов в клетках проростков кукурузы, проявлялись более значительно в условиях высоких концентраций диоксида углерода, чем гипоксии, вызванной инертным газом.

Заключение

Вопрос о влиянии анаэробных условий на липидный обмен растений пока еще нельзя считать достаточно выясненным, хотя подобные исследования ведутся в течение ряда лет [10.11.13]. С использованием метода тонкослойной хроматографии в наших опытах было показано, что после небольшого повышения на начальных этапах действия условий дефицита кислорода содержание фосфолипидов существенно снижалось. Торможение синтеза ФЛ при длительных сроках отмечалось ранее и для проростков пшеницы [6]. При этом рядом авто-

ров [20] предполагается, что возможность синтеза липидов у растений в отсутствие кислорода на первых этапах, способствует регенерации восстановленных пиридиновых нуклеотидов в клетках. Наряду с образованием этанола, синтез липидов в условиях анаэробноза в этот период может обеспечивать потребности растений в окисленных формах нуклеотидов. Однако такая активация синтеза липидов в наших опытах была лишь временной и, с увеличением экспозиции, отмечалось торможение образования липидов, включая и фосфолипиды. Подобная закономерность отмечалась ранее и для менее устойчивых растениям по отношению к более устойчивым [14]. Наряду с торможением синтеза липидов в условиях дефицита кислорода мог усиливаться и их распад. Об этом свидетельствовало увеличение содержания ФК при действии гипоксии и, особенно, среды диоксида углерода. Именно ФК являются продуктом отщепления жирных кислот от молекул фосфолипидов под действием фосфолипазы Д. Активация фосфолипазы Д отмечалась при дефиците кислорода и в клетках других растений [21]. Нельзя исключить и усиление процессов перекисного окисления липидов при дефиците кислорода в растениях кукурузы за счет активации фермента липоксигеназы [16]. В наших исследованиях в клетках проростков кукурузы было обнаружено не только падение содержания полярных липидов, но и изменение содержания отдельных классов фосфолипидов. Это проявлялось в увеличении содержания ФХ, ФГ и падение содержания ФЭ, ФС, что особенно значительно проявлялось к концу опыта. Отношение основных классов липидов ФХ/ФЭ в условиях кратковременного дефицита кислорода к концу опыта возрастало до 1.73 при гипоксии и 1.97 в среде повышенных концентрации диоксида углерода, что превышало на 54 и 76% эти показатели по отношению к аэрированным растениям соответственно.

Как известно, именно изменение соотношение между разными классами липидов, как и изменение молекулярного состава отдельных классов липидов, могло способствовать изменению и свойств биологических мембран при стрессах, включая дефицит кислорода [2, 3, 6].

Таким образом, проведенные нами исследования метаболизма фосфолипидов с использованием метода тонкослойной хроматографии подтвердили, что способность растений приспосабливаться к действию повреждающих факторов, включая и дефицит кислорода даже при кратковременных 3-24 часовых экспозициях, в значительной степени обусловлена теми сдвигами, которые происходят в составе и соотношении липидов, включая фосфолипидные

компоненты клеток. Подобная закономерность изменения в липидоме клеток, вероятно, носит общебиологический характер, так как проявлялась не только у растений при действии стрессов [5, 12], но и животных [22]. Однако характер изменений в составе и соотношении отдельных классов липидов, как показали наши опыты, зависит как от природы действующего стрессового фактора, включая гипоксию и среду диоксида углерода, так и определяются видовыми особенностями исследуемых растений.

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.

нения при их температурном закаливании // *Прикладная биохимия и микробиология*. 1992. Т. 28. №2. С. 134-139.

7. Нохсоров В., Дударева Л.В, Петров К.А. Сезонная динамика липидов и их жирных кислот в почках *Betula pendula* Roth и *Alnus alnobetula* subsp. *fruticosa* (Rupr.) Raus в условиях криолитозоны // *Физиология растений*. 2020. Т. 67. № 3. С. 319-328.

8. Vartapetian B.B. Plant anaerobic stress as a novel trend in ecological physiology, biochemistry, and molecular biology: 2. Further development of the problem // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2005. Vol. 53. No 6. pp. 711-738.

9. Behr J.H, Bouchereau A., Berardocco S., Seal C.E., Flowers T.J., Zorb C. Metabolic and physiological adjustment of *Suaeda maritime* to combined salinity and hypoxia // *Annals of Botany*. 2017. Vol. 119. pp. 965-976.

10. Crawford R.M.M. Walton J.C., Wollen B. "Similarities between post-ischemic injury to animal tissues and post-anoxic injury in plants", *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, United Kingdom*. 1994. Vol. 102B. pp. 325-332.

Список литературы

1. Kim H.U. Lipid Metabolism in Plants // *Plants*. 2020. Vol. 9. No 7. pp. 871-874.

2. Cheong B.E., Yu D., Martinez-Seidel F., Ho W.W., Rupasinghe T.W.T., Dolferus R., Roessner U. The Effect of Cold Stress on the Root-Specific Lipidome of Two Wheat Varieties with Contrasting Cold Tolerance // *Plants*. 2022. Vol. 11. No 10. pp.1364-1393.

3. Озолиня Н.В., Гурина В.В., Нестеркина И.С., Нурминский В.Н. Динамика содержания фосфолипидов вакуолярной мембраны корнеплодов столовой свеклы при абиотических стрессах // *Физиология растений*. 2018. Т.65. № 5. С.358-365.

4. Тарчевский И.А. Регуляторная роль деградации биополимеров и липидов // *Физиология растений*. 1992. Т. 39. № 6. С. 1215-1223.

5. Norberg P., Lilienberg C. Lipids of plasma membranes prepared from oat root cells: effects of induced water-deficit tolerance // *Physiol. Plantarum*. 1991. Vol. 96. No 4. pp. 1136-1141.

6. Новицкая Г.В., Борезю К.К., Суворова Т.А. Липидный состав плазмалеммы проростков озимой пшеницы и его изме-



11. Генерозова И.П., Вартапепян Б.Б. О физиологической роли анаэробно синтезируемых липидов у проростков риса *Oryza sativa* L. // *Физиология растений*. 2005. Т. 52. № 4. С. 540-548.

12. Ершова А.Н. Метаболическая адаптация растений к гипоксии и повышенному содержанию диоксида углерода. Воронеж. Воронеж. гос. ун-т. 2007. 264 с.

13. Ершова А.Н., Чурикова В.В., Стерлигова И.А. Влияние кинетина на содержание фосфолипидов проростков кукурузы в модифицированных газовых средах // *Физиология и биохимия культурных растений*. 1991. Т. 23. № 3. С. 250-256.

14. Dongen J. T, Licausi F. Oxygen Sensing and Signaling // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2015. Vol. 66. pp. 345-367.

15. Шикова А. Е., Чиркова Т. В, Емельянова В. В., Постаноксия: причины, последствия и возможные механизмы // *Физиология растений*. 2020. Т. 67. № 1. С. 50-66.

16. Ершова А.Н., Тюрина И.В. Газохроматографический анализ жирных кислот фосфолипидов растений кукурузы в условиях разной аэрации // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т.20. № 2. С. 207-214.

17. Валитова Ю.Н, Хабибрахманова В.Р, Белкина А.В., Ренкова А.Г, Минибаева Ф.В. Липидный профиль корней пшеницы при действии мембранотропных агентов // *Биологические мембраны*. 2020. Т. 37. № 6. С. 466-476.

18. Розецвет О.А, Саксонов С.В., Козлов В.Г., Конева Н.В. Эколого-биохимический подход к изучению липидов высших водных растений // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2000. Т. 2. № 2. С. 358-365.

19. Fagerstedt K.V., Naahijarve A.M. Cytoplasmic acidosis and Irises // In: Abst. Symposium of the Int. Society for Plant Anaerobiosis, 1995. Lammi. Acad. of Finland. 1995. pp. 17.

20. Fox T.C., Kennedy R.A., Rumpho M.E. Energetics of plant growth under anoxia: metabolic adaptations of *Oryza sativa*

and *Echinochloa phyllopogon* // *Annals of Botany*. 1994. Vol. 74. No 3. pp. 445-455.

21. Premkumar A, Lindberg S., Lager I., Rasmussen U., Schul A. Arabidopsis PLDs with C₂-domain function distinctively in hypoxia // *Physiol. Plantarum*. 2019. Vol. 167. No 1. pp. 90-110.

22. Szachowicz-Petelska В. Изменения биологических мембран под воздействием экзогенных и эндогенных факторов // *Биохимия*. 2019. Т. 84. № 2. С. 261-268.

References

1. Kim H.U. Lipid Metabolism in Plants. *Plants*. 2020; 9(7): 871-874. <https://doi.org/10.3390/plants9070871>

2. Cheong B.E., Yu D., Martinez-Seidel F., Ho W.W., Rupasinghe T.W.T., Dolferus R., Roessner U. The Effect of Cold Stress on the Root-Specific Lipidome of Two Wheat Varieties with Contrasting Cold Tolerance. *Plants*. 2022; 11(10): 1364-1393. <https://doi.org/10.3390/plants11101364>

3. Ozolinya N.V., Ghurina V.V., Nesterkina I.S., Nurminskiy V.N., Dimanima sodержania fosfolipidod vakuolyarnoi membrany korneplodov stolovoy svekly pri abioticheskikh stressah, *Russian Journal of Plant Physiology*. 2018; 65(5): 358-365. <https://doi.org/10.1134/S0015330318050238> (In Russ.)

4. Tarchevsky I.A., Regulatornaya rol degradacii biopolimerov i lipidov. *Russian Journal of Plant Physiology*. 1992; 39(6): 1215-1223. (In Russ.)

5. Norberg P., Lilienberg C., Lipids of plasma membranes prepared from oat root cells: effects of induced water-deficit tolerance. *Physiol. Plantarum*. 1991; 96(4): 1136-1141. <https://doi.org/10.1104/pp.96.4.1136>

6. Novitskaya G.V., Borezyu K.K., Suvorova T.A., Lipidnya sostav plazmalemy prorostkov ozimoy pshenitsy I ego izmeneniya pri ih temperaturnom zakalivanii. *Russian Journal of Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1992; 28(2): 134-139. (In Russ.)

7. Nokhsorov V., Dudareva L.V., Petrov K.A., Sezonnaya dinamika lipidov I ih



- zhirnykh kislot v pochkah *Betula pendula* Roth i *Alnus alnobetula* subsp. *fruticosa* (Rupr.) Raus v usloviyakh kriolitozony. *Russian Journal of Plant Physiology*. 2020; 67(3): 319-328. <https://doi.org/10.31857/S0015330320030185> (In Russ.)
8. Vartapetian B. B. Plant anaerobic stress as a novel trend in ecological physiology, biochemistry, and molecular biology: 2. Further development of the problem, *Russian Journal of Plant Physiology*. 2005; 53(6): 711-738. <https://doi.org/10.1134/S102144370606001X>
9. Behr J.H, Bouchereau A., Berardocco S., Seal C.E., Flowers T.J., Zorb C. Metabolic and physiological adjustment of *Suaeda maritima* to combined salinity and hypoxia, *Annals of Botany*. 2017; 119: 965-976. <https://doi.org/10.1093/aob/mcw282>
10. Crawford R.M.M. Walton J.C., Wollen B. "Similarities between post-ischemic injury to animal tissues and post-anoxic injury in plants", *Proceedings of the Royal Society of Edinburg, United Kingdom*. 1994; 102B: 325-332.
11. Generozova I.P., Vartapetian B.B. O fiziologicheskoy roli anaerobno sinteziruemyykh lipidov u prorstkov risa *Oryza sativa* L. *Russian Journal of Plant Physiology*. 2005; 52(4): 540-548. (In Russ.)
12. Ershova A.N. Metabolicheskaya adaptatsiya rastenij k gipoksii i povyshennomu sodержaniyu dioksid ugleroda. Voronezh. Voronezh State University. 2007. 264 p. (In Russ.)
13. Ershova A.N., Churikova V.V., Sterligova I.A., Vliyanie kinetina na sodержanie fosfolipidov prorstkov kukuruzy v modifitsirovannykh gazovykh sredah. *Russian Journal of Physiology and Biochemistry of cultured plants*. 1991; 23(3): 250-256. (In Russ.)
14. Dongen J. T, Licausi F. Oxygen Sensing and Signaling. *Annu. Rev. Plant Biol.* 2015; 66: 345-367. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-043014-114813>
15. Shishkova A.E., Shirkova T.V., Emelyanova V.V., Postanoksia: pichinay, posledstvia i vozmozhnye mehanizmy. *Russian Journal of Plant Physiology*. 2020; 67(1): 50-66. <https://doi.org/10.31857/S0015330320010200> (In Russ.)
16. Ershova A.N., Tyurina I.V. Gasochromatographicheskiy analiz zhirnykh kislot fosfolipidov rastenij kukuruzy v usloviyakh raznoj aeracii, *Russian Journal of Sorption Processes*. 2020; 20(2): 207-214. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2774> (In Russ.)
17. Valitova Yu.N., Khabibrakhmanova V.R., Belkina A.V., Renkova A.G., Minimaeva F.V. Lipidnyaa profil korney pshe-nitsy pri deistvii membranotropnykh agentov. *Russian Journal of Biological Membranes*. 2020; 37(6): 466-476. <https://doi.org/10.31857/S0233475520060080> (In Russ.)
18. Rozethvet O.A., Saksonov S.V., Kozlov V.G., Konevva N.V. Ekologo-bio-khimicheskij podhod k izucheniyu lipidov vysshyyh vvodnykh rastenij. *Proceedings of Samara Scientific Center of Russian Academy of Science*. 2000; 2(2): 358-365. (In Russ.)
19. Fagerstedt K.V., Haahjarve A.M. "Cytoplasmic acidosis and Irises", *Abst. Symposium of the Int. Society for Plant Anaerobiosis*, 1995, Lammi, Acad. of Finland. 1995; 12: 17.
20. Fox T.C., Kennedy R.A., Rumpho M.E., Energetics of plant growth under anoxia: metabolic adaptations of *Oryza sativa* and *Echinochloa phyllopogon*. *Annals of Botany*. 1994; 74(3): 445-455. <https://doi.org/10.1006/anbo.1994.1140>
21. Premkumar A, Lindberg S., Lager I., Rasmussen U., Schul A., Arabidopsis PLDs with C2-domain function distinctively in hypoxia. *Physiol. Plantarum*. 2019; 167(1): 90-110. <https://doi.org/10.1111/ppl.12874>
22. Szachowicz-Petelska B., Izmnenia biologicheskikh membran pod vozdejstviem ekzogennykh i endogennykh faktorov. *Russian Journal of Biochemistry*. 2019; 84(2): 261-268. <https://doi.org/10.1134/S032097251902009X> (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

А.Н. Ершова – профессор кафедры биологии растений и животных, д.б.н., Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

И.В. Тюрина – студент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

A.N. Ershova – prof., grand PhD (biology), department of plant and animal biology, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation, email: aershova@vspu.ac.ru

I.V. Tyurina – student, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 19.07.2022; одобрена после рецензирования 28.09.2022; принята к публикации 12.10.2022.

The article was submitted 19.07.2022; approved after reviewing 28.09.2022; accepted for publication 12.10.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.613.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10606

Изучение сорбционных свойств модифицированных МУНТ к парам органических соединений

Петр Алексеевич Карлов^{1✉}, Татьяна Анатольевна Кучменко¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, petrkarloff@yandex.ru[✉]

Аннотация. Изучены особенности сорбции паров индивидуальных летучих соединений на фазах многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии «Таунит». Особенность исследования заключается в применении сорбционных фаз МУНТ, различающихся по диаметру $d=5-50$ нм, а также по наличию функциональных групп: карбоксильных ($-COOH$), амидных ($-CONH_2$), олеофильных ($-OCR$). Сорбаты взвешивались в режиме реального времени пьезовесами с чувствительностью 10-12 г. Изучение сорбции проводили в условиях фронтального поступления паров сорбтивов в открытую ячейку детектирования прибора. В качестве объектов исследования были выбраны вещества, относящиеся к различным классам органических соединений. Представлены расчеты изотерм сорбции молекул, позволяющие качественно определить их в смеси, а также оценить изменение их концентрации. Для одного и того же сорбтива форма изотермы сорбции на фазах различных МУНТ меняется от линейной до S-образной. Доказано, что в зависимости от природы МУНТ зависит чувствительность сенсоров к определенным классам веществ. По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между качественными точечными параметрами сорбции (A_{ij}) и отношениями термодинамических коэффициентов Генри (G_{ij}) для исследуемых веществ прямая, надежная и практически для всех параметров количественная. Это подтверждает правильность ранее предложенных параметров для идентификации веществ по единичным откликам сенсоров в массиве. Установлено, что сочетание выбранных сорбентов высоко селективно выделяет пары воды, метиламина, бензола, этановой кислоты, но не различает этанол и ацетон, а также гомологи соединений. Доказана возможность проведения количественного определения веществ из смесей, состоящих из двух компонентов различной природы. Пьезосенсоры массчувствительного типа с фазами МУНТ серии «Таунит» рекомендованы в качестве измерительных элементов газоанализаторов с методологией «электронный нос». Такие сенсоры характеризуются долгим сроком службы (2-3 года или около 10000 измерений), стабильностью базовой линии и быстрым восстановлением для возможности проведения следующего измерения (10 мин).

Ключевые слова: сенсоры, электронный нос, МУНТ, Таунит, адсорбция, качественный, количественный анализ.

Для цитирования: Карлов П.А., Кучменко Т.А. Изучение сорбционных свойств модифицированных МУНТ к парам органических соединений // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 512-522. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10606>

Original article

Studying the sorption properties of modified MWCNT for organic compound vapours

Petr A. Karlov^{1✉}, Tatyana A. Kuchmenko¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, petrkarloff@yandex.ru[✉]

Abstract. The study focused on the sorption properties of vapours of individual volatile compounds on phases of Taunite multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). A specific feature of our study was that we used sorption phases of MWCNT of different diameter ($d=5-50$ nm) and with different functional groups: carboxylic



(-COOH), amide (-CONH₂), and oleophilic (-OCR). Sorbates were weighed in real time using piezoelectric balances with a sensitivity of up to 10-12 g. Sorption properties were studied under conditions of frontal inlet of the sorbent vapours into the open detection cell of the device. The objects of our study were substances of various classes of organic compounds. The article presents calculations of the sorption isotherms of molecules, which can be used to determine their quantity in the mixture and assess changes in their concentrations. The sorption isotherms for the same sorbent on phases of different MWCNT vary from linear to S-shaped. The study confirmed that the nature of MWCNT determines the sensitivity of sensors to certain classes of substances. According to the results of a correlation analysis, there is a direct and very reliable relationship between the qualitative identification parameters (A_{ij}) and Henry's thermodynamic coefficient ratios (G_{ij}) for the studied substances. The relationship is quantitative for almost all the parameters. This confirms the validity of the previously proposed parameters for identifying substances by single sensor responses in an array. The study determined that the combination of the used sorbents is highly selective to vapours of water, methylamine, benzene, and ethanoic acid, but does not distinguish ethanol and acetone, as well as homologues of compounds. The study also demonstrated the possibility of quantitative determination of substances in mixtures containing two components of different natures. Piezosensors of mass-sensitive type with Taunite MWCNT phases are recommended as measuring elements for gas analysers based on the "electronic nose" methodology. Such sensors are characterised by long service life (2-3 years or 10000 measurements), stability of the reference line and short restoration time between the measurements (10 min).

Keywords: sensors, electronic nose, MCNT, taunite, adsorption, qualitative analysis, quantitative analysis.

For citation: Karlov P.A., Kuchmenko T.A. Studying the sorption properties of modified MWCNT for organic compound vapours. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 512-522. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10606>

Введение

В настоящее время в условиях активно развивающихся отраслей химической, пищевой, транспортной промышленности, разработан разнообразный парк измерительных устройств для экологического мониторинга воздушной среды: газоанализаторы одноканального и многоканального типа, анализаторы газов с применением последних достижений в области искусственного интеллекта, портативные хроматографы и спектрофотометры. Главными недостатками традиционных газоаналитических систем являются: невозможность комплексного анализа смеси газов, громоздкое оборудование, а также необходимость дополнительной стадии предконцентрирования для анализа в области низких концентраций аналитов [1].

Актуальная задача аналитической химии – разработка тест-систем, которые позволяют получить максимальное представление об объекте исследования в кратчайшие сроки. В анализе многокомпонентных смесей летучих веществ особую популярность получили измерительные комплексы, основанные на применении селективных или масс-чувствитель-

ных газовых сенсоров (системы «электронный нос»). В таких средствах измерения преобразователями являются пьезокварцевые резонаторы ОАВ-типа (ПКР) с высокой базовой частотой колебаний кварца (не менее 10 МГц). Во время сорбции газовой фазы анализируемого вещества на полимерном, вязком, твердом модификаторе, нанесенном на электроды ПКР, изменяется масса и, как следствие, частота колебаний кварцевой пластины. Для создания эффективных газовых сенсоров с уникальными свойствами подбирают сорбционное покрытие, обеспечивающие высокую чувствительность и селективность микровзвешивания определенного класса соединений или индивидуальных веществ. Кроме того, не меньшую важность имеют такие характеристики как: срок службы, отсутствие чувствительности к мешающим компонентам газовых смесей, стабильность базовой линии, простота проверки точности измерений, экспрессное восстановление системы после проведения измерения [2-5].

Теоретическая часть

Перспективным решением в направлении совершенства тестовых систем,

функционирующих с необходимой точностью и надежностью, является применение наноразмерных покрытий, характеризующихся развитой и инертной удельной поверхностью.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются эффективными адсорбентами различных частиц, что, с учетом их электропроводности, делает возможным их применение в качестве модификаторов ПКР в системах «электронный нос» [6, 7].

В исследованиях чаще всего применяются МУНТ, не отсортированные по размеру и форме частиц, а с измененными свойствами – карбоксилированные нанотрубки (МУНТ_{COOH}). Варьирование эксплуатационных свойств сенсоров осуществлялось путем нанесения различной массы фазы МУНТ на электроды ПКР [8, 9]. МУНТ серии «Таунит» (НаноТех-Центр, Россия) являются современными наноматериалами с высокой степенью очистки. Получают «Таунит» каталитическим пиролизом углеводородов, при этом образуются твердые углеродные наномасштабные нитевидные соединения цилиндрической формы с внутренним каналом. Преимуществом этой серии является направленное изменение сорбционных свойств фаз за счет варьирования природы привитых групп и размера нанотрубок.

Цель работы – изучить сорбционные свойства микрофаз на основе МУНТ серии «Таунит» по отношению к парам летучих органических соединений разных

классов, оценить эффективность их применения для разработки селективных покрытий газовых сенсоров при анализе сложных смесей.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на многоканальных нановесах «MCNanoW-PQ» (Сенсорика – Новые Технологии, Россия) с 8-мью рабочими каналами. Они оснащены ячейкой из полистирола объемом 90.0 см³ с крышкой и патрубками для ввода паров как индивидуальных соединений, так и их смесей в разных режимах – фронтальном, инжекторном.

При изготовлении пьезосенсоров применяли ПКР с базовой частотой колебания 12 МГц. В качестве модификаторов электродов были выбраны семь видов МУНТ серии «Таунит». Физические и химические характеристики сорбентов представлены в таблице 1.

Для нанесения покрытий брали навеску 0.010 г каждого вида МУНТ, приливали 5.0 см³ толуола. Смесь в ультразвуковой ванне диспергировали. Приготовленную суспензию наносили на поверхность обезжиренного ПКР методом намакивания, высушивали до полного испарения жидкой фазы. В отличие от полимеров, покрывающих тонким слоем поверхность электрода, МУНТ создают активные центры на поверхности электрода, проникая в его микропоры и микротрещины.

Массу фазы, нанесенной на электроды ПКР ($m_{\text{фазы}}$, мкг), рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [13]:

Таблица 1. Физические и химические характеристики МУНТ серии «Таунит»
 Table 1. Physical and chemical properties of Taunite MWCNT

№ сорбента	Наименование сорбента	Диаметр МУНТ d, нм	Функциональная группа
1	МУНТнеобр	5-50	–
2	МУНТmax	20-50	–
3	МУНТmid	10-30	–
4	МУНТmin	5-15	–
5	МУНТОCR	10-30	–OCR
6	МУНТCOONH ₂	10-30	–COONH ₂
7	МУНТCOOH	10-30	–COOH

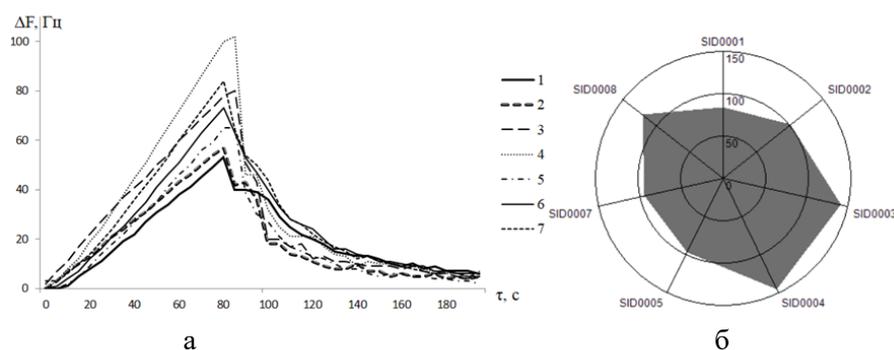


Рис. 1. Регистрируемая информация массива пьезосенсоров в парах веществ (на примере этанола): хроночастотограммы (а);

1 – МУНТ_{необр}, 2 – МУНТ_{max}, 3 – МУНТ_{mid}, 4 – МУНТ_{min}, 5 – МУНТ_{OCR}, 6 – МУНТ_{COONH₂}, 7 – МУНТ_{COOH}. «Визуальный отпечаток» максимальных сигналов сенсоров (б), SID001-008 – порядковые номера гнезд, куда устанавливаются резонаторы с фазой МУНТ различного типа (табл. 1).

Fig. 1. Registered information from the array of piezosensors in vapours of various substances (namely ethanol): time-frequency diagrams (a), “Visual footprints” of maximum piezosensor signals (b)

$$m_{\text{фазы}} = \frac{\Delta F_{\text{фазы}} \cdot S}{K_f \cdot F_0^2},$$

где $\Delta F_{\text{фазы}}$ – изменение частоты колебаний кварцевой пластины резонатора при нанесении сорбента после удаления не связанного растворителя, Гц, S – площадь серебряного электрода ПКР, $K_f = 2.26$ – градуировочная константа, F_0 – базовая частота колебания ПКР, МГц.

Масса фазы МУНТ на разных сенсорах составила 2.9-3.1 мкг. Сенсоры с нанесенными фазами расположили в массиве нановесов в порядке, указанном в табл. 1.

В качестве источника паров сорбтивов применяли препараты индивидуальных веществ, квалификации «чда» (Реахим, Россия), относящихся к различным классам соединений: этанол, ацетон, бензол, метиламин, этановая кислота, вода (бидистиллят). Сорбцию паров проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Общая схема измерения массы сорбата легколетучих соединений на фазах различных МУНТ заключалась в следующем: пробу индивидуального вещества объемом 0.10 см^3 помещали в пробоотборник, который присоединяли к ячейке прибора и выдерживали 20-80 с, в течение которых вследствие естественной диффузии легколетучие соединения испарялись в околосенсорное

пространство и сорбировались на поверхности модифицированных ПКР. За счет изменения времени нагрузки массива сенсоров варьировали концентрацию паров веществ в ячейке детектирования. Далее пробоотборник отделяли от ячейки, и сорбаты с парами веществ в ячейке детектирования диффундировали в окружающую среду и происходила полная десорбция с сорбентов. Время полного восстановления системы (стабилизации базовой линии) до возможности следующего измерения составила максимально 10 мин [14].

Аналитическая информация многоканальных нановесов на основе пьезосенсоров при нагрузке и десорбции представлена в виде хроночастотограмм (рис. 1-а); «визуальных отпечатков» максимальных сигналов пьезосенсоров ΔF_{max} , Гц (рис. 1-б).

Аналитический сигнал ПКР с МУНТ – максимальное изменение частоты колебаний пьезосенсора за время нагрузки (ΔF_{max} , Гц), который характеризует эффективность сорбции компонентов анализируемых систем на фазах сорбентов. По модели Зауэрбрея этот параметр прямо пропорционален массе сорбированных молекул на электродах пьезосенсора в любой момент времени экспери-

мента [8]. Для расчетов и построений типичных «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров при нагрузке применяли статистически надежные средние значения откликов сенсоров ($n=3$, $P=0.95$).

Обсуждение результатов

В ходе изучения сорбции паров различных классов соединений получили хроночастотограммы, по которым строили изотермы сорбции каждого анализируемого вещества на выбранных модификаторах ПКР под номерами 1-7 (рис. 1).

Для одного и того же сорбтива форма изотермы сорбции на фазах различных МУНТ меняется от линейной до S-образной. Это значит, что невозможно описать кривые одной теорией. Линейные участки изотерм могут быть описаны функцией Генри. Коэффициенты Генри (K_T) приведены в табл. 2. Общая чувствительность выбранного массива сенсоров к парам летучих соединений увеличивается в ряду метиламин – ацетон – этанол, этановая кислота – бензол, вода. Для каждого сорбтива построили типичные «визуальные отпечатки» сигналов сенсоров

для паров в области линейности изотерм сорбции (рис. 2).

Установлено, что наибольшую чувствительность к парам воды проявляется у сорбента МУНТ_{min} (мелкодисперсные) и МУНТ_{max} (крупнодисперсные). Фазы МУНТ_{max} и МУНТ_{OCR} высокочувствительны к парам этанола, ацетона и этановой кислоты, а МУНТ_{OCR} и МУНТ_{COOH} к парам толуола. Из этого следует, что вода и арены детектируются выбранным массивом сенсоров по первичным результатам измерений высоко избирательно.

Для идентификации соединений в пробах при анализе их методом пьезокварцевого микровзвешивания используют качественные параметры сорбции A_{ij} , которые рассматривают как отношения максимальных сигналов отдельных сенсоров $\Delta F_i/\Delta F_j$, где i, j – различные фазы на ПКР. Для того чтобы эти параметры были достоверными, они должны быть тождественно кратны отношению констант Генри $G_{ij}=K_{Ti}/K_{Tj}$, характеризующих чувствительность микровзвешивания для разных сенсоров [15].

Таблица 2. Коэффициент Генри (K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$) с диапазоном концентраций линейности ($c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$) для изотерм сорбции молекул на фазах различных МУНТ

Table 2. Henry's coefficient (K^H , $\text{дм}^3/\text{г}$) with a linear range of concentrations ($c_{\text{лин}}$, $\text{mol}/\text{м}^3$) for sorption isotherms of molecules on phases of MWCNT

Фаза	Ацетон		Бензол		Метиламин	
	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$
1	1.1	0.16-0.40	7.6	0.05-0.20	0.18	0.0-9.3
2	1.3	0.16-0.40	6.5	0.05-0.20	0.11	0.0-4.4
3	1.1	0.16-0.56	5.6	0.05-0.20	0.13	0.0-9.3
4	0.80	0.16-0.40	5.2	0.05-0.20	0.18	2.2-9.3
5	1.4	0.16-0.40	9.3	0.05-0.20	0.16	0.0-9.3
6	0.93	0.16-0.40	6.8	0.05-0.20	0.18	0.0-9.3
7	1.1	0.16-0.40	8.7	0.05-0.20	0.12	0.0-9.3
Фаза	Этанол		Этановая кислота		Вода	
	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$
1	3.4	0.00-0.15	4.4	0.07-0.26	6.6	0.02-0.09
2	3.8	0.00-0.15	5.0	0.07-0.26	9.7	0.02-0.07
3	2.8	0.00-0.15	3.4	0.07-0.26	6.9	0.02-0.09
4	2.4	0.00-0.15	3.8	0.07-0.26	11.7	0.02-0.09
5	4.0	0.00-0.15	5.2	0.07-0.26	5.5	0.02-0.09
6	2.9	0.00-0.15	3.9	0.07-0.26	5.1	0.02-0.09
7	3.0	0.00-0.15	3.4	0.07-0.26	5.0	0.02-0.09

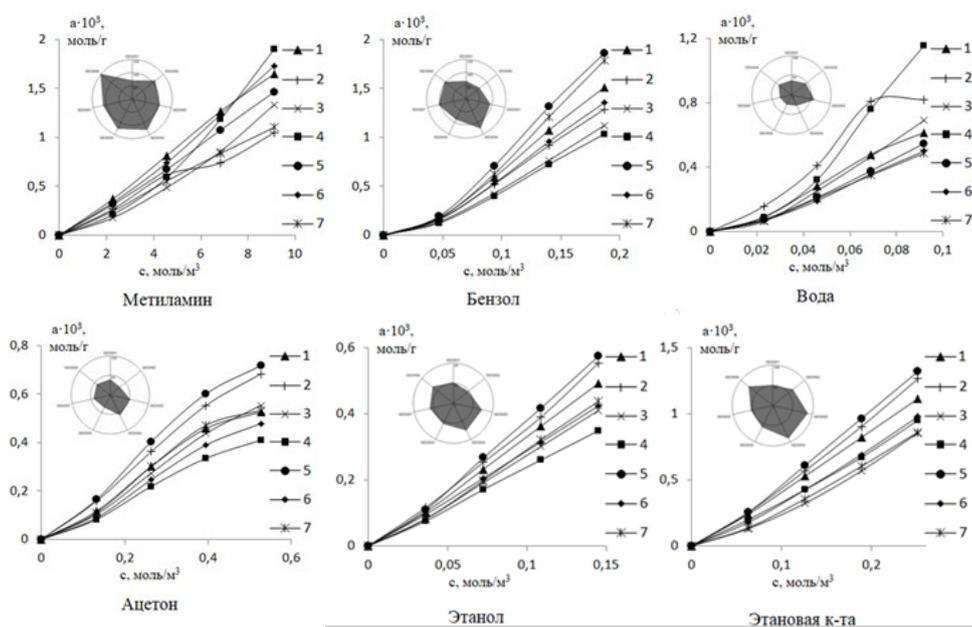


Рис. 2. Изотермы сорбции паров выбранных веществ на фазах различных МУНТ и «визуальный отпечаток» сигналов сенсоров в линейной области изотерм:

1 – МУНТ_{необр}, 2 – МУНТ_{max}, 3 – МУНТ_{mid}, 4 – МУНТ_{min}, 5 – МУНТ_{OCR},
 6 – МУНТ_{COONH₂}, 7 – МУНТ_{COOH}

Figure 2. Sorption isotherms of vapours of selected substances on phases of various MWCNT and the “visual footprint” of the sensor signals in the linear region of the isotherms.

Для каждого исследуемого вещества рассчитан 21 возможный параметр A_{ij} и по аналогии G_{ij} . Провели корреляционный анализ между наборами этих показателей и выбрали шесть высоконадежных и наиболее информативных (табл. 3).

По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между A_{ij} и G_{ij} для исследуемых веществ прямая, надежная и количественная. Коэффициент Генри зависит от природы адсорбата и адсорбента и имеет тесную связь с параметром A_{ij} . Это подтверждает возможность идентификации веществ в диапазоне концентраций линейности изотерм [15].

По выбранным параметрам построили спектры и круговые диаграммы нормированных показателей A_{ij} (рис. 3). Полученные фигуры – “индивидуальный след” паров органических соединений, определяющийся их природой при детектировании на выбранном массиве сенсоров. Значения A_{ij} для паров этанола и ацетона различимы на значимом уровне, поэтому

для них построен единый спектр, определяющий присутствие в системе этих веществ. От концентрации паров летучих соединений в области линейности изотерм форма фигуры не меняется. Это новый двумерный качественный геометрический параметр.

Применили подход по идентификации изученных паров к соединениям одного класса, стоящим последовательно гомологическом ряду, на примере этанола (96%) и пропанола-2 (99%) (рис. 4). «Визуальные следы» паров этих спиртов имеют схожую форму. Коэффициент корреляции Пирсона между ними равен 0.98. Это доказывает неразличимость паров спиртов C_2 и C_3 на выбранном массиве сенсоров, но подтверждает возможность их суммарного определения.

Для подтверждения возможности качественного и количественного анализа смесей паров в идентичных условиях изучили сорбцию массивом семи пьезосенсоров паров смесей этанол-вода с различным содержанием спирта в системе (60-

Таблица 3. Корреляционный анализ параметров A_{ij} и G_{ij} исследуемых веществ $n=3$, $P=0.95$.

Table 3. Correlation analysis of the parameters A_{ij} and G_{ij} of the studied substances $n=3$, $P=0.95$.

i/j	Ацетон		Этанол		Бензол	
	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}
4/5 (1)	0.61±0.07	0.56±0.06	0.59±0.05	0.61±0.06	0.56±0.06	0.56±0.05
4/6 (2)	0.83±0.07	0.86±0.06	0.81±0.07	0.82±0.09	0.78±0.07	0.76±0.07
2/5 (3)	1.0±0.1	0.93±0.06	0.94±0.08	0.96±0.05	0.71±0.07	0.70±0.06
2/6 (4)	1.4±0.1	1.4±0.1	1.3±0.1	1.3±0.1	0.99±0.07	0.96±0.08
2/7 (5)	1.0±0.1	1.2±0.1	1.1±0.1	1.2±0.1	0.74±0.06	0.75±0.09
6/7 (6)	0.85±0.07	0.88±0.06	0.96±0.08	0.97±0.06	0.75±0.06	0.78±0.08
Коэффициент корреляции Пирсона	0.98		0.99		0.99	
Уровень связи	Высокий		Высокий		Высокий	
i/j	Этановая кислота		Метиламин		Вода	
	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}
4/5 (1)	0.71±0.06	0.72±0.07	1.3±0.1	1.2±0.1	2.1±0.1	2.1±0.1
4/6 (2)	1.0±0.1	0.97±0.06	1.1±0.1	1.0±0.1	2.3±0.1	2.3±0.2
2/5 (3)	0.96±0.09	0.96±0.07	0.78±0.07	0.69±0.06	1.6±0.1	1.8±0.1
2/6 (4)	1.4±0.1	1.3±0.1	0.66±0.06	0.61±0.05	1.7±0.1	1.9±0.2
2/7 (5)	1.5±0.1	1.5±0.1	1.1±0.1	0.92±0.09	1.7±0.1	1.9±0.1
6/7 (6)	1.1±0.1	1.3±0.1	1.7±0.1	1.5±0.1	1.0±0.1	1.0±0.1
Коэффициент корреляции Пирсона	0.96		0.96		0.97	
Уровень связи	Высокий		Высокий		Высокий	

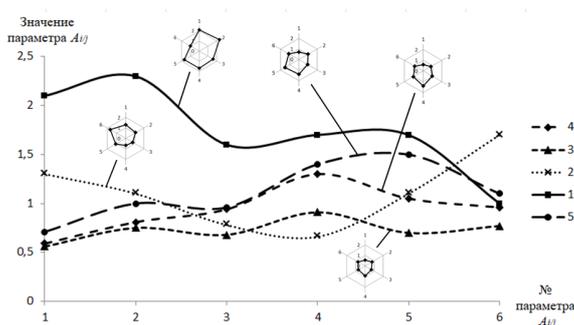


Рис. 3. Масс-спектры и «визуальные следы» паров тест-веществ для массива пьезосенсоров с модифицированными МУНТ: 1 – вода, 2 – метиламин, 3 – бензол, 4 – этанол, ацетон, 5 – этановая кислота

Fig. 3. Mass spectra and "visual fingerprints" of vapours of tested substances for the array of piezosensors with modified MWCNT

90%об), а также приобретенных в открытой торговой сети водно-спиртовых анти-

септиков с заявленным содержанием этанола или пропанола-2 70%об от производителей: №1 – «Faberlic» (этанол), №2 –

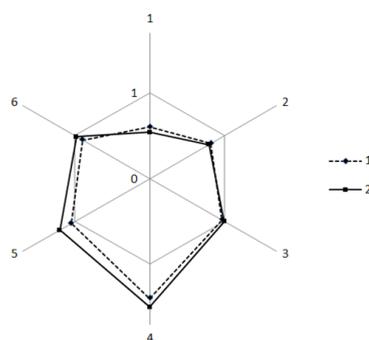


Рис. 4. Сравнение «визуальных следов» для паров этанола (1) и пропанола-2 (2).
 Figure 4. Comparison of “visual footprints” of vapours of ethanol (1) and 2-propanol (2).

Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона набора шести высоконадежных нормированных параметра A_{ij} индивидуальных веществ и их смесей $n=3$, $P=0.95$

Table 4. Pearson correlation coefficients for a set of six highly reliable normalised parameters A_{ij} of individual substances and their mixtures $n=3$, $P=0.95$

Концентрация этанола в водно-спиртовом растворе, %об	Индивидуальное вещество	
	Этанол	Вода
60	0.85	0.30
70	0.88	0.17
80	0.91	0.14
90	0.97	0.11
Антисептик №1 (этанол)	0.89	0.16
Антисептик №2 (этанол)	0.90	0.16
Антисептик №3 (этанол)	0.91	0.15
Антисептик №3 (пропанол-2)	0.90	0.15

«Hand Protect» (этанол), №3 – «Aquarprof» (этанол), №4 – «Fresh Week» (пропанол-2). По полученным сигналам сенсоров рассчитали качественные параметры сорбции газовых смесей A_{ij}^{CM} . Для установления доминирующего влияния компонентов смеси рассчитаны корреляционные коэффициенты наборов параметров A_{ij}^{CM} для смесей и индивидуальных веществ (табл. 4). Установлено, что наибольшие коэффициенты корреляции параметров для смесей соответствуют этанолу. Это значит, что в выбранном диапазоне концентраций доминирующее влияние оказывают пары этанола, поэтому возможно его достоверное количественное определение. Коэффициенты корреляции параметры A_{ij}^{CM} для паров антисептиков и индивидуальных веществ (табл. 4) лежат в диапазоне концентраций этанола в воде 70-80 %, это доказывает наличие этанола или пропанола-2 в выбранных объектах исследования.

В качестве количественной характеристики сорбции использовали площадь «визуального отпечатка» максимальных сигналов пьезосенсоров ($S_{в.о.}$, Гц²) в парах модельных смесей с концентрацией этанола 60-96%об и отобранных антисептиков (табл. 5). По полученным данным для паров модельных растворов построили градуировочный график зависимости площади «визуального отпечатка» от массовой доли этанола в воде, который описывается квадратичным уравнением $S_{в.о.}=2.41*\varphi_{спирта}^2-263.42*\varphi_{спирта}+12304$ ($R^2=0.99$). По полученной формуле рассчитали массовую долю этанола в антисептиках: $\varphi_1=72.8\%$, $\varphi_2=77.8\%$, $\varphi_3=78.9\%$, $\varphi_4=76.0\%$. Установлено, что погрешность определения объемной доли этанола данным способом не превышает 13%, что является допустимым показателем для экспрессных тест-систем, не требующих стадии предконцентрирования и пробопод-

Таблица 5. Площади «визуальных отпечатков» максимальных сигналов пьезосенсоров при сорбции паров модельных водно-этанольных смесей и отобранных антисептиков. $n=3$, $P=0.95$
 Table 5. Areas of “visual footprints” of maximum piezosensor signals during the sorption of vapours of model aqueous-ethanol mixtures and selected antiseptics. $n=3$, $P=0.95$

Объект исследования	Заявленное содержание спирта φ_3 , %	$S_{в.о.}$, Гц ²	Найденное содержание спирта φ_n , %	Погрешность определения Δ , %
60 ‰ C ₂ H ₅ OH + 40 ‰ H ₂ O	-	5179±101	-	-
70 ‰ C ₂ H ₅ OH + 30 ‰ H ₂ O	-	5721±121	-	-
80 ‰ C ₂ H ₅ OH + 20 ‰ H ₂ O	-	6721±154	-	-
90 ‰ C ₂ H ₅ OH + 10 ‰ H ₂ O	-	8298±187	-	-
96 ‰ C ₂ H ₅ OH + 4 ‰ H ₂ O	-	10132±238	-	-
Антисептик №1 (этанол)	70.0	5900±96	72.8	4.0
Антисептик №2 (этанол)	70.0	6397±122	77.8	11.1
Антисептик №3 (этанол)	70.0	6523±151	78.9	12.7
Антисептик №4 (пропанол-2)	70.0	6199±165	76.0	8.6

готовки. Определение завышенного содержания спирта в пробах №2-4 связано, на наш взгляд, с присутствием в этих образцах глицерина.

Заключение

Исследованы сорбционные свойства МУНТ серии «Таунит» при их применении в качестве неподвижных фаз газовых сенсоров в аналитических системах типа «электронный нос». Установлено, что размер МУНТ, а также наличие (отсутствие) привитых к их поверхности функциональных групп влияет на способность сорбировать тот или иной класс веществ. Доказано, что параметры A_{ij} могут рассматриваться как отношения чувствительности двух модификаторов к парам вещества, так как имеют высокую поло-

жительную корреляцию с термодинамическими отношениями коэффициентов Генри G_{ij} .

Оценена возможность качественного и количественного анализа основных компонентов смесей летучих соединений без их предварительного разделения по сигналам массива семи пьезосенсоров, модифицированных различными МУНТ. Подтверждена возможность достоверного раздельного определения воды, классов арены, карбоновые кислоты, амины, а также суммарного содержания алифатических спиртов и кетонов.

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. Шуба А.А. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 2013. 235 с.

Список литературы

1. Каттрал Р.В. Химические сенсоры. М. Научный мир. 2000. 144 с.



3. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 2. С. 151-161.
4. Воронова Т.С., Пудалов А.Д., Мазур В.Г. Применение пьезокварцевого микровзвешивания для контроля паров углеводородов // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2016. Т. 16. № 4. С. 16-18.
5. Шуба А.А., Никулина А.В., Глушенкова В.В., Швенк Е.А. Особенности определения токсикантов в природных водах повышенной солености методом пьезокварцевого микровзвешивания // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2015. № 2. С. 165-170.
6. Данилов Е.А., Гаврилов Ю.В., Бейлина Н.Ю. Получение и некоторые технологические характеристики углеродных порошков на основе углеродных нанотрубок и связующих различной природы // *Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56. № 7. С. 126-130.
7. Боченков, В.Е., Сергеев Г.Б. Наноматериалы для сенсоров // *Успехи химии*. 2007. № 11. С. 1084-1093.
8. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Умарханов Р.У., Черницкий А.Е. Оценка корреляции сигналов «электронного носа» для носовой слизи и конденсата выдыхаемого воздуха телят с клиническими и лабораторными показателями // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23. № 4. С. 557-562.
9. Умарханов Р.У. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 2013. С. 57-59.
10. Ткачев А.Г. Углеродный наноматериал «Таунит». Структура, свойства, производство и применение // *Перспективные материалы*. 2007. № 3. С. 5-9.
11. УНТ серии «Таунит». Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit> (дата обращения: 26.03.2022).
12. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф. Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 8. С. 5-10.
13. Воронова Т.С., Пудалов А.Д. Экспериментальные исследования широкодиапазонных пьезосорбционных датчиков влажности газов // *Вестник Ангарского государственного технического университета*. 2017. № 1. С. 119-121.
14. Карлов П. А., Кучменко Т. А. Оценка эффективности применения различных модификаций МУНТ в качестве селективных покрытий газовых сенсоров // *Химия: достижения и перспективы*. 2021. С. 372-375.
15. Кучменко Т.А., Доровская Е.С., Менжулина Д.А., Корнехо Туэрос Х.В., Санабриа Перез Э.А., Гевара Янки П.В., Уанка Вийянес Я. дэль П. Изучение сорбции и возможности идентификации легколетучих биомолекул в смеси по сигналам пьезосенсоров «электронного носа» на микросорбентах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22. № 1. С. 21-33.

References

1. Kattral R.V. Himicheskie sensory. M. Nauchnyj mir. 2000, 144 p. (In Russ.)
2. Shuba A.A. Diss. cand. chem. nauk, Voronezh, 2013, 235 p. (In Russ.)
3. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Bel'skih N.V. Primer reshenija identifikacionnyh zadach v metode p'ezokvarceвого mikrovzveshivaniya smesey nekotoryh organicheskikh soedinenij. *Analitika i kontrol'*. 2012; 16(2): 151-161. (In Russ.)
4. Voronova T.S., Pudalov A.D., Mazur V.G. Primenenie p'ezokvarceвого mikrovzveshivaniya dlja kontrolja parov uglevodorodov. *Fundamental'nye problemy radioelektronного priborostroeniya*. 2016; 16(4); 16-18. (In Russ.)



5. Shuba A.A., Nikulina A.V., Glushenkova V.V., Shvenk E.A. Osobennosti opredelenija toksikantov v prirodnyh vodah povyshennoj solenosti metodom p'ezokvarceвого микровзвешиванија. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernyh tehnologij*. 2015; 2: 165-170. (In Russ.)
6. Danilov E.A., Gavrilov Ju.V., Bejlina N.Ju. Poluchenie i nekotorye tehnologicheskie harakteristiki uglerodnyh poroshkov na osnove uglerodnyh nanotrubok i svjazujushih razlichnoj prirody. *Himija i himicheskaja tehnologija*. 2013; 56(7): 126-130. (In Russ.)
7. Bochenkov V.E., Sergeev G.B. Nanomaterialy dlja sensorov. *Uspehi himii*. 2007; 11: 1084-1093. (In Russ.)
8. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Umarhanov R.U., Chernickij A.E. Ocenka korreljacji signalov "jelektronnogo nosa" dlja nosovoj slizi i kondensata vydyhaemogo vozduha teljat s klinicheskimi i laboratornymi pokazateljami. *Analitika i kontrol'*. 2019; 23(4); 557-562. (In Russ.)
9. Umarhanov R.U. Diss. cand. chem. nauk. Voronezh. 2013. pp. 57-59. (In Russ.)
10. Tkachev A. G. Uglerodnyj nanomaterial "Taunit". Struktura, svojstva, proizvodstvo i primenenie. *Perspektivnye materialy*. 2007; 3: 5-9. (In Russ.)
11. UNT serii "Taunit". Available at: <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit> (accessed 26 March 2022).
12. Grazhulene S.S., Red'kin A.N., Telegin G.F. Opredelenie serebra i palladija metodami atomnoj spektrometrii posle sorbcionnogo koncentrirovaniја na uglerodnyh nanotrubkah, *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2015; 81(8): 5-10. (In Russ.)
13. Voronova T.S., Pudalov A.D. Jeksperimental'nye issledovanija shirokodia-pazonnyh p'ezosorbcionnyh datchikov vlazhnosti gazov. *Vestnik Angarskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2017; 1: 119-121. (In Russ.)
14. Karlov P. A., Kuchmenko T. A. Ocenka jeffektivnosti primenenija razlichnyh modifikacij MUNT v kachestve selektivnyh pokrytij gazovyh sensorov. *Himija: dostizhenija i perspektivy*. 2021; 372-375. (In Russ.)
15. Kuchmenko T.A., Dorovskaja E.S., Menzhulina D.A., Korneho Tujeros H.V., Sanabria Perez Je.A., Gevara Janki P.V., Uanka Vijjanas Ja. djel' P. Izuchenie sorbcii i vozmozhnosti identifikacii legkoletuchih biomolekul v smesi po signalam p'ezosensorov «jelektronnogo nosa» na mikro-sorbentah. *Sorbtionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(1): 21-33. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9017>

Информация об авторах / Information about the authors

П.А. Карлов – студент факультета экологии и химической технологии ВГУИТ, Воронеж, Россия

Т.А. Кучменко – д.х.н., профессор, профессор РАН, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ВГУИТ, Воронеж, Россия

P.A. Karlov – student of the Faculty of Ecology and Chemical Technology of VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: petrkarloff@yandex.ru

T.A. Kuchmenko – Doctor of Chemistry, Professor of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Physical and Analytical Chemistry of VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: tak1907@mail.ru

Статья поступила в редакцию 31.05.2022; одобрена после рецензирования 28.07.2022; принята к публикации 10.08.2022.

The article was submitted 31.05.2022; approved after reviewing 28.07.2022; accepted for publication 10.08.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.6:544.725

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10607

Влияние содержания ионообменной смолы на электротранспортные характеристики гетерогенных мембран

**Екатерина Евгеньевна Мещерякова¹, Марина Александровна Бровкина¹,
Ирина Владимировна Фалина^{1✉}, Вера Ивановна Васильева²,
Эльмара Маликовна Акберова²**

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, irina_falina@mail.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Целью работы являлось исследование влияния содержания ионообменной смолы в гетерогенных мембранах на их электропроводность, а также оценка селективности мембран на основе анализа транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели проводимости.

В работе изучены проводящие характеристики серии экспериментальных гетерогенных катионо- и анионообменных мембран с различным содержанием ионообменной смолы. Мембраны изготовлены на основе функционализированной полистирольной ионообменной смолы, инертного связующего полиэтилена и армирующей сетки из полиэстера. В качестве фиксированных групп катионообменные мембраны содержали сульфокислотные, анионообменные мембраны – четвертичные аммониевые основания. Физико-химические свойства исследуемых образцов мембран определяли согласно стандартным методам испытаний ионообменных мембран. Удельную электропроводность мембран определяли по данным об их сопротивлении, измеренном ртутно-контактным методом. На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в растворах хлорида натрия рассчитаны транспортно-структурные и геометрические параметры расширенной трехпроводной модели проводимости.

Показано определяющее влияние соотношения ионообменника и инертного связующего на пути протекания тока в мембране, а также на ее селективность. Установлено, что электропроводность мембран увеличивается с ростом концентрации раствора и содержания ионообменной смолы в мембранах. Из анализа транспортно-структурных параметров выявлены закономерности влияния доли ионообменника на структурную организацию мембран. Для катионообменных мембран зависимость модельных параметров от содержания смолы имеет ступенчатый характер в области массовой доли ионообменника 55%. Анализ изменения структурных параметров показал, что свободный раствор находится как в порах и дефектах структуры, так и в частицах ионообменной смолы. Установлено, что селективность анионообменных мембран в исследованном диапазоне содержания смолы имеет практически одинаковые величины.

С увеличением доли ионообменника растет доля свободного раствора, который распределен внутри частиц ионообменной смолы. Однако, этот факт не оказывает существенного влияния на селективность образцов, и истинные числа переноса противоионов в ионообменных мембранах, рассчитанные из модельных параметров, также возрастают с увеличением доли ионообменника.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, массовая доля ионообменной смолы, электропроводность, расширенная трехпроводная модель проводимости, селективность.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Для цитирования: Мещерякова Е.Е., Бровкина М.А., Фалина И.В., Васильева В.И., Акберова Э.М. Влияние содержания ионообменной смолы на электротранспортные характеристики гетерогенных мембран // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 523-533.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10607>



Original article

The effect of the concentration of ion-exchange resin on the electrotransport properties of heterogeneous membranes

Ekaterina E. Meshcheryakova¹, Marina A. Brovkina¹, Irina V. Falina¹✉,
Vera I. Vasil'eva², Elmara M. Akberova²

¹Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, irina_falina@mail.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The purpose of our study was to investigate the effect of the concentration of ion-exchange resin in heterogeneous membranes on their electrical conductivity and to assess the selectivity of the membranes based on the analysis of transport and structural parameters of an extended three-wire conductivity model.

The article focuses on the conductivity of a range of experimental cation and anion exchange membranes with various concentrations of ion-exchange resin. The membranes were produced based on a functionalised polystyrene ion-exchange resin, an inert polyethylene binder, and a reinforcing polyester grid. The fixed groups in cation exchange membranes were sulphonic acid bases and in anion exchange membranes - quaternary ammonium bases. Physico-chemical properties of the studied samples of membranes were determined using standard testing methods for ion exchange membranes. The specific conductivity of the membranes was determined based on their resistivity measured using a mercury probe. The concentration dependences of the specific electrical conductivity of the membranes in sodium chloride solutions were used to calculate the transport, structural, and geometric parameters of the extended three-wire conductivity model.

The study determined that the ratio of the ion exchanger and the inert binder has a decisive influence on the current flow in the membrane and its selectivity. It was also determined that the electrical conductivity of the membranes increases with an increase of the concentration of the solution and the concentration of ion-exchange resin in the membranes. The analysis of the transport and structural parameters revealed dependences between the concentration of the ion exchanger and the structure of the membranes. The dependence of model parameters on the concentration of the resin in cation exchange membranes is stepwise in the region of the mass fraction of the ion exchanger of 55%. The analysis of the changes in the structural parameters demonstrated that there is free solution both in the pores and the defects of the structure, as well as in the particles of ion-exchange resin. The selectivity of anion exchange membranes in the studied range of concentrations of the resin remains practically the same.

An increase in the portion of the ion exchanger results in an increase in the portion of the free solution which is distributed in the particles of the ion-exchange resin. However, it does not have any significant effect on the selectivity of the samples. The actual transport number of counterions in ion exchange membranes calculated based on the model parameters also increases with an increase in the portion of the ion exchanger.

Keywords: ion exchange membrane, mass fraction of ion-exchange resin, electrical conductivity, extended three-wire conductivity model, selectivity.

Acknowledgments: the study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 21-19-00397, <https://rscf.ru/en/project/21-19-00397/>

For citation: Meshcheryakova E.E., Brovkina M.A., Falina I.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M. The effect of the concentration of ion-exchange resin on the electrotransport properties of heterogeneous membranes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 523-533. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10607>

Введение

На сегодняшний день электромембранные технологии находят широкое применение как в очистке промышленных стоков для возврата ценных компонентов в производственный цикл, так и в получении пресной и сверхчистой воды. Исходя из этого, создание и модификация

мембранных материалов является актуальной проблемой. Например, ведутся исследования по профилированию поверхности [1] и уменьшению толщины [2] гетерогенных мембран с целью снижения энергозатрат на переработку растворов, а также уменьшения расхода полимера, и, как следствие, экологической нагрузки на окружающую среду. Однако



при этом может происходить ухудшение механических характеристик мембран, что сказывается на их эксплуатационных свойствах.

Путем варьирования объемного соотношения ионообменная смола/инертное связующее можно достичь компромисса между электрохимическими и механическими свойствами для получения гетерогенной мембраны с улучшенными свойствами. Кроме того, усиление электрической неоднородности поверхности мембраны вследствие изменения соотношения проводящей и инертной фаз может положительно сказываться на развитии электроконвекции [3], что является полезным при проведении электродиализа в интенсивных токовых режимах.

В работах [4, 5] показано влияние содержания ионообменной смолы на физико-химические и транспортные характеристики катионо- и анионообменных мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ) в качестве связующего материала. Для анионообменных мембран одинаковой толщины 0.2 мм с увеличением доли смолы от 40 до 70% обменная емкость увеличивается в 1.9 раз, а влагосодержание – на 67%. В результате установлено значительное снижение сопротивления мембран и рост чисел переноса противоионов. Увеличение содержания смолы приводит к большему количеству проводящих участков и более высокой проводимости мембраны и, следовательно, снижает сопротивление мембраны. При низкой доле смолы, обуславливающей низкое значение полной обменной емкости и влагосодержания, ионообменные группы изолированы друг от друга в матрице мембраны. Следовательно, миграция ионов затруднена, поэтому сопротивление мембраны увеличивается. Данная тенденция установлена также и для катионообменных мембран на основе ПВХ [5, 6].

Авторы [7] показали, что увеличение содержания ионообменника от 33 до 80% в сульфокатионообменных мембранах на

основе полиэтилена в качестве инертного связующего приводит к росту удельной электропроводности в 60 и 77 раз в 0.1 М и 1.0 М растворах хлорида натрия, соответственно. Было выдвинуто предположение, что увеличение проводимости может быть связано с увеличением объема электролита в «междоузлиях» мембран. В работе [8] при разделении фенилаланина и хлорида натрия методом электродиализа установлено, что изменение содержания сульфокатионообменника в мембране от 45 до 70% позволяет увеличить скорость массопереноса минерального иона в полтора раза.

Однако изменение любой промышленной технологии требует предварительного изучения характеристик экспериментальных образцов мембран в лабораторных условиях, важнейшими из которых являются удельная электропроводность и селективность по отношению к переносу противоионов. Ранее в работе [9] показано, что увеличение доли инертного полимера в гетерогенной катионообменной мембране и введение полимерной сетки в перфторированные мембраны приводит к реорганизации путей протекания тока.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния содержания ионообменной смолы в гетерогенных мембранах на их электропроводность, а также оценка селективности мембран на основе анализа транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели проводимости.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использована серия экспериментальных гетерогенных катионо- и анионообменных мембран с различным содержанием ионообменной смолы. Перечень объектов исследования представлен в таблице 1. Все исследуемые гетерогенные мембраны были изготовлены горячим вальцеванием термопластичной смеси, состоящей из

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики экспериментальных ионообменных мембран с разным содержанием ионообменной смолы

Table 1. Main physico-chemical properties of the experimental ion exchange membranes with various concentrations of ion-exchange resin

№	Массовая доля ионообменной смолы, %	Q , ммоль/Г _{наб.мемб}	W , %	ρ , г/см ³	d , мкм
Катионообменные мембраны					
1	45	1.81±0.06	29±2	1.10±0.08	518±6
2	50	1.89±0.07	33±3	1.12±0.09	548±6
3	55	1.93±0.07	36±1	1.14±0.08	581±5
4	60	2.07±0.05	39±3	1.15±0.08	602±6
5	65	2.16±0.05	42±1	1.16±0.06	654±7
6	70	2.24±0.05	45±1	1.18±0.09	714±7
Анионообменные мембраны					
7	45	0.78±0.02	27±2	1.03±0.07	560±10
8	50	0.81±0.04	30±2	1.08±0.06	530±20
9	60	0.92±0.02	34±3	1.08±0.09	590±20

мелкодисперсного порошка ионообменника и инертного связующего линейного полиэтилена низкой плотности. Ионообменники, используемые при производстве мембран, относятся к полимерам, полученным сополимеризацией полистирола с дивинилбензолом. По типу ионенных групп исследуемые мембраны являются сильнокислотными катионообменными с фиксированными группами сульфоновой кислоты и сильноосновными анионообменными с четвертичными аминогруппами. Мембраны армированы тканью Ulester (100% полиэстер). Диапазон содержания ионообменной смолы в мембранах составлял от 45 до 70% для катионообменных мембран и от 45 до 60% для анионообменных. Используемый диапазон содержания ионообменной смолы в мембранах обусловлен, с одной стороны, потерей ими транспортных свойств при увеличении доли инертного связующего, а с другой стороны – потерей механической прочности при возрастании доли ионита. Выбранный диапазон соотношений ионообменной смолы и инертного связующего в мембране перекрывает оптимальное сочетание электротранспортных свойств и состава гетерогенных мембран [10]. Перед

исследованием все образцы подвергались солевой подготовке.

Удельную электропроводность мембран определяли по данным об их сопротивлении, измеренном ртутно-контактным методом [11]. Сопротивление определялось как активная часть импеданса ячейки с мембраной при частоте переменного тока, при которой достигается равенство нулю реактивной части импеданса. Измерения проводились в изотермических условиях при 25°C. Погрешность измерений сопротивления не превышала 5%.

Физико-химические свойства исследуемых образцов мембран (табл. 1) определяли согласно стандартным методам испытаний ионообменных мембран [11]. Влагосодержание W мембран определяли методом воздушно-тепловой сушки, толщину d контролировали микрометром с точностью до 1 мкм, плотность ρ измеряли пикнометрическим методом. Полную обменную емкость мембран Q оценивали в статических условиях методом кислотно-основного титрования.

Расширенная трехпроводная модель проводимости. Для параметризации исследуемых мембранных материалов использована расширенная трехпроводная модель. Модель позволяет на основе

только концентрационной зависимости электропроводности ионообменного материала одновременно находить структурные и геометрические параметры, такие как объемные доли проводящих фаз геля и межгелевого раствора, а также доли тока, протекающего через различные фрагменты ионообменного материала. Данный подход базируется на использовании микрогетерогенной модели и теории обобщенной проводимости структурно неоднородных сред. Согласно микрогетерогенной модели, все элементы ионообменной мембраны группируются в две псевдофазы с разным типом проводимости: гелевую фазу и фазу межгелевого раствора. В объединенной гелевой фазе, в состав которой условно включены все компоненты ионообменного материала за исключением равновесного раствора, перенос тока осуществляется только противоионами. В межгелевых промежутках, заполненных раствором, свойства которого идентичны свойствам равновесного раствора, ток переносят как катионы, так и анионы [12]. В рамках теории обобщенной проводимости для описания процессов в такой двухфазной системе получено выражение для электропроводности мембраны:

$$\kappa_m = [f_1 \kappa_{iso}^\alpha + f_2 \kappa_{sol}^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (1)$$

где f_1, f_2 – объемные доли геля и раствора, $f_1 + f_2 = 1$; α – структурный параметр, отражающий взаимное расположение проводящих фаз в мембране: $\alpha = 1$ соответствует параллельному расположению фаз

относительно транспортной оси, а $\alpha = -1$ – последовательному; $\kappa_m, \kappa_{iso}, \kappa_{sol}$ – электропроводность мембраны, ее гелевых участков и межгелевых промежутков, соответственно.

Согласно расширенной трехпроводной модели [13], ток через ионообменный материал протекает по трем параллельным каналам (рис. 1): последовательно через ионит и раствор (1), только через ионит (2) и только через раствор (3). Уравнения расширенной трехпроводной модели, связывающие структурные параметры двухфазной модели проводимости (f_1, α) и геометрические параметры (a, b, c, d, e), а также уравнение, описывающее электропроводность мембраны:

$$b = f_1^{1/\alpha}, \quad (2)$$

$$c = f_2^{1/\alpha}, \quad (3)$$

$$a = 1 - f_2^{1/\alpha} - f_1^{1/\alpha}, \quad (4)$$

$$d = 1 - (f - b)/a, \quad (5)$$

$$e = (f - b)/a, \quad (6)$$

$$\kappa_m = \frac{a\kappa_d}{e+d\kappa_d} + b\kappa_d + c, \quad (7)$$

где κ_m и κ_d – электропроводности мембраны и ее гелевой фазы, нормированные на электропроводность раствора: $\kappa_m = \kappa_m/\kappa_{sol}$, $\kappa_d = \kappa_{iso}/\kappa_{sol}$; a, b, c – геометрические параметры, характеризующие доли тока, проходящего через смешанный канал с последовательным чередованием фаз ионита и раствора, только через ионит и только через раствор ($a+b+c=1$); d, e – доли раствора и ионита в смешанном канале ($d+e=1$).

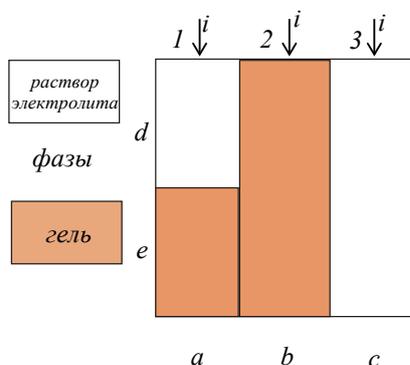


Рис. 1. Схема путей протекания тока в трехпроводной модели ионообменной мембраны
 Fig. 1. Current flows in the three-wire model of an ion exchange membrane

В предположении, что ток в каналах a и b переносится лишь противоионами, а в канале c – как противоио-, так и коионами, можно получить уравнение для расчета истинного числа переноса противоиона в мембране (\bar{t}_+), если известна доля тока, протекающего по каналу раствора (параметр c):

$$\bar{t}_+ = 1 - t_- \frac{c}{K_m}, \quad (8)$$

где t_- – число переноса коиона в растворе.

Обсуждение результатов

Физико-химические свойства мембран. Сравнение свойств экспериментальных мембран с разной массовой долей ионообменной смолы выявило влияние содержания ионообменника на их физико-химические свойства. Установлено, что с увеличением содержания сульфокатионообменной смолы от 45 до 70 масс.% полная обменная емкость набухших образцов катионообменных мембран изменилась на 24%. При этом выявлен рост влагосодержания и толщины мембран на 55 и 38%, соответственно. Сравнительный анализ физико-химических характеристик экспериментальных анионообменных мембран свидетельствует, что с увеличением массовой доли ионообменника от 45 до 60

масс.% обменная емкость растет на 18%, влагосодержание – на 26%.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран. Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследуемой серии образцов мембран в растворе хлорида натрия представлены на рисунке 2. Проводимость как катионо-, так и анионообменных мембран увеличивается с ростом содержания ионообменной смолы в них. Однако, увеличение содержания катионообменной смолы в диапазоне от 65 до 70% не приводит к значимому увеличению удельной электропроводности, так как концентрационные зависимости удельной электропроводности для этих образцов совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Результаты расчета параметров расширенной трехпроводной модели. На основе представленных на рисунке 2 концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в растворах хлорида натрия были рассчитаны параметры расширенной трехпроводной модели проводимости с использованием программы [14]. Полученные значения параметров представлены на рисунке 3.

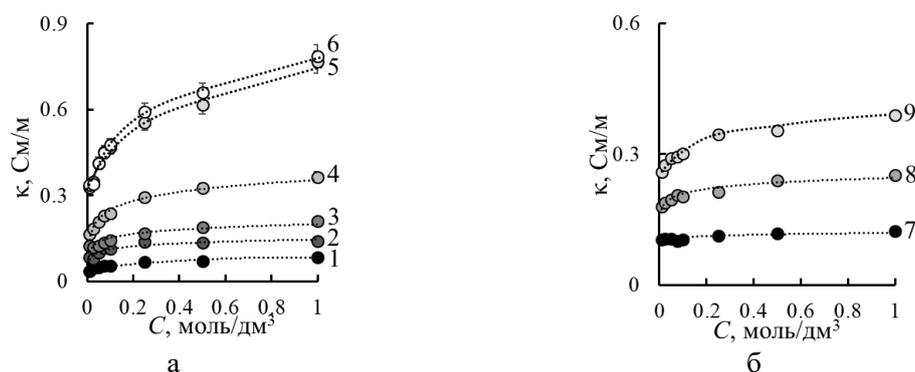


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности катионообменных мембран (а) с содержанием смолы 1 – 45%, 2 – 50%, 3 – 55%, 4 – 60%, 5 – 65%, 6 – 70% и анионообменных мембран (б) с содержанием смолы 7 – 45%, 8 – 50%, 9 – 60% в растворах хлорида натрия

Fig. 2. Concentration dependences of the conductivity of cation exchange membranes (a) with resin fraction of 1 – 45%, 2 – 50%, 3 – 55%, 4 – 60%, 5 – 65%, 6 – 70% and anion exchange membranes (b) with resin fraction of 7 – 45%, 8 – 50%, 9 – 60% in sodium chloride solutions

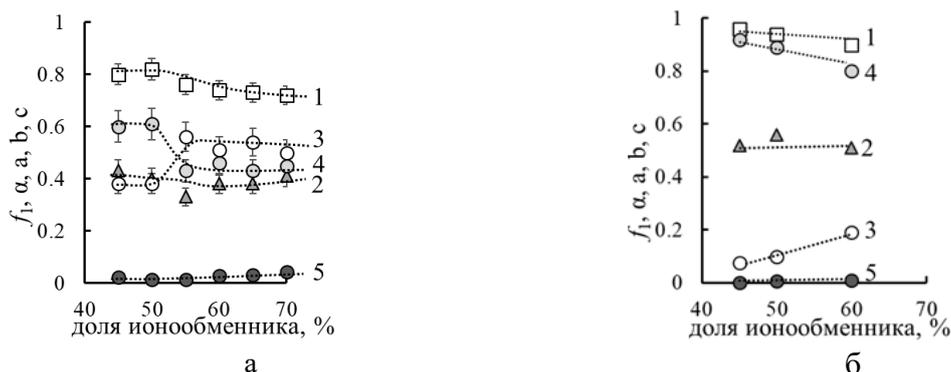


Рис. 3. Зависимости значений модельных параметров 1 – f_1 , 2 – α , 3 – a , 4 – b , 5 – c от массовой доли ионообменной смолы в катионообменных (а) и анионообменных (б) мембранах

Fig. 3. Dependences of the model parameters 1 – f_1 , 2 – α , 3 – a , 4 – b , 5 – c on the mass fraction of ion-exchange resin in cation (a) and anion (b) exchange membranes

Установлено, что с увеличением доли ионообменной смолы в мембране закономерно возрастает проводимость геля, которая равна электропроводности мембраны в точке изоэлектропроводности. Увеличение проводимости гелевой фазы обусловлено ростом доли ионообменника и величины полной обменной емкости, соответственно. При равном содержании ионообменника объемная доля свободного раствора (параметр $f_2=1-f_1$) в катионообменных мембранах существенно выше, чем в анионообменных. Кроме того, увеличение доли ионообменника в мембране приводит к уменьшению доли геля (параметр f_1) как в катионо-, так и анионообменных мембранах. Этот факт указывает на то, что свободный раствор находится не только в структурных дефектах на стыке ионообменной смолы и инертного связующего, но и в частицах смолы. Это сопровождается уменьшением доли тока, перенесенного по каналу геля (параметр b), и возрастанием как вклада переноса по смешанному каналу с последовательным чередованием геля и раствора (параметр a), так и по каналу переноса только по раствору (параметр c). Величина параметра α , характеризующего взаимное расположение проводящих фаз в мембране, практически не зависит от природы ионогенных групп и доли ионообменной смолы в мембране.

Среднее значение величины α составляет 0.4 для катионообменных и 0.5 для анионообменных мембран.

Необходимо отметить, что для серии катионообменных мембран зависимость модельных параметров от массовой доли ионообменной смолы имеет ступенчатый характер с резким изменением при достижении порогового значения 55 масс. %, а для анионообменных мембран наблюдается их монотонное изменение (рис. 3). Похожий эффект наблюдался авторами [9] при анализе влияния инертного компонента на значения модельных параметров для серии катионообменных мембран МК-40.

Для расчета истинных чисел переноса противоионов в мембране по формуле (8) использовали значения параметра c , отвечающего доле тока, переносимой по каналу раствора. Полученные концентрационные зависимости чисел переноса ионов представлены на рисунке 4. Установлено, что в исследованном диапазоне концентраций селективность катионообменных мембран существенно ниже по сравнению с анионообменными. Селективность катионообменных мембран зависит от содержания ионообменника в мембране и увеличивается с его ростом. Однако при концентрации раствора хлорида натрия 0.25 М для образцов катионообменных мембран с содержанием смолы 45-60

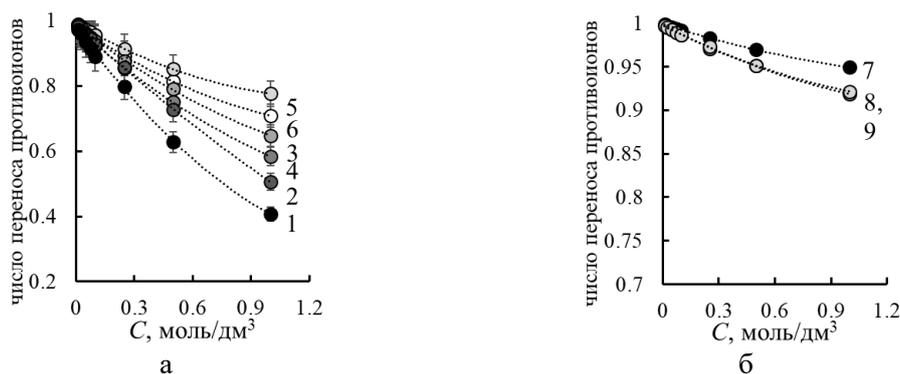


Рис. 4. Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в катионообменных мембранах (а) с содержанием смолы 1 – 45%, 2 – 50%, 3 – 55%, 4 – 60%, 5 – 65%, 6 – 70% и анионообменных мембранах (б) с содержанием смолы 7 – 45%, 8 – 50%, 9 – 60%

Fig. 4. Concentration dependences of the transport number of counterions in cation exchange membranes (a) with resin fraction of 1 – 45%, 2 – 50%, 3 – 55%, 4 – 60%, 5 – 65%, 6 – 70% and anion exchange membranes (b) with of resin fraction 7 – 45%, 8 – 50%, 9 – 60%

масс.% наблюдается существенное снижение селективности. Это связано с высокими значениями объемных долей внутреннего равновесного раствора, установленными для этой серии образцов. На основании полученных результатов можно заключить, что оптимальная величина объёмной доли внутреннего равновесного раствора не должна превышать 0.2. В то же время селективность анионообменных мембран практически не зависит от массовой доли ионообменной смолы и для всех исследованных образцов имеет близкие значения.

Заключение

В работе изучены электротранспортные свойства экспериментальной серии гетерогенных катионо- и анионообменных мембран с различным содержанием ионообменной смолы. Показано, что электропроводность мембран закономерно увеличивается с ростом концентрации раствора и содержания ионообменной смолы. На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран рассчитаны параметры расширенной трехпроводной модели, характеризующие объемные доли геля и межгелевого раствора и пути переноса тока в мембране, а также электропроводность гелевой фазы. Из анализа

транспортно-структурных параметров выявлены закономерности влияния доли ионообменника на структурную организацию мембран. Для катионообменных мембран зависимость модельных параметров от содержания смолы имеет ступенчатый характер в области массовой доли ионообменника 55%. Характер изменения величин структурных параметров показал, что свободный раствор находится как в порах и дефектах структуры, так и в частицах ионообменной смолы. С увеличением доли ионообменника растет доля свободного раствора, который распределен внутри частиц ионообменной смолы. Однако, этот факт не оказывает существенного влияния на селективность образцов, и истинные числа переноса противоионов в катионообменных мембранах, рассчитанные из модельных параметров, также возрастают с увеличением доли ионообменника. Установлено, что селективность анионообменных мембран в исследованном диапазоне содержания смолы имеет практически одинаковые величины.

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. Vasil'eva V., Goleva E., Pismenskaya N., Kozmai A., Nikonenko V. Effect of surface profiling of a cation-exchange membrane on the phenylalanine and NaCl separation performances in diffusion dialysis // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 210. pp. 48-59.

2. Kozaderova O.A., Kim K.B., Gadzhdiyeva Ch.S., Niftaliev S.I. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion exchange membranes // *J. Membr. Sci.* 2020. Vol. 604. Art. No. 118081.

3. Небавская К.А., Бутыльский Д.Ю., Мороз И.А., Небавский А.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Увеличение массопереноса через гомогенную анионообменную мембрану в предельных и сверхпредельных токовых режимах путем экранирования части ее поверхности непроводящими полосами // *Мембраны и мембранные технологии.* 2018. Т. 8. № 4. С. 261-271.

4. Vyas P. V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R. Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane // *J. Membr. Sci.* 2001. Vol. 187. pp. 39-46.

5. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 257. pp. 127-134.

6. Khodabakhshi A.R., Madaeni S.S., Hosseini S.M. Comparative studies on morphological, electrochemical, and mechanical properties of s-polyvinyl chloride based heterogeneous cation-exchange membranes with different resin ratio loading // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. pp. 8477-8487.

7. Hale D.K., McCauley D.J. Structure and properties of heterogeneous cation-exchange membranes // *Transactions of the Faraday Society.* 1961. Vol. 57. pp. 135-149.

8. Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М. Разделение водно-солевых растворов фенилаланина электродиализом при использовании мембран с разной массовой долей сульфокатионообменной смолы // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21. № 4. С. 498-509.

9. Falina I.V., Demina O.A., Kononenko N.A., Annikova L.A. Influence of inert components on the formation of conducting channels in ion-exchange membranes // *J. Solid State Electrochem.* 2017. Vol. 21. pp. 767-775.

10. Oren Y., Freger V., Linder C. Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes // *J. Membr. Sci.* 2004. Vol. 239. pp. 17-26.

11. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 139. pp. 3-28.

12. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.И. // *Журн. физ. химии.* 1980. Т. 65. № 6. С. 1518-1522.

13. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров // *Мембраны и мембранные технологии.* 2014. Т. 4. № 2. С. 83-94.

14. Демина О.А., Фалина И.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2014662877. 2014.

References

1. Vasil'eva V., Goleva E., Pismenskaya N., Kozmai A., Nikonenko V. Effect of surface profiling of a cation-exchange membrane on the phenylalanine and NaCl separation performances in diffusion dialysis. *Sep. Purif. Technol.* 2019; 210; 48-59. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.065>

2. Kozaderova O.A., Kim K.B., Gadzhdiyeva Ch.S., Niftaliev S.I. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion



- exchange membrane. *J. Membr. Sci.* 2020; 604: Art. No. 118081. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118081>
3. Nebavskaya K.A., Butylskii D.Yu., Moroz I.A., Nebavsky A.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Enhancement of mass transfer through a homogeneous anion-exchange membrane in limiting and over-limiting current regimes by screening part of its surface with nonconductive strips. *Petroleum Chemistry.* 2018; 58: 780-789. <https://doi.org/10.1134/S0965544118090086>
4. Vyas P.V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R., Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane. *J. Membr. Sci.* 2001; 187: 39-46. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00613-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00613-X)
5. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R., Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 2003; 257; 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00025-5)
6. Khodabakhshi A.R., Madaeni S.S., Hosseini S.M. Comparative studies on morphological, electrochemical, and mechanical properties of s-polyvinyl chloride based heterogeneous cation-exchange membranes with different resin ratio loading. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010; 49: 8477-8487. <https://doi.org/10.1021/ie9014205>
7. Hale D.K., McCauley D.J. Structure and properties of heterogeneous cation-exchange membranes. *Transactions of the Faraday Society.* 1961; 57: 135-149. <https://doi.org/10.1039/TF9615700135>
8. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M. Separation of phenylalanine aqueous salt solutions by electro dialysis using membranes with different mass fractions of sulfonated cation-exchange resin. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy.* 2021; 21; 498-509. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3634> (In Russ.)
9. Falina I.V., Demina O.A., Kononenko N.A., Annikova L.A. Influence of inert components on the formation of conducting channels in ion-exchange membranes. *J. Solid State Electrochem.* 2017; 21: 767-775. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3415-0>
10. Oren Y., Freger V., Linder C. Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 2004; 239: 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.031>
11. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008; 139: 3-28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
12. Gnusin N.P., Zabolockij V.I., Nikonenko V.V., Meshechkov A.I., Razvitie principa obobshhennoj provodimosti k opisaniyu javlenij perenosa v dispersnyh sistemah. *Zhurn. fiz. Himii.* 1980; 65(6): 1518-1522. (In Russ.)
13. Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V. New approach to the characterization of ion-exchange membranes using a set of model parameters. *Petroleum Chemistry.* 2014; 54: 515-525. <https://doi.org/10.1134/S0965544114070032>
14. Demina O.A., Falina I.V. Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM. No 2014662877, 2014.

Информация об авторах / Information about the authors

Е.Е. Мещерякова – магистр кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

М.А. Бровкина – к.х.н., доцент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E.E. Meshcheryakova – a master at the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

M.A. Brovkina – Ph.D. (chemistry), an associate prof. at the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-3562-1213>



И.В. Фалина – д.х.н., доцент, профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

В.И. Васильева – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Э.М. Акберова – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

I.V. Falina – Dr. Sci. (chemistry), docent, a professor at the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-8246-150X>, e-mail: irina_falina@mail.ru

V.I. Vasil'eva – Dr. Sci. (chemistry), a professor at the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>, e-mail: viv155@mail.ru

E.M. Akberova – Ph.D. (chemistry), a leading engineer at the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-3461-7335>, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 13.09.2022; одобрена после рецензирования 20.10.2022; принята к публикации 27.10.2022.

The article was submitted 13.09.2022; approved after reviewing 20.10.2022; accepted for publication 27.10.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10609

Синтез Fe-алюмосиликатных материалов на основе монтмориллонита и тестирование их сорбционных свойств

Сэсэгма Цыреторовна Ханхасаева¹✉, Саяна Васильевна Бадмаева¹,
Марина Владимировна Ухинова¹

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия, shan@binm.ru✉

Аннотация. В данной работе представлены результаты синтеза Fe-алюмосиликатных материалов и изучения их физико-химических и адсорбционных свойств. Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки альтернативных эффективных сорбентов на основе дешевого природного сырья, которые смогли бы заменить дорогостоящие активные угли и полимерные сорбенты, которые в настоящее время используются в очистке производственных сточных вод от анионных загрязняющих веществ. Из металлоксидных сорбентов наиболее привлекательными являются оксиды и гидроксиды железа, которые легко доступны благодаря их широкому распространению в природе, обладают низкой стоимостью и являются экологически безвредными. Увеличение сорбционной способности может быть достигнуто путем иммобилизации частиц оксидов железа на высокодисперсных носителях, что приводит к уменьшению размеров и увеличению поверхности сорбционно-активных оксидных частиц. Для синтеза Fe-алюмосиликатных материалов (Fe-АМ) использовали в качестве носителя монтмориллонитовую глину месторождения Тулдон (Республика Бурятия). Для нанесения железа применяли раствор трехъядерного ацетатного комплекса железа $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (FeAc). Раствор FeAc добавляли к водной суспензии глины, выдерживали при комнатной температуре в течение 3 часов, отделяли твердую фазу от жидкой путем центрифугирования. Полученные материалы высушивали при комнатной температуре и прокаливали при 500°C в течение 2 ч. Образцы были охарактеризованы химическим анализом, методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии и РФА. Методом ДСК показано, что при нагреве происходит разрушение комплекса FeAc с образованием гематита, что подтверждается данными РФА. Изучено влияние условий синтеза на физико-химические свойства полученных материалов. Применение ультразвуковой обработки глины в ходе синтеза способствовало формированию материалов с повышенным содержанием железа и с большей удельной поверхностью. Материалы, полученные при соотношении Fe/глина в модифицирующем растворе меньше 18 ммоль/г, характеризовались большей удельной поверхностью по сравнению с исходной глиной. Адсорбционные свойства изучали в водных растворах анионных красителей «Кислотный желтый 36» (КЖ) и «Прямой чисто-голубой», которые в больших концентрациях находятся в сточных водах предприятий текстильной промышленности. Показано, что Fe-алюмосиликатные материалы проявляют высокую эффективность в адсорбции красителя КЖ (до 265 мг/г при начальных концентрациях красителя 25-600 мг/дм³). Установлено, что они обладают большей адсорбционной способностью по сравнению с некоторыми активными углями в отношении анионного красителя КЖ и сохраняют высокую эффективность в трех его повторных циклах адсорбции-десорбции. Разработанные материалы могут представлять интерес в качестве дешевых регенерируемых сорбентов анионных загрязнителей сточных вод.

Ключевые слова: монтмориллонит, природная глина, оксид железа, адсорбция, анионный краситель.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН №0273-2021-006.

Для цитирования: Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Ухинова М.В. Синтез Fe-алюмосиликатных материалов на основе монтмориллонита и тестирование их сорбционных свойств // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 534-544. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10609>



Original article

Synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials based on montmorillonite and an assessment of their sorption properties

Sesegma Ts. Khankhasaeva^{1✉}, Sayana V. Badmaeva¹, Marina V. Ukhinova¹

¹Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation, shan@binm.ru[✉]

Abstract. The article describes the results of the synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials and a study of their physico-chemical and adsorption properties. The importance of the study is explained by the need to develop alternative effective sorbents based on inexpensive raw materials, which could replace expensive activated carbons and polymeric sorbents currently used for the purification of wastewater from anionic pollutants. Of all metal oxide sorbents the most interesting are iron oxides and hydroxides. They are quite common and therefore easily accessible, cheap, and environmentally friendly. Sorption capacity can be increased by immobilizing the particles of iron oxides on finely dispersed carriers, which results in a decrease in the size of the sorption-active oxide particles and an increase in their surface area. To synthesise Fe-containing aluminosilicate materials (Fe-AM) we used montmorillonite clay from the Tuldon deposit (Republic of Buryatia) as a carrier. A solution of the trinuclear acetate iron complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (FeAc) was used for the deposition of iron. The FeAc solution was added to an aqueous suspension of clay and kept at room temperature for 3 hours. Then the solid phase was separated by centrifugation. The obtained materials were dried at room temperature and heat treated at 500°C for 2 hours. The properties of the samples were studied using chemical analysis, the low-temperature adsorption of nitrogen method, IR spectroscopy, and XRD. The DSC method demonstrated that when heated, the FeAc complex disintegrates, resulting in the formation of a hematite, which is confirmed by the XRD data. We also studied the effect of the synthesis conditions on the physico-chemical properties of the obtained materials. The ultrasonic treatment of clay during the synthesis allowed us to obtain materials with increased content of iron and a larger specific surface area. Materials obtained with a Fe/clay ratio in the modifying solution of less than 18 mmol/g were characterised by larger specific surface areas as compared to the initial clay. The adsorption properties were studied in an aqueous solution of anionic dyes Acid Yellow 36 (AY) and Direct Blue, which can be found in large concentrations in wastewater from textile enterprises. The study demonstrated that Fe-containing aluminosilicate materials are more effective for the adsorption of the AY dye (up to 265 mg/g with initial concentrations of the dye in the range of 25-600 mg/dm³). They were determined to have greater adsorption capacity for the AY anionic dye as compared to some activated carbons and remain effective during the three adsorption-desorption cycles of the dye. The synthesised materials can be of great interest as cheap regenerable sorbents for anionic pollutants in wastewater.

Keywords: montmorillonite, natural clay, iron oxide, adsorption, anionic dye.

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task of the BIP SB RAS No. 0273-2021-006.

For citation: Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Ukhinova M.V. Synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials based on montmorillonite and an assessment of their sorption properties. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 534-544. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10609>

Введение

На современном этапе развития общества особую актуальность приобрели экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды токсичными отходами производственной деятельности человека. В природных водах увеличивается содержание стойких орга-

нических соединений, в том числе синтетических красителей, СПАВ, пестицидов, фенолов, обладающих канцерогенным и мутагенным действием на живые организмы [1]. Одним из самых эффективных методов очистки сточных вод от органических загрязнителей является адсорбционный метод, который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими

(низкие капитальные и эксплуатационные затраты, простота оборудования и легкость его эксплуатации, высокая эффективность удаления опасных веществ даже при их низких концентрациях, отсутствие вредных побочных продуктов) [2]. Наиболее часто в очистке производственных сточных вод используется активный уголь. Однако высокая стоимость производства и регенерации данного сорбента стимулируют поиск альтернативных эффективных сорбентов на основе дешевого природного сырья. Из металлоксидных сорбентов наиболее привлекательными являются оксиды и гидроксиды железа, которые легко доступны благодаря их широкому распространению в природе, обладают низкой стоимостью и являются экологически безвредными. Сорбенты на основе оксидов железа были использованы для удаления из водных растворов неорганических анионов, таких как нитраты, фториды, перхлораты и фосфаты [3]. В большинстве случаев адсорбция на оксидах железа протекает с низкой эффективностью, что обусловлено их малой пористостью и малой удельной поверхностью. Увеличение сорбционной способности может быть достигнуто путем иммобилизации частиц оксидов железа на высокодисперсных носителях, что приводит к уменьшению размеров и увеличению поверхности сорбционно-активных оксидных частиц. Среди природных слоистых минералов особое внимание в последнее время уделяют глинам, которые рассматриваются в качестве перспективных наноструктурированных материалов-предшественников благодаря особенностям их структуры, позволяющей проводить химическую модификацию органическими и неорганическими соединениями с получением сорбентов, обладающих повышенной сорбционной емкостью по отношению к различным загрязняющим воду веществам. Практический интерес к таким материалам обусловлен их низкой стоимостью и экологической безопасностью.

Адсорбция органических загрязнителей на железо-оксидных модифицированных глинах исследована недостаточно в настоящее время [3]. Согласно данным [4] большинство публикаций посвящены адсорбции органических загрязнителей на активных углях и полимерных сорбентах.

В данной работе представлены результаты синтеза Fe-алюмосиликатных материалов из монтмориллонитовой глины и трехъядерного ацетатного комплекса железа состава $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$, а также изучения физико-химических и адсорбционных свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

Для синтеза Fe-алюмосиликатных материалов (Fe-AM) использовали в качестве носителя природную глину месторождения Тулдон (Республика Бурятия). Глинистая фракция (размер частиц 0.002 мм) была отделена от примесей путем многократного диспергирования и отстаивания в водном столбе и высушена при комнатной температуре. Для нанесения железа применяли раствор трехъядерного ацетатного комплекса железа $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (FeAc). Количество публикаций по применению данного комплекса для синтеза железо-оксидных глинистых материалов ограничено [5]. Синтез FeAc проводили путем добавления водного раствора CH_3COONa к раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ по методике [6]. Затем раствор FeAc добавляли к 1% водной суспензии глины при соотношении Fe/глина (ммоль/г), равном 6.0 (образцы Fe-AM-1, Fe-AM-2), 12.0 (Fe-AM-3) и 18.0 (Fe-AM-4). Суспензию выдерживали при комнатной температуре в течение 3 часов, отделяли твердую фазу от жидкой центрифугированием. Полученный материал высушивали при комнатной температуре и прокаливали при 500°C в течение 2 часов. При синтезе образцов 1, 3, 4 суспензию глины предварительно обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 5 мин).

Таблица 1. Химический состав и удельная поверхность образцов Fe-AM
 Table 1. Chemical composition and the specific surface area of the Fe-AM samples

Fe-AM	Содержание оксидов (масс.%)								Содержание Fe, %	S _{уд} , м ² /г
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.		
1	67.2	16.2	8.9	1.3	1.2	0.2	2.0	3.0	6.2	71
2	68.0	15.6	8.1	1.4	1.2	0.3	1.6	3.8	5.7	64
3	62.5	13.5	19.7	0.9	0.9	0.1	0.2	2.4	13.8	60
4	58.8	12.0	26.7	0.3	0.2	0	0.1	1.9	18.7	48

Образец 2 получен без предварительной обработки глины ультразвуком. В табл. 1 приведены химический состав и удельная поверхность образцов Fe-AM. Для образцов, полученных в повторном синтезе, различие в содержании Fe составляло 5-7%, в величине удельной поверхности – 3-6%.

Химический состав глины и образцов Fe-AM проводили по методике [7]. Рентгенофазовый анализ порошков глины и Fe-AM проводили на автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK α , 2 θ =2-80°, шаг сканирования 0.0208). Термические исследования проводили на синхронном термоанализаторе STA449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Удельную поверхность материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) на установке ТермоСорб LP (Катакон, Новосибирск, Россия). Катионообменную емкость глины определяли по методу [8]. Содержание железа в Fe-AM определяли спектрофотометрическим методом по реакции ионов железа с о-фенантролином [9] после выдерживания Fe-AM в концентрированной HCl в течение 24 ч. Адсорбци-

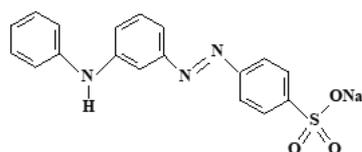
онные свойства изучали в водном растворе красителей «Кислотный желтый 36» (КЖ) и «Прямой чисто-голубой» (ПЧГ). Структуры красителей представлены на рис. 1.

К навеске образца глины (0.01 г) приливали 10 см³ раствора красителя с заданной концентрацией (25-600 мг/дм³). Суспензию глины и раствора красителя перемешивали в течение 3 часов (достаточное время для достижения равновесия), отделяли раствор от твердой фазы центрифугированием. Концентрацию красителя определяли по калибровочному графику зависимости оптической плотности раствора красителя от его концентрации при длине максимального поглощения (442 нм).

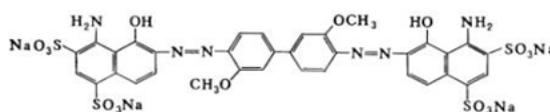
Величину адсорбции (q , мг/г) определяли по разности начальной и равновесной концентраций красителя по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{\text{сорбента}}} \cdot V_{\text{раствора}}$$

где C_0 – начальная концентрация раствора красителя, мг/дм³, C_t – концентрация красителя в растворе в данный момент времени t (3 ч), $V_{\text{раствора}}$ – объем раствора красителя, дм³, $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, г.



а



б

Рис. 1. Структуры красителей Кислотный желтый 36 (а) и Прямой чисто-голубой (б).

Fig. 1. Structure of the Acid Yellow 36 (a) and Direct Blue (b) dyes.

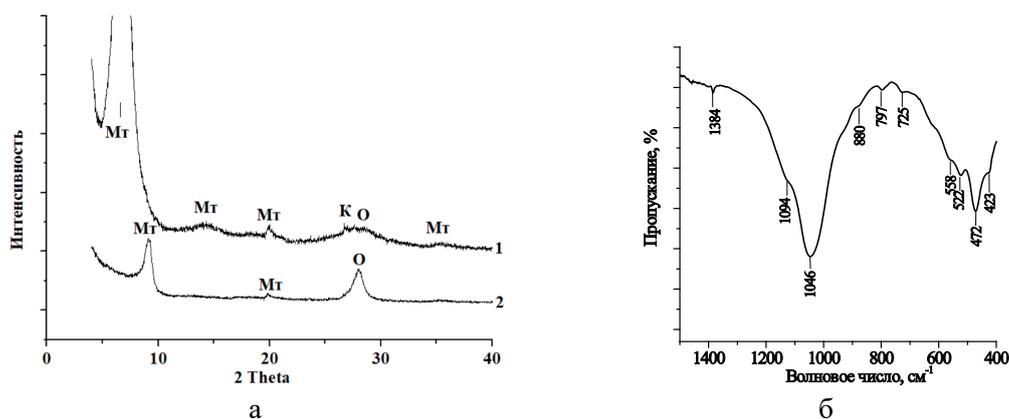


Рис. 2. Дифрактограммы природной глины, высушенной при 25°C (1) и прокаленной при 500°C (2): а – Мт – монтмориллонит, К – кварц, О – ортоклаз; б – ИК-спектр природной глины.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of natural clay dried at 25°C (1) and heat treated at 500°C (2): a – Mt – montmorillonite, Q – quartz, O – orthoclase; b – IR spectrum of natural clay.

Обсуждение результатов

Физико-химические свойства исходной глины. Природная глина, использованная для синтеза Fe-AM, имела следующий химический состав (масс. %): SiO₂ – 69.0, Al₂O₃ – 16.7, Fe₂O₃ – 2.6, CaO – 1.50, MgO – 1.30, Na₂O – 2.20, K₂O – 2.80, TiO₂ – 0.30, п.п.п – 3.6. Катионообменная емкость (КОЕ) глины равнялась 0.77 мг-экв/г. На дифрактограмме глины (рис. 2а, 1) были идентифицированы рефлексы, характерные для монтмориллонита ($2\theta=6.81^\circ, 14.39^\circ, 19.82^\circ, 35.04^\circ, 54.28^\circ, 62.03^\circ$), и рефлексы малой интенсивности, обусловленные присутствием кварца (26.64° и 20.86) и полевого шпата (ортоклаз) (27.63°) [10]. На дифрактограмме глины, прогретой при 500°C, наблюдалось смещение первого базального рефлекса до $2\theta=9.11^\circ$ вследствие уменьшения ширины межслоевого пространства, что является характерным для структуры монтмориллонита. Содержание монтмориллонита в природной глине составляло около 90%.

В ИК-спектре исходной глины (рис. 2б, 1) наблюдались полосы поглощения (п.п.), относящиеся к валентным (1094 и 1046 см⁻¹) и деформационным (423 см⁻¹) колебаниям Si-O. П.п. при 472, 522 см⁻¹

относятся к деформационным колебаниям Si-O-Me (где Me=Al, Mg, Fe), п.п. при 558 см⁻¹ может относиться к деформационным колебаниям Si-O и Si-O-Fe, п.п. при 725, 880 см⁻¹ относятся к колебаниям Si-O-Al (Fe), п.п. при 794 см⁻¹ относится к валентным колебаниям Si-O-Si и к колебаниям Si-O-Me (где Me=Al, Mg, Fe). Полоса при 1384 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям O-H групп [11].

Физико-химические свойства Fe-алюмосиликатных материалов. Кривые ДСК и ТГА Fe-алюмосиликатного материала (образец 3) представлены на рис. 3. При нагревании образца Fe-AM проявляются эндоэффекты при 70.5, 163.5°C, связанные с удалением воды, адсорбированной на поверхности частиц глины, и воды из межслоевого пространства глины [10]. Эффекты при 433 и 636°C обусловлены потерей конституционной воды, представленной в виде гидроксильных групп в структуре монтмориллонита [12]. Наличие экзоэффекта при 230-270°C вызвано разложением комплексного ацетата железа [9]. Экзоэффект при 327.6°C обусловлен образованием гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13], экзоэффект при 914°C связан с возникновением стекловидной фазы [10].

На дифрактограмме Fe-AM сохранились рефлексы, наблюдавшиеся для

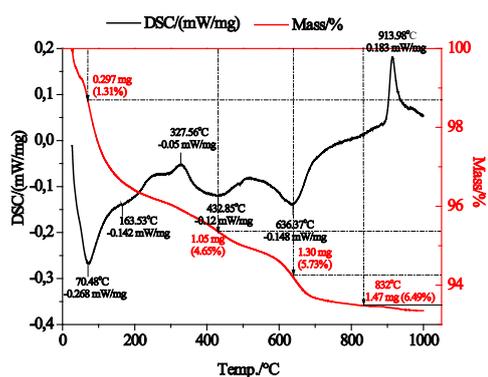


Рис. 3. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии и потери массы Fe-AM-3.

Fig. 3. DSC curves and weight loss of Fe-AM-3.

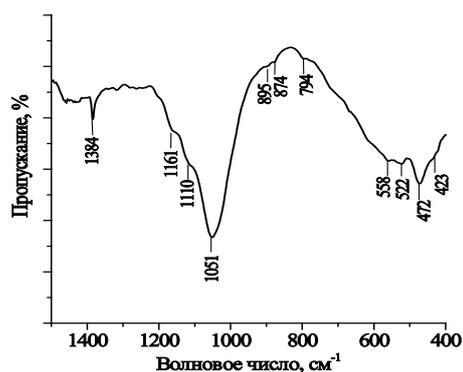


Рис.4. ИК-спектр образца Fe-AM-3.

Fig. 4. IR spectrum of the Fe-AM-3 sample.

монтмориллонита, и появлялся рефлекс при $2\theta=33.6^\circ$, обусловленный формированием фазы гематита, что также подтверждалось изменением цвета образца на красно-бурый, характерный для гематита [13]. В ИК-спектре Fe-AM-3 (рис. 4) по сравнению с ИК-спектром природной глины наблюдается увеличение интенсивности и уширение п.п. при 558 см^{-1} , что вызвано наложением п.п. при 568 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию Fe-O в оксиде железа, и увеличение интенсивности полосы при 1384 см^{-1} , обусловленное увеличением содержания O-H групп. Также наблюдается уширение п.п. при 472 см^{-1} за счет перекрытия с п.п. при 460 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию Fe-O [14], и смещение некоторых других полос поглощения. Это указывает на структурные изменения, связанные с увеличением содержания железа в глине. В табл. 1 приведены содержание железа в полученных образцах и их удельная поверхность (S). Содержание железа в природной глине составляло 1.8%. Содержание железа в образцах увеличивается при увеличении соотношений количества Fe и глины, при которых были проведены их синтезы, и составляет 5.7-18.7 масс.%. Удельная поверхность образцов составляла 48-71 $\text{м}^2/\text{г}$, в то время как поверхность исходной глины равнялась 56 $\text{м}^2/\text{г}$. Удельная

поверхность зависит как от содержания железа в образцах, так и от обработки суспензии глины ультразвуковыми колебаниями (УЗ). Диспергирование частиц глины способствует увеличению удельной поверхности полученных материалов. Образец 1, полученный с применением УЗ, характеризовался большим содержанием железа и большей поверхностью, чем соответствующий образец 2, полученный без воздействия УЗ. Удельная поверхность образцов уменьшалась с увеличением содержания железа, что, по видимому, обусловлено заполнением пор глины частицами оксида железа, которые образуются при термическом разложении ацетатного комплекса железа.

Адсорбционные свойства Fe- алюмосиликатных материалов. Структура глинистого минерала - монтмориллонита состоит из трехслойных пакетов, в которых одна сетка алюмоокислородных октаэдров сочленяется с двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Толщина трехслойного пакета монтмориллонита составляет 0.96 нм. В октаэдрической сетке монтмориллонита наблюдается преимущественный изоморфизм, возникающий вследствие замены в ней высоковалентных катионов низковалентными (Al^{3+} на Mg^{2+} , Si^{4+} на Al^{3+}), в результате которого возникает отрицательный заряд, который

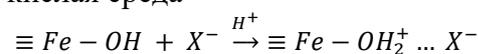
компенсируется гидратированными обменными катионами, расположенными в межслоевом пространстве. Для монтмориллонитовых глин характерна высокая катионообменная емкость – от 60 до 150 мг-экв/100г, что обусловлено способностью их межслоевых катионов, чаще представленных ионами натрия, кальция и магния, к ионному обмену с другими катионами, находящимися в растворах. Широкое применение катионообменных свойств глин известно в очистке питьевых и сточных вод от тяжелых металлов [15], а также в сорбционной очистке воды от катионных органических соединений [16]. Природные глины обладают малой способностью к адсорбции анионов вследствие малого количества анионообменных центров.

В таблице приведены результаты тестирования адсорбционных свойств материалов в отношении анионных красителей КЖ и ПЧГ из водных растворов с концентрацией 100 мг/дм³ при значениях pH 4.5 и 6.5 (табл. 2). Модифицирование глины трехъядерным ацетатом железа и последующая термообработка приводят к получению материалов, которые обладают большей анионообменной способностью по сравнению с природной глиной, что обусловлено увеличением количества адсорбционных центров Fe-OH (величина адсорбции красителя МЖ на исходной глине равнялась 6.8 и 0.4 мг/г при pH 4.5 и 6.5, соответственно, а для

ПЧГ – 0.7 мг/г при pH 4.5). Наибольшая адсорбционная емкость наблюдалась для Fe-AM-1, который имел большую удельную поверхность по сравнению с другими образцами. Это указывает на то, что адсорбция зависит не только от количества анионообменных центров, но и от величины удельной поверхности сорбента.

Адсорбция красителей происходит по ионообменному механизму и возрастает с уменьшением pH вследствие изменения заряда поверхностных групп Fe-OH, участвующих в адсорбции анионов красителя [17]. При уменьшении pH раствора происходит протонирование адсорбционных центров Fe-OH в соответствии со схемой 1, что приводит к увеличению адсорбции анионов (X⁻). При увеличении pH адсорбционные центры заряжаются отрицательно, способность к сорбции анионов уменьшается.

кислая среда



щелочная среда

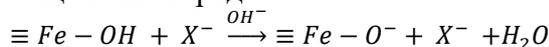


Схема 1.

Зависимость адсорбции от начальной концентрации красителя была изучена на примере сорбента 1, который характеризовался наибольшей сорбционной способностью в отношении изучаемых красителей. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 2. Результаты адсорбции красителей на образцах Fe-AM

Table 2. Adsorption of dyes on the Fe-AM samples

	Красители	pH	Образцы Fe-AM			
			1	2	3	4
q, мг/г	КЖ	4.5	25.2	19.1	16.7	11.5
		6.5	5.6	4.8	4.7	3.6
	ПЧГ	4.5	15.8	13.9	13.3	9.1

Таблица 3. Зависимость адсорбции КЖ на Fe-AM-1 от начальной концентрации красителя

Table 3. Dependence of the adsorption of AY on Fe-AM-1 on the initial concentration of the dye

	pH раствора	C ₀ , мг/дм ³					
		25	50	75	100	150	250
q, мг/г	3.5	12.3	19.5	44.6	55.9	65.4	143.8
	4.5	11.4	15.2	19.2	25.2	37.5	53.7

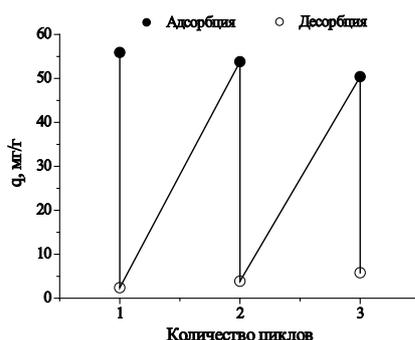


Рис. 5. Результаты циклов адсорбции – десорбции КЖ на Fe-AM-1.

Fig. 5. Results of the adsorption-desorption cycles of AY on Fe-AM-1.

Таблица 4. Сравнение адсорбционной способности материалов.

Table 4. Comparison of the adsorption capacity of the materials.

Сорбент	Начальная концентрация красителя КЖ, мг/дм ³	Адсорбционная способность при оптимальных условиях, мг/г	Ссылки
Углеродный сорбент, полученный из древесных опилок	700	100	18
Амино-функционализованный графен	250	76	19
Технический углерод из рисовой шелухи (RHC)	600	87	18
Нанопористый углерод из кожуры мандарина	600	390	20
	800	417	
Fe-AM-1	250	144	Данная работа
	600	265	

На примере образца 1 были проведены опыты по возможности его повторного использования в циклах адсорбции - десорбции красителя КЖ. Адсорбцию красителя КЖ проводили из раствора с концентрацией 100 мг/дм³ при pH 3.5. Десорбция красителя проводилась путем прибавления водного раствора 0.001 М NaOH (pH 9.1) к образцу Fe-AM 1, содержащему адсорбированный краситель (55.9 мг/г), суспензию перемешивали и оставляли стоять в течение 4 ч. Раствор отделяли от твердой фазы и анализировали на содержание красителя. Для проведения повторной адсорбции к оставшемуся в колбе сорбенту после промывания водой приливали новую порцию раствора красителя с начальной концентрацией красителя. Результаты использования образца Fe-AM-1 в адсорбции – десорбции красителя приведены на рисунке 5. Эффективность десорбции равнялась 95.4,

93.1 и 89.7% в трех последовательных циклах. При вторичном использовании Fe-AM-1 количество сорбированного красителя составляло 96.3% по сравнению с первичной адсорбцией, при третьем использовании адсорбция уменьшилась до 90.1%. Результаты данных опытов указывают на возможность применения Fe-AM-1 в трех повторных циклах адсорбции-десорбции красителя КЖ, что важно для снижения стоимости процессов водоочистки. Результаты сравнения с активными углями, которые применяются в очистке промышленных сточных вод от анионных загрязнителей, показывают, что Fe-AM-1 является довольно эффективным в адсорбции красителя КЖ и превышает по адсорбционным свойствам некоторые марки активных углей (табл. 4).

Заключение

Разработаны Fe-содержащие материалы на основе природной монтмориллонитовой глины и трехъядерного ацетатного комплекса железа. Изучено влияние условий синтеза на физико-химические свойства полученных материалов. Применение ультразвуковой обработки глины в ходе синтеза способствует формированию материалов с повышенным содержанием железа и с большей удельной поверхностью. Увеличение соотношения Fe/глина в модифицирующем растворе приводило к образованию материалов с высоким содержанием железа и меньшей удельной поверхностью. Образцы охарактеризованы химическим анализом, методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии и РФА. Показано, что железо в образцах

представлено в виде гематита, который находится в высокодисперсном состоянии на поверхности частиц глины. Установлено, что Fe-содержащие материалы обладают адсорбционной способностью, превышающей сорбционную ёмкость некоторых активных углей, в отношении анионного красителя Кислотный желтый 36 и сохраняют высокую эффективность в трех повторных циклах адсорбции-десорбции красителя. Материалы могут представлять интерес в качестве дешевых регенерируемых сорбентов анионных загрязнителей сточных вод.

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.

6. Нескромная Е.А., Мележик А.В., Бураков А.Е., Бабкин А.В., Ткачев А.Г. Патент РФ, № 0002725822. 2020.

7. Методика количественного химического анализа. Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов в горных породах и рудах. М. ВИМС. 2005. 57 с.

8. Богданова В.И., Белицкий И.А., Предеина Л.М., Галай Г.И., Дробот И.В. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммиону: отраслевая методика. Новосибирск. Институт минералогии и петрографии СО РАН. 1993. 21 с.

9. ПНД Ф14.1:2.2-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином, 1995.

10. Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay Minerals and their X-ray identification (Mineralogical Society Monograph No.5). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. 1983. 518 p.

11. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М. Изд-во Моск. ун-та. 1976. 175 с.

Список литературы

1. Lellis B., Fávares-Polonio C.Z., Pamphile J.A., Polonio J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms // *Biotechnology Research and Innovation*. 2019. Vol. 3. No 2. pp. 275-290.

2. Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ахназарова С.Л. Адсорбция органических красителей из водных растворов на цеолитах типа Y // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 3. С. 281-290.

3. Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M. and Sillanpää M. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media – A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 203. pp. 11-21.

4. Dutta S., Gupta B., Srivastava S.K., Gupta A.K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review // *Materials Advances*. 2021. Vol. 2. pp. 4497-4531.

5. Yamanaka S., Hattori M. Iron oxide pillared clay // *Catalysis Today*. 1988. Vol. 2. No 2-3. pp. 261-270.



12. Горюшкин В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена Воронежской антеклизы и возможности их изменения // *Вестник Воронежского университета*. Геология. 2005. №1. С. 166-177.

13. Котиков Д.А., Ивановская М.И. Использование золь-гель-метода для синтеза различных структурных модификаций оксида железа (III) в наноразмерном состоянии // *Вестник БГУ*. Сер. 2. 2005. № 2. С. 11-15.

14. Amores J.M., Escribano V.S., Busca G., Lopez E.F., Saidi M. Solid state chemistry of Fe-Ga mixed oxides // *Journal of Materials Chemistry*. 2001. Vol. 11. pp. 3234-3240.

15. Es-Sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M.L., Allaoui M., Elyoubi M.S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco) // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 45. pp. 7290-7298.

16. Chaari I., Fakhfakh E., Medhioub M., Jamoussi F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays // *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1179. pp. 672-677.

17. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И. Гелеобразные оксигидроксиды и цитрат-ионы: конкуренция между адсорбцией и комплексообразованием // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 5. С. 719-724.

18. Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 // *Dyes and Pigments*. 2003. Vol. 56. pp. 239-249.

19. Guo X., Wei Q., Du B., Zhang Y., Xin X., Yan L., Yu H. Removal of Metanil Yellow from water environment by amino functionalized graphenes (NH₂-G) – Influence of surface chemistry of NH₂-G // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 284. pp. 862-869.

20. Koyuncu F., Güzel F., Saygılı H. Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent // *Advanced Powder Technology*. 2018. Vol. 29. No 9. pp. 2108-2118.

References

1. Lellis B., Fávares Polonio C.Z., Pamphile J.A., Polonio J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*. 2019; 3(2): 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.bi-ori.2019.09.001>

2. Alehina M.B., Kon'kova T.V., Ahnazarova S.L. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions on the type Y zeolites. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2016;16(3): 281-290. (In Russ.)

3. Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media – A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014; 203: 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.026>

4. Dutta S., Gupta B., Srivastava S.K., Gupta A.K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Materials Advances*. 2021; 2: 4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>

5. Yamanaka S., Hattori M. Iron oxide pillared clay. *Catalysis Today*. 1988; 2(2-3): 261-270. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(88\)85008-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)85008-9)

6. Neskromnaja E.A., Melezhik A.V., Burakov A.E., Babkin A.V., Tkachev A.G. Patent RF, № 0002725822, 2020.

7. Metodika kolichestvennogo himicheskogo analiza. Uskorennyye himicheskiye metody opredeleniya porodoobrazujushhih jelementov v gornyh porodah i rudah. M. VIMS. 2005. 57 p. (In Russ.)

8. Opredelenie ionoobmennoj emkosti ceolitsoderzhashhej porody po pogloshhenomu ammoniju: otraslevaja metodika / Bogdanova V.I., Belickij I.A., Predeina L.M., Galaj G.I., Drobot I.V. Novosibirsk, Institut mineralogii i petrografii SO RAN. 1993. 21 p. (In Russ.)

9. PND F14.1:2.2-95 Metodika vypolnenija izmerenij massovoj koncentracii zheleza v prirodnyh i stochnyh vodah fotometricheskim metodom s o-fenantrolinom, 1995. (In Russ.)

10. Brindley G.W. and Brown G. Crystal structures of clay Minerals and their X-ray



identification (Mineralogical Society Monograph No.5). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1983. p. 518.

11. Pljusnina I.I. Infrakrasnye spektry mineralov. M. Izd-vo Mosk. un-ta. 1976. 175 p. (In Russ.)

12. Gorjushkin V.V. Tehnologicheskie svoystva bentonitov paleocena Voronezhskoj anteklizy i vozmozhnosti ih izmeneniya. *Vestnik Voronezhskogo universiteta. Geologiya*. 2005; 1: 166-177. (In Russ.)

13. Kotikov D.A., Ivanovskaja M.I. Ispol'zovanie zol'-gel'-metoda dlja sinteza razlichnyh strukturnyh modifikacij oksida zheleza (III) v nanorazmernom sostojanii. *Vestnik BGU. Ser. 2*. 2005; 2: 11-15. (In Russ.)

14. Amores J.M., Escibano V.S., Busca G., Lopez E.F., Saidi M. Solid state chemistry of Fe–Ga mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*. 2001; 11: 3234-240. <https://doi.org/10.1039/B103523C>

15. Es-Sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M. L., Allaoui M., Elyoubi M.S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco). *Materials Today: Proceedings*. 2021; 45: 7290-7298. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1100>

16. Chaari I., Fakhfakh E., Medhioub M., and Jamoussi F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite

rich natural clays. *Journal of Molecular Structure*. 2019; 1179: 672-677. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.039>

17. Pechenjuk S.I., Semushina Ju.P., Kadyrova G.I. Geleobraznye oksigidroksidy i citraciony: konkurencija mezhdru adsorbiciej i kompleksoobrazovaniem. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(5): 719-724. (In Russ.)

18. Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*. 2003; 56: 239-249. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00159-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00159-6)

19. Guo X., Wei Q., Du B., Zhang Y., Xin X., Yan L., and Yu H. Removal of Metanil Yellow from water environment by amino functionalized graphenes (NH₂-G) – Influence of surface chemistry of NH₂-G. *Applied Surface Science*. 2013; 284: 862-869. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.023>

20. Koyuncu F., Güzel F., Saygılı H. Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent. *Advanced Powder Technology*. 2018; 29(9): 2108-2118. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.05.019>

Информация об авторах / Information about the authors

С.Ц. Ханхасаева – д.х.н., Байкальский институт природопользования СО РАН, ведущий научный сотрудник, Улан-Удэ, Россия

С.В. Бадмаева – к.х.н., Байкальский институт природопользования СО РАН, научный сотрудник, Улан-Удэ, Россия

М.В. Ухинова – Байкальский институт природопользования СО РАН, инженер, Улан-Удэ, Россия

S. Ts. Khankhasaeva – grand Ph.D (chemistry), Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation, e-mail: shan@binm.ru

S.V. Badmaeva – Ph.D (chemistry) Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation, e-mail: sbadm@mail.ru

M.V. Ukhinova – engineer (chemistry), Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 27.04.2022; одобрена после рецензирования 20.09.2022; принята к публикации 12.10.2022.

The article was submitted 27.04.2022; approved after reviewing 20.09.2022; accepted for publication 12.10.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.151.32

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10608

Хроматографическое выделение изоферментов сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы при солевом стрессе

Дмитрий Николаевич Федорин¹, Орландо Де Хесус Флорес Каро¹,
Александр Трофимович Епринцев¹✉

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bc366@bio.vsu.ru✉

Аннотация. Целью данного исследования являлось получение в гомогенном состоянии препаратов сукцинатдегидрогеназы (СДГ) из листьев кукурузы и изучение их характеристик, обеспечивающих адаптивную реакцию на солевой стресс. СДГ обладает высоким генетическим полиморфизмом, что может указывать на важность участия ее изоферментов в регуляции метаболизма растений и позволяет клетке формировать набор молекулярных форм, отличающихся по своим кинетическим и регуляторным характеристикам. При использовании многостадийной очистки молекулярных форм данной ферментной системы были получены ее препараты в гомогенном состоянии. Ионообменная хроматография на ДЭАЭ-Sephacel являлась определяющей стадией, позволившей разделить изоферменты исследуемого энзима из листьев кукурузы при воздействии солевого стресса. Показано, что все изоэнзимы десорбируются с ДЭАЭ-Sephacel при разных концентрациях хлорида калия, что может указывать на различие в структурной организации полипептидных компонентов изоформ сукцинатдегидрогеназы. Удельная активность полученных препаратов составляла 0.935 Е/мг белка и 1.495 Е/мг белка, соответственно для изоферментов СДГ1 и СДГ2, при этом выход составлял 42.31 и 35.05%. Электрофоретические исследования, полученных с помощью ДЭАЭ-целлюлозы изоферментов СДГ, показали, что при универсальном проявлении на белок, было показано наличие одной полосы в каждом из исследуемых образцов. Следовательно, полученные препараты сукцинатдегидрогеназы являются электрофоретически гомогенными. Установлено, что изоферменты сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы, обладали разной степенью сорбции на ионообменнике ДЭАЭ-Sephacel о чем свидетельствуют результаты профиля элюирования с колонки. Десорбция изоферментов СДГ1 и СДГ2 с колонки ДЭАЭ-Sephacel происходила при концентрации КСl 91.65 мМ и 174.95 мМ КСl, соответственно, что свидетельствует о различии величины поверхностного заряда изоферментов сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы. Изменение значений рН матрикса митохондрий сказывается на конформационных состояниях белковых компонентов изоферментов СДГ, в том числе и на поверхностном заряде молекулы и ионизации аминокислотных остатков активного центра энзима, что находит отражение в изменении сродства к субстрату.

Ключевые слова: *Zea mays*, сукцинатдегидрогеназа, изоферменты, поверхностный заряд, солевой стресс.

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.

Для цитирования: Федорин Д.Н., Флорес Каро О.Х., Епринцев А.Т. Хроматографическое выделение изоферментов сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы при солевом стрессе // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 545-551. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10608>

Original article

Chromatographic extraction of succinate dehydrogenase isoenzymes from maize leaves under salinity stress

Dmitry N. Fedorin¹, Orlando De Jesus Flores Caro¹, Alexander T. Eprintsev¹✉

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, bc366@bio.vsu.ru✉

Abstract. The purpose of our study was to obtain homogeneous succinate dehydrogenase (HSD) preparations from maize leaves and to study their characteristics determining their adaptive response to salinity stress. HSD has high genetic polymorphism, which may indicate the importance of its isoenzymes for the regulation of metabolism of plants and allows cells to form sets of molecular forms with different kinetic and regulatory characteristics. When using a multi-stage purification scheme of molecular forms of the said enzyme system, we obtained its preparations in a homogeneous state. The key stage was ion exchange chromatography on DEAE Sephacel. It allowed us to separate the isoenzymes of the studied enzyme from maize leaves under salinity stress. The study demonstrated that all isoenzymes are desorbed from DEAE Sephacel at various concentrations of potassium chloride, which may indicate the presence of a structural organisation of polypeptide components of the isoforms of succinate dehydrogenase. The specific activity of the obtained preparations was 0.935 U/mg of protein and 1.495 U/mg of protein for isoenzymes HSD1 and SHD2 respectively. The yield was 42.31% and 35.05%. Electrophoretic analysis of the HSD isoenzymes obtained using DEAE-cellulose demonstrated that universal development for proteins revealed a single protein band in each of the studied samples. Therefore, the obtained preparations of succinate dehydrogenase are electrophoretically homogeneous. The study determined that isoenzymes of succinate dehydrogenase from maize leaves had different degrees of sorption on DEAE Sephacel ion exchanger, which is confirmed by the elution of the components from the column. Desorption of the HSD1 and HSD2 isoenzymes from the DEAE Sephacel column occurred when the concentrations of KCl were 91.65 mM and 174.95 mM respectively, which means that isoenzymes of succinate dehydrogenase from maize leaves have different charges. Changes in the pH of the mitochondrial matrix effect the conformational states of the protein components of HSD isoenzymes, as well as the surface charge of the molecule and the ionization of amino acid residues of the active centre of the enzyme, which in turn affects the affinity to the substrate.

Keywords: *Zea mays*, succinate dehydrogenase, isoenzymes, surface charge, salinity stress.

Acknowledgments: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2020-2022, project No. FZGU-2020-0044.

For citation: Fedorin D.N., Flores Caro O.X., Eprintsev A.T. Chromatographic extraction of succinate dehydrogenase isoenzymes from maize leaves under salinity stress. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 545-551. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10608>

Введение

Сукцинатдегидрогеназа (СДГ, КФ 1.3.99.1) является гетеротетрамерным ферментативным комплексом, участвующим как в цикле Кребса, так и в митохондриальной дыхательной цепи переноса электронов [1]. В последнем случае комплекс СДГ также обозначают как комплекс II. Она катализирует реакцию окисления сукцината до фумарата с образованием ФАДН₂, который клетка может использовать как источник энергии при окислительном фосфорилировании.

Сукцинатдегидрогеназа обладает высоким генетическим полиморфизмом, что может указывать на важность участия ее изоферментов в регуляции метаболизма растений. Наличие в геноме растений 8 генов СДГ-системы позволяет клетке формировать набор молекулярных форм, отличающихся по своим кинетическим и регуляторным характеристикам

[2]. Каждый изофермент СДГ в определенных условиях может играть важную роль, так как это один из механизмов приспособления растений к стрессовым условиям внешней среды. Для того чтобы обеспечить реакционную способность и стабильность структуры сукцинатдегидрогеназы, необходимо присутствие всех её четырех субъединиц. При исследовании дрожжей было выяснено, что стабильность двух гидрофильных субъединиц существенно снижается, если отсутствует одна из гидрофобных. То есть каталитический центр фермента не способен функционировать как независимая димерная структура без мембранного домена [3]. Однако, в клетках растений показано наличие функционально активной формы СДГ, состоящей из двух субъединиц, при этом акцептором электронов для нее может выступать ферредоксин, типичные потенциалы которого находятся в



диапазоне от -155 мВ до -455 мВ, что соответствует величине для принятия электронов от сукцината ($E=28$ мВ при pH 7.0) [4].

Солевой стресс является важным абиотическим фактором, влияющим на морфологию и физиологию растений кукурузы. На уровне клеточной физиологии накопление натрия в листьях приводит к осмотическому стрессу и стрессу от засухи из-за нарушения устьичных функций, влияющих на поглощение K^+ и, как следствие, значительной потери воды [5]. На митохондриальном уровне NaCl-стресс вызывает снижение скорости переноса электронов как для первого, так и для второго комплекса ЭТЦ, что свидетельствует о важности СДГ в организации метаболических процессов в клетке.

Любое нарушение функциональности СДГ, как ключевого фермента ЦТК, может вызвать изменения в метаболических и дыхательных путях клетки. Недавние исследования показали, что NaCl влияет на каталитическую активность СДГ [6, 7], при этом актуальным представляется исследование характеристик молекулярных форм данной ферментной системы, обеспечивающих адаптивную реакцию на солевой стресс.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали 14-дневные растения кукурузы (*Zea mays* L.), выращенные гидропонными способом при температуре 20°C и 12-часовом световом дне при интенсивности 25 Дж/м². Солевой стресс моделировали инкубацией проростков в 150 мМ растворе NaCl, контрольные растения инкубировались в воде.

Активность СДГ определяли в листьях кукурузы спектрофотометрическим методом, основанным на использовании искусственных акцепторов электронов с соответствующим редокс-потенциалом [8]. Содержание белка в пробе определили по методу Лоури [9]. Для получения высоко-

очищенных препаратов СДГ использовали 4-стадийную схему очистки. Все операции проводили при температуре 4°C.

Стадия 1. Гомогенизация. Навеску растительного материала (1 г) гомогенизировали в соотношении 1:5 со средой выделения следующего состава: 50 мМ Трис-HCl буфер (pH 7.5), 1 мМ ЭДТА, 10 мМ KCl, 1 мМ MgCl₂, 0.4 М сахарозы. Полученный гомогенат фильтровали через 4 слоя марли и центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Стадия 2. Фракционирование сульфатом аммония. К супернатанту добавили кристаллический сульфат аммония до 20 % насыщения. Центрифугировали 20 мин при 15000 об/мин. Супернатант фракционировали до 60% насыщения сульфатом аммония и вновь центрифугировали 20 мин при 15000 об/мин. Осадок ресуспендировали в 2 см³ среды, содержащей 10 мМ фосфатный буфер (pH 7.8), 0,01% тритон X-100, 20 мМ сукцинат натрия.

Стадия 3. Гель-фильтрация. Полученный ферментативный препарат наносили на колонку, заполненную сефадексом G-25 (Pharmacia, Швеция), для освобождения от солей и низкомолекулярных примесей. Элюцию осуществляли 10 мМ фосфатным буфером (pH 7.8), содержащим 20 мМ сукцинат натрия, со скоростью 30 см³ в час.

Стадия 4. Ионообменная хроматография. Фермент наносили на колонку с ДЭАЭ-Sephacel (Sigma-Aldrich, США), предварительно уравновешенную 30 мМ фосфатным буфером (pH 7.8), содержащим 30 мМ KCl. Фермент десорбировали с колонки градиентом концентрации KCl в среде элюирования. Десорбция фермента осуществлялась линейным градиентом концентрации KCl от 0.03 до 0.2 М в среде десорбирования: 20 мМ фосфатный буфер (pH 6.2), содержащий 20 мМ сукцината.

Обсуждение результатов

Была проведена 4-стадийная очистка и получены высокоочищенные препараты

Таблица 1. Очистка сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы при засолении (n=3, p<0.05)
 Table 1. Purification of succinate dehydrogenase from corn leaves during salinization (n=3, p<0.05)

Стадия	Объем фракций, см ³	Белок, мг	Общая активность, Е	Удельная активность, Е/мг белка	Выход, %	Степень очистки
Гомогенат	5	13.198	0.298	0.023	100	1
Фракционирование (NH ₄) ₂ SO ₄ 20-60%	2	5.302	0.253	0.048	84.89	2.09
Гель-фильтрация на сефадексе G-25	4	2.846	0.146	0.051	48.99	2.22
Хроматография на ДЭАЭ-Sephacel	2	0.102	0.126	1.495	42.31	66.31
	2	0.101	0.104	0.935	35.05	41.48

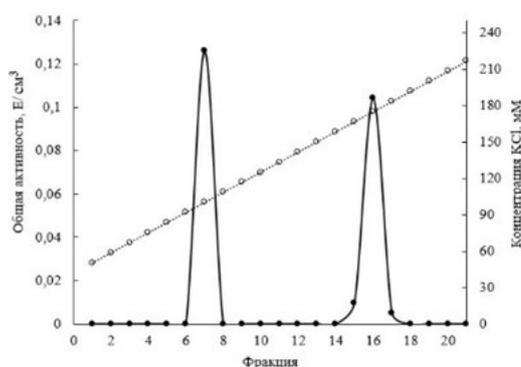


Рис. 1. Профиль элюции с колонки ДЭАЭ-Sephacel изоферментов сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы, подвергшиеся действию 150 мМ хлорида натрия.
 Fig. 1. Elution profile from the DEAE Sephacel column of isoenzymes of succinate dehydrogenase from maize leaves subjected to 150 mM of sodium chloride

СДГ из листьев кукурузы, подвергшихся солевому стрессу (табл. 1). После десорбции фермента с ДЭАЭ-Sephacel линейным градиентом KCl (50-250 мМ) были получены два препарата, обладающих сукцинатдегидрогеназной активностью. В опытных пробах удельная активность для первого изофермента равнялась 1.495 Е/мг белка, при этом степень очистки составила 66.31 раз, выход – 42.31%. Для второго изофермента значение удельной активности было 0.935 Е/мг белка, а степень очистки и выход – 41.45 раз и 35.05% соответственно.

Изоферменты сукцинатдегидрогеназы, полученные из образцов, инкубированных в 150 мМ NaCl, обладали разной степенью сорбции на ионообменнике ДЭАЭ-Sephacel о чем свидетельствуют результаты профиля элюирования с колонки. Согласно данным литературы изоэлектрическая точка СДГ (pI) равна 6.34

при этом величина pI варьируют в зависимости от анализируемой субъединицы [10]. При условиях, соответствующих pI, белок обладает зарядом и взаимодействует по ионообменному механизму с ионитом [14].

В данной работе сорбция фермента на ДЭАЭ-Sephacel проводилась при pH 7,8, что выше pI изучаемого фермента и способствует формированию отрицательного заряда. Результаты исследования показывают, что СДГ1 и СДГ2 десорбировались с колонки ДЭАЭ-Sephacel при концентрации KCl 91.65 мМ и 174.95 мМ KCl (рис. 1). Отличие в концентрации десорбирующего раствора хлорида калия указывает на различие в величине поверхностного заряда изоферментов сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы.

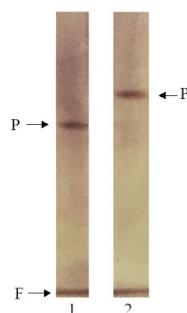


Рис. 2. Электрофореграмма в ПААГ с универсальным окрашиванием нитратом серебра на гомогенность полученных препаратов сукцинатдегидрогеназы из листьев кукурузы при засолении. P – белковые полосы, F – фронт красителя, 1 – СДГ1, 2 – СДГ2 [15].

Fig. 2. Electropherogram in PAGE with universal staining with silver nitrate for the homogeneity of the obtained preparations of succinate dehydrogenase under salinity stress.

P – protein bands, F – dye front, 1 – HSD1, 2 – HSD2 [15].

Диск-электрофорез в полиакриламидном геле с окраской нитратом серебра показал гомогенность полученных препаратов изоферментов во всех пробах, полученных после ионообменной хроматографии. При проявлении было обнаружено наличие только одной белковой полосы в каждом образце (рис. 2).

Заключение

Полученные результаты согласуются с данными предыдущих исследований, согласно которым показано наличие двух изоферментов СДГ в листьях кукурузы [11], в листьях гороха [12]. Показано, что в условиях солевого стресса происходит модуляция величины рН цитозоля мембранных органоидов клетки, в том числе за счет перераспределения вакуолярного пула протонов [13]. Изменение значений рН матрикса митохондрий сказывается на конформационных состояниях белковых компонентов изоферментов СДГ, что находит отражение в изменении сродства к субстрату.

Список литературы

1. Епринцев А.Т., Попов В.Н., Федорин Д.Н. Сукцинатдегидрогеназа высших растений. Воронеж: Центр. Черн. Книжное изд-во. 2010. 184 с.
2. Millar A.H., Eubel H., Jansch L., Krufft V., Heazlewood J.L., Braun H-P. v // *Plant Molecular Biology*. 2004. Vol. 56. pp. 77-90.

Любое изменение рН влияет на структуру белка, а снижение активности фермента за пределами оптимального рН определяется набором аминокислотных остатков в активном центре энзима, способных к протонированию и депротонированию, а также конформационными изменениями, вызванными протонизацией аминокислот.

Таким образом, применение 4-х стадийной схемы очистки СДГ, определяющей стадией в которой была ионообменная хроматография, позволившая разделить изоферментов на основе величины их поверхностного заряда. Два изофермента СДГ десорбировались с ДЭАЭ-Sephacel при различных концентрациях хлорида калия, что предполагает различие в организации их полипептидов.

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. Sun F., Huo X., Zhai Y., Wang A., Xu J., Su D., Bartlam M., Rao Z. Structure of Mitochondrial Respiratory Membrane Protein Complex II // *Cell*. 2005. Vol. 121. No 7. pp. 1043-1057.

4. Cammack R., Maguire J.J., Ackrell B.A.C. Mechanisms of Electron Transfer in Succinate Dehydrogenase and Fumarate Reductase: Possible Functions for Iron-Sulphur Centre 2

and Cytochrome b. *Cytochrome Systems*. 1987. pp 485-491.

5. Балнокин Ю.В., Котов А.А., Мясоедов Н.А., Хайлова Г.Ф., Куркова Е.Б., Луньков Р.В., Котова Л.М. Участие дальнего транспорта Na^+ в поддержании градиента водного потенциала в системе среда – корень – лист у галофита *Suaeda altissima* // *Физиология растений*. 2005. Т. 52. С. 549-557.

6. Jacoby R.P., Che-Othman M.H., Millar A.H., Taylor N.L. Analysis of the sodium chloride-dependent respiratory kinetics of wheat mitochondria reveals differential effects on phosphorylating and non-phosphorylating electron transport pathways. // *Plant, Cell & Environment*. 2016. Vol. 39. pp. 823-833.

7. Prasada R.K., Lall A.M., Abraham G., Ram G., Ramteke P.W. Prasada R.K., Lall A.M., Abraham G., Ram G., Ramteke P.W. International Journal of Bioinformatics and Biological Science. 2013; 1(3): 293-302. // *International Journal of Bioinformatics and Biological Science*. 2013. Vol. 1. No 3. pp. 293-302.

8. Попов В.Н., Епринцев А.Т., Федорин Д.Н. Световая регуляция экспрессии сукцинатдегидрогеназы в листьях *arabidopsis thaliana* // *Физиология растений*. 2007. Т. 54. С. 409-415.

9. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. // *Journal Biological Chemistry*. 1951. Vol. 193. pp. 265-275.

10. Schilling B., Murray J., Yoo C.B., Row R.H., Cusack M.P., Capaldi R.A., Gibson B.W. Proteomic analysis of succinate dehydrogenase and ubiquinol-cytochrome c reductase (Complex II and III) isolated by immunoprecipitation from bovine and mouse heart mitochondria // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*. 2006. Vol. 1762. pp. 213-222.

11. Федорин Д.Н., Карабутова Л.А., Покусина Т.А., Епринцев А.Т. Выделение изоформ сукцинатдегидрогеназы из зеленых листьев кукурузы методом ионообменной хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. №4 С. 544-549.

12. Федорин Д.Н., Епринцев А.Т. Выделение изоферментов сукцинатдегидрогеназы из листьев гороха методом ионообменной хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. №4 С. 563-567.

13. Kader M.A., Lindberg S. Cytosolic calcium and pH signaling in plants under salinity stress Cytosolic calcium and pH signaling in plants under salinity stress // *Plant Signal Behavior*. 2010. Vol. 5. No 3. pp. 233-238.

14. Селеменов В.Ф., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Беланова Н.А., Назарова А.А. Фосфолипиды на фоне природных матриц. Воронеж: Научная книга. 2020. 318 с.

15. Селеменов В. Ф., Рудаков О. Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств (меланоидины). М: Дели принт. 2008. 246 с.

References

1. Eprintsev A.T., Popov V.N., Fedorin D.N. Sukcinatdegidrogenaza vysshih rastenij. Voronezh: Center. Chern. Book publishing house. 2010. 184 p. (In Russ.)

2. Millar A.H., Eubel H., Jansch L., Kruft V., Heazlewood J.L., Braun H-P. Structure of Mitochondrial Respiratory Membrane Protein Complex II. *Plant Molecular Biology*. 2004; 56; 77-90. <https://doi.org/10.1007/s11103-004-2316-2>

3. Sun F., Huo X., Zhai Y., Wang A., Xu J., Su D., Bartlam M., Rao Z. Structure of Mitochondrial Respiratory Membrane Protein Complex II. *Cell*. 2005; 121(7); 1043-1057. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2005.05.025>

4. Cammack R., Maguire J.J., Ackrell B.A.C. Mechanisms of Electron Transfer in Succinate Dehydrogenase and Fumarate Reductase: Possible Functions for Iron-Sulphur Centre 2 and Cytochrome b. *Cytochrome Systems*. 1987; 485-491. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1941-2_68

5. Balnokin Yu.V., Kotov A.A., Myasoedov N.A., Khailova G.F., Kurkova E.B., Lunkov R.V., Kotova L.M. Uchastie dal'nego transporta Na^+ v podderzhanii gradienta vodnogo potenciala v sisteme sreda – koren' – list u galofita *Suaeda altissima*. *Fiziologiya rasteniy*. 2005; 52: 549–557. <https://doi.org/10.1007/s11183-005-0072-z> (In Russ.)

6. Jacoby R.P., Che-Othman M.H., Millar A.H., Taylor N.L. Analysis of the sodium chloride-dependent respiratory kinetics of wheat mitochondria reveals differential effects on phosphorylating and non-phosphorylating electron transport pathways. *Plant, Cell & Environment*. 2016; 39: 823-833. <https://doi.org/10.1111/pce.12653>

7. Prasada R.K., Lall A.M., Abraham G., Ram G., Ramteke P.W. Prasada R.K., Lall A.M.,



Abraham G., Ram G., Ramteke P.W. International Journal of Bioinformatics and Biological Science. 2013; 1(3): 293-302. *International Journal of Bioinformatics and Biological Science*. 2013; 1(3): 293-302.

8. Popov V.N., Eprintsev A.T., Fedorin D.N. Svetovaya regulyaciya ekspressii sukcinatdehidrogenazy v list'yah arabidopsis thaliana. *Fiziologiya rasteniy*. 2007; 54: 409-415. (In Russ.)

9. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal Biological Chemistry*. 1951; 193: 265-275. <https://doi.org/10.1016/s0021-9258%2819%2952451-6>

10. Schilling B., Murray J., Yoo C.B., Row R.H., Cusack M.P., Capaldi R.A., Gibson B.W. Proteomic analysis of succinate dehydrogenase and ubiquinol-cytochrome c reductase (Complex II and III) isolated by immunoprecipitation from bovine and mouse heart mitochondria. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*. 2006; 1762: 213-222.

11. Fedorin D.N., Karabutova L.A., Pokusina T.A., Eprintsev A.T. Vydelenie izoform sukcinatdehidrogenazy iz zelenyh list'ev kukuruzy metodom ionoobmennoj hromatografii. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2016; 16(4): 544-549. (In Russ.)

12. Fedorin D.N., Eprintsev A.T. Vydelenie izofermentov sukcinatdehidrogenazy iz list'ev goroha metodom ionoobmennoj hromatografii. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2018; 18(4): 563-567. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2018.18/564> (In Russ.)

13. Kader M.A., Lindberg S. Cytosolic calcium and pH signaling in plants under salinity stress. *Plant Signal Behavior*. 2010; 5(3): 233-238. <https://doi.org/10.4161/psb.5.3.10740>

14. Selemenev V.F., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Belanova N.A., Nazarova A.A., Fosfolipidy na fone prirodnyh matric Voronezh. Nauchnaya kniga. 2020. 318 p. (In Russ.)

15. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Slavinskaya G.V., Drozdova N.V. Pigmenty pishchevyh proizvodstv (melanoidiny). M. Delhi print. 2008. 246 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

А.Т. Епринцев – заведующий кафедрой биохимии и физиологии клетки, профессор, доктор биологических наук. Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Д.Н. Федорин – доцент кафедры биохимии и физиологии клетки, доцент, кандидат биологических наук. Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

О.Х. Флорес Каро – аспирант кафедры биохимии и физиологии клетки. Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

A.T. Eprintsev – Head of the Department of Biochemistry and Cell Physiology, Professor, Doctor of Biological Sciences. Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: bc366@bio.vsu.ru

D.N. Fedorin – Associate Professor of the Department of Biochemistry and Cell Physiology, Associate Professor, Candidate of Biological Sciences. Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

O.J. Florez Caro – PhD student, Department of Biochemistry and Cell Physiology. Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 28.06.2022; одобрена после рецензирования 27.07.2022; принята к публикации 10.08.2022.

The article was submitted 28.06.2022; approved after reviewing 27.07.2022; accepted for publication 10.08.2022.

Жизнь – невероятная случайность или непознаваемая закономерность?

Вадим Александрович Даванков

Чем дольше я живу, тем чаще в голове возникают назойливые вопросы, вроде: кто я, зачем живу, что потом? На какое-то мгновение мне даровано истинное чудо – жизнь, а я до сих пор не осмыслил сущность и ценность этого дара! И вообще, что есть «ЖИЗНЬ?». Философские определения этого термина можно принять, но удовлетворения они не приносят. «Совокупность явлений, происходящих в организмах, особая форма существования и движения материи, возникшая на определенной степени ее развития.

Понятие «жизнь» можно охарактеризовать только перечислением качеств, отличающих ее от «НЕжизни».

И вот я решил попытаться упорядочить, систематизировать, прежде всего – для себя самого, разрозненные отрывочные мысли, которые возникали в голове в разные периоды моей вполне счастливой и успешной жизни, когда мой разум обращался к Главному вопросу – смысла жизни, ее происхождения и сущности разума.

Я отдаю себе отчет в крайней ограниченности познанного мною и потому не строю иллюзий относительно научной ценности конечного результата. И все же...

Я ЕСТЬ?

В ряде современных книг по теории поля можно вычитать парадоксальное утверждение, что материи нет, а есть только местные возмущения полей. Так, значит, Я - шедевр организованной материи или вихрь электромагнитных колебаний? Но вихрь тоже должен быть высоко организованным! Я не вижу и не ощущаю себя в виде электромагнитного вихря. Он виртуален. И как он мог возникнуть и что он собой представляет?

Как интересующемуся астрофизикой химику-экспериментатору, мне легче рассмотреть материальную модель живого существа.

С очень большой уверенностью ученые предполагают, что вскоре после Большого Взрыва (~14.5 миллиардов лет назад) некоторая часть выделенной энергии превратилась в материальные элементарные частицы – барионы и антибарионы и затем в химические элементы – водород и гелий. Гравитационные силы и флуктуации плотности газовых облаков привели к образованию звезд и галактик. В недрах ядерных реакторов звезд постепенно синтезировались другие наиболее распространенные во Вселенной элементы – кислород, углерод, азот, неон, железо. А умирание звезд, сопровождающееся взрывом Сверхновых, привело к синтезу всей палитры более тяжелых элементов. Вероятно, добрую половину периода своего существования Вселенная потратила на синтез и накопление необходимых для возникновения твердой материи элементов. Едва ли на данной стадии эволюции Вселенной где-то могла зародиться основанная на материи живая субстанция.

Лишь по прошествии нескольких миллиардов лет в космосе накопилось достаточное количество данной нам в ощущение материи для начала формирования звездных систем с серией вращающихся вокруг звезд достаточно массивных негелевых планет. Только тут становится возможным переход от атомарного к молекулярному этапу эволюции материи. Так, Солнечная система с набором планет сформировалась из газо-пылевого облака всего ~4.5 миллиарда лет назад. Если не-



органические соединения в обилии присутствовали в пылевом облаке, то органическая химия должна была стартовать на одной из планет, например, на Земле, при ее охлаждении до умеренных температур.

Теперь химики знают, что самые разнообразные органические соединения образуются из набора элементов или примитивных углерод-содержащих фрагментов при воздействии на смесь мощных ударов или облучений. Мы можем себе представить, что в разных точках Земли – в ее атмосфере, гидросфере и литосфере, ускоренный мощной метеоритной бомбардировкой и космическим облучением, происходил синтез множества разнообразных органических соединений, в том числе и тех, которые впоследствии стали основой для сложных полимерных структур типа белков, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов. Убежден, что материальная жизнь может базироваться только на органической химии, т.к. углерод – единственный элемент, способный образовывать длинные и разветвленные цепи, включающие другие распространенные органогенные (H, C, O, S, N, P) элементы, а через них и практически любые другие атомы и ионы.

Несомненно, синтез сложных молекул полимеров происходил в водной среде, например, в изредка пересыхающем бассейне, многократно подпитываемом водами океана. Ведь сборка крупных молекул возможна в сильно концентрированном «бульоне» бассейна, но не в водах океана.

Бассейн сконцентрировал в себе сотни тысяч разнообразнейших органических соединений. А для сборки молекулы белка нужны только аминокислоты. Попробуем оценить вероятность самосборки одной определенной полипептидной цепочки длиной в 100 аминокислотных звеньев. Едва ли более короткий пептид может катализировать сборку идентичной цепи, т.е. обеспечить самовоспроизведение протобиологической системы.

Из большого числа возможных, природа использует 20 «белковых» аминокислот. Они должны были собраться в цепи в совершенно определенной последовательности, иначе цепь не приобрела бы нелнейной, свернутой во «вторичную», структуру, необходимую для ее каталитической активности. Но случайное возникновение счастливой правильной последовательности 100 звеньев в цепи из набора в 20 разных единиц абсолютно нереально. Ведь нам нужна одна единственная из 20100 равновероятных структур!

В реальности все обстоит еще гораздо хуже. Из 20 белковых аминокислот 19 содержат асимметрический атом углерода и потому их молекулы существуют в виде двух изомеров. Они отличаются друг от друга только как предмет отличается от своего зеркального отображения, и их включение в полипептидную цепь равновероятно. А для придания определенной вторичной структуры конечного пептида требуются только «левые» аминокислоты! Значит, для случайного образования цепи из 100 звеньев, 95 из которых относятся к «левому» ряду, вероятность уменьшается еще в 295 раз! Итак, для создания первой способной к самовоспроизведению пептидной цепочки в первичном бульоне открывались $20100 \cdot 295 = 5 \cdot 10^{15}$ равновероятных возможностей! Такой синтез нельзя поручать случаю! Для конечного успеха изначально должна была существовать цель, дизайн, план синтеза пептида, механизм отбора нужных изомерных фрагментов из бульона, переполненного бесполезными молекулами. Случайного успеха быть на могло!

Не менее разочаровывающий вывод вытекает и из попытки оценить вероятность случайного образования аналогичной цепи полинуклеотидного типа из 4 известных базовых нуклеотидов. Там дополнительную сложность вносит участие D-рибозы в каждом звене и вовлечение в цепь более редкого элемента – фосфора – в его окисленной форме.



Столь же невероятным представляется способность первой удачной пептидной цепочки успешно функционировать в агрессивном концентрированном бульоне. Ей недостаточно сохранить себя и научиться самовоспроизводиться. Настоящей жизнью наделена лишь клетка – сложнейшая система, состоящая из множества подсистем и снабженная сложной программой. Ведь клетка не просто делится пополам. Каждой половинке уже предназначено стать ножкой или головкой зародыша. Где, и в каком носителе заложена эта программа? Здесь также нет места случаю.

Поэтому именно зарождение жизни, данный шаг на пути эволюции от неорганической материи к живой клетке, кажется мне самым невероятным, и, тем не менее, у науки нет пока другого материалистического объяснения свершившегося когда-то события, кроме случайности.

Но жизнь после такой невероятной случайности быстро распространилась по планете, а может быть, в виде иных форм органической жизни, и на многих планетах Вселенной.

В любом случае я есть! И именно в форме сложнейшей в мире системы органических структур, а не в форме локального возмущения космических полей. И, кроме не оставляющего меня вопроса что я и откуда, я зачем-то задаю себе массу не менее сложных вопросов: зачем я живу и что будет потом?

Еще в юности я согласился с отцом, что смысл жизни в служении, а служить стоит только Человеку, Природе или Науке. Нетрудно выбрать себе любой из многочисленных путей служения Человеку и Природе. Но наука – это все-таки что-то другое, не только и не столько масса накопленных знаний, выведенных у природы, и удивительных технологий, базирующихся на этих знаниях. Наука – постоянное стремление проникнуть в еще неизведанное, открыть еще несуществу-

ющие для нас законы. Но как можно желать того, чего еще нет?! А ведь я посвятил этому всю свою сознательную жизнь. Меня вели фантазия, интуиция и, как ни странно, обычная логика. Эти три сущности никак не относятся к измеряемым свойствам моего физического тела, хотя неразрывно связаны с ними, и нигде не существуют в отрыве от него.

Невольно натыкаешься на вопрос: а что есть Мысль, Разум, Интеллект? При активном умственном напряжении мозг развивает мощность порядка 10 Ватт. Я точно знаю, что эту энергию поставляют простые химические реакции в точках пересечения аксонов – многочисленных длинных жгутиков, выброшенных через межклеточный матрикс нервными клетками – нейронами. Мышление – словно сноп извилистых молний проносится по системе нейронов, но лишь часть из треков связана с обдумываемой в данный момент мыслью. Этот трек как-то фиксируется (запоминается). Ведь я могу вернуться к той же мысли много позже. Ясно, что фиксация возможна только материальными средствами – какими-то «молекулами памяти» вдоль соответствующей «траектории мысли».

Мозг человека составлен более, чем из ста миллиардов нейронов. Число аксонов и точек их пересечения – не поддается осмыслению. Возбуждение передается по этой нейронной сети с непостижимой скоростью и в нужном направлении! В каждой точке контакта аксонов происходит химическая реакция: миграция медиатора и ионов калия, смещение электронных облаков функциональных групп, конформационная подстройка участвующих белковых молекул, т.е. многостадийная окислительно-восстановительная реакция. Она не выделяет, а потребляет энергию. Ее в конечном счете приносит кислород крови. Если кровоснабжение мозга недостаточно, процесс нарушается, отключаются определенные функции организма, угасает разум.



Думаю, что именно в этот период человеку представляются разные отрывочные видения, но по личному опыту клинической смерти знаю, что в конце туннеля – безмолвная чернота. Процесс реанимации и возвращение сознания вновь сопровождаются чудесными видениями.

Но мне важно, что мерцающее сознание, все равно, неразрывно связано с химическими процессами в клетках мозга, т.е. с брэнной органической материей. Когда в конце пути жители подземелья и полчища микроорганизмов разберут мои великолепные органические конструкции на мельчайшие фрагменты и используют их для собственного процветания, мой разум, если он еще где-то будет витать, лишится своей материальной основы.

И что потом? Ноосфера?

Может ли вообще что-либо существовать, не опираясь на соответствующие материальные системы? Поражаясь знаниям «Алисы» и быстродействию Интернета, я знаю, что где-то стоят мощные серверы и трудятся армии ИТ специалистов. В конце концов, этот чудный виртуальный мир не открыт, а создан нами! Но разум, интуиция? Материальная основа для них чудесным образом формируется в мозгу ребенка, но фантазия взрослого человека не ограничивается накопленными в детстве молекулами памяти! Опережая свой век, Циолковский создавал теорию межпланетных полетов! Какие неизведанные траектории выбирала его фантазия в нейронной сети его мозга? Что руководило его разумом? Его наследие понятно ученым. Оно бесценно. А теперь попробуйте отвлечься от бытовых забот и послушайте Шопена. Вы почувствуете его настроение, его душу. Как это? Он оставил лишь черные точки на нотной бумаге. Разве в них кроется душа? Ноты лишь маячки на пути к мыслям Шопена. А где они сами и почему они доступны нам через столетия?

Каждый взрослый человек – личность, великая или не очень. Мне кажется, личность складывается из того, что человек знает, умеет, помнит, что он создал в этой жизни, как общался с окружающими, и, главное, что он оставляет потомкам. Этот компонент не обязан быть заводом или пароходом, а может быть мелодией, идеей, мыслью, т.е. творением его разума, вкладом в нечто нематериальное.

Вернадский говорил о Ноосфере, созданной человечеством. Я так и не понял его идею. Мне она не кажется чем-то отличным от Высшего Разума, Бога, в конце концов. Присуща ли она только нашей планете или она бесконечна, как и сама Вселенная? Как формируется ноосфера? Воспринимает ли она только великие идеи и положительный опыт человечества? Как отсекается все то зло и ненависть, которые временами переполняют нашу грешную землю? Чтобы не мучиться подобными вопросами, религии предлагают простой способ – верить Святым писаниям. Но для меня это слишком просто. Мне надо планировать, ставить эксперименты, а перед религией и теорией о ноосфере я чувствую себя беспомощным и бесполезным. Я как бы натываюсь на великую стену непознаваемого. Нет, как ученый, я не могу не задавать себе бесконечную череду вопросов, мучительно искать на них ответы и испытывать величайшее удовлетворение, когда мне это удается.

И вот, в конце жизненного пути я так и не сделал для себя выбора между двумя альтернативными пониманиями сущности жизни и версиями происхождения Жизни - невероятной случайностью и непознаваемой закономерностью.

Если не ставить себе задачу выбора в столь жесткой форме, то прожить можно гораздо спокойнее, но кто же тогда будет пытаться «разогнать тьму» НЕЗНАНИЯ?

ПЕРСОНАЛИИ

Гуманитарные грани таланта химика-аналитика К юбилею академика Юрия Александровича Золотова



Выдающемуся русскому ученому академику Юрию Александровичу Золотову 4 октября 2022 г исполняется 90 лет. Он родился в селе Высоковское (ныне город Высоковск) Клинского района Московской области, школу заканчивал с золотой медалью уже в селе Рогачево, которое было районным центром в Московской области. Отец Юрия Александровича закончил Тимирязевскую академию и работал сельским агрономом. О будущем академике, детство которого прошло в трудовой сельской семье, можно сказать, что он *self-made man*, т.е. человек, обязанный всем самому себе, добившийся успехов собственными силами. В химию Юрий влюбился не сразу. В Москву он ехал с раздвоенным желанием – поступить либо на исторический, либо на химический факультет МГУ. Поступил на химический, но практика по неорганической химии на первом курсе юному студенту не понравилась, и он чуть не перевелся-таки на исторический факультет. Но на втором курсе аналитическая химия ему понравилась, а на пятом его распределили на кафедру аналитической химии, и руководителем дипломной работы стал выдающийся химик-аналитик академик И.П. Алимарин. После окончания университета Юрий Александрович поступил к нему в аспирантуру в Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского АН СССР, где ему была предложена тема по выделению нептуния из смесей с другими радиоактивными элементами. Нептуния в институте не было, и аспиранту Золотову пришлось выделять его из смесей радиоактивных элементов, в которых он был в небольшом количестве и быстро распадался. Работа над кандидатской диссертацией была завершена в 1959 году и была успешно защищена. Много достижений в исследовательской работе Юрия Александровича связано с изучением жидкостной экстракции. В частности, в голову молодого ученого пришла счастливая мысль исследовать взаимное влияние элементов при экстракции, и она была им реализована. В конце 1965 года Юрий Александрович защитил докторскую диссертацию на тему «О теоретических основах применения экстракции в аналитической химии».

Большой период его жизни связан с Институтом геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, где он начинал свою деятельность аспирантом, а затем работал заведующим лабораторией, заместителем директора по науке. Институт разрабатывал методы анализа ядерных материалов, высококачественных веществ, лунного грунта и образцов на поверхности Венеры и Марса. Для этого было закуплено разнообразное уникальное оборудование, что дало возможность молодому ученому освоить всю палитру химического анализа.



С 1989 по 1999 г. Юрий Александрович - директор авторитетного Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, в котором он также руководил лабораторией аналитической химии платиновых металлов. В 1970 г. он был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1987 г. – академиком. Большой заслугой Юрия Александровича является деятельность в качестве председателя Научного совета РАН по аналитической химии. Не будет преувеличением сказать, что работа совета является особенно плодотворной, способствующей координации научной и практической работы химиков-аналитиков страны. С 1988 г. Юрий Александрович - главный редактор «Журнала аналитической химии». Ему оказана честь работать в редколлегиях многих авторитетных международных журналов – *Analytica Chimica Acta*, *The Analyst*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *Analytical Sciences* и др.

Особое место в его жизни и деятельности занимает Московский государственный университет. В 1978 году он вернулся в *alma mater* на должность профессора кафедры аналитической химии, а в 1989 году был избран её заведующим. Как педагог Ю.А. Золотов подготовил 10 докторов наук и 60 кандидатов наук.

С особенной любовью Юрий Александрович относится к истории и методологии науки. Им были организованы Всесоюзные конференции по истории и методологии аналитической химии в 1990 и 1999 годах, которые инициировали интерес химиков-аналитиков к достижениям науки. На конференции 1990 года Юрий Александрович выступил с докладом, посвященным дефинициям аналитической химии, и предложил включать в определение науки не только исследование состава, но и структуры веществ.

В формате персоналии невозможно перечислить все заслуги перед страной и награды, которые были вручены Юрию Александровичу. Он - лауреат Государственных премий 1972, 1989, 2000 годов, кавалер целого ряда орденов. Об этом можно почитать в интернете. Мы бы хотели сделать акцент на разносторонности его дарования. В несомненном писательском таланте Юрия Александровича можно убедиться, прочитав опубликованные в 1988 г. в журнале «Знамя» в номерах 5 и 6 «Семь американских тетрадей», которые в 1989 г. вышли отдельной книгой в издательстве «Советская Россия». Есть книги, написанные с юмором, такие как «Химики еще шутят», есть доступные и интересные для широкого круга читателей, такие как «Химики в других областях или на других Олимпах». Книга «Химический анализ для всех, всех, всех» читается на одном дыхании, и автор её талантливо иллюстрировал. Подобные книги, несомненно, способствуют привлечению молодёжи в науку. Не удержался Юрий Александрович и от пробы пера в поэзии. Его книга стихов и стихотворных пародий «Невинность приходит с опытом» (2009) наполнена изящными комплиментами прекрасному полу и ироничным восприятием человеческих слабостей, которое присуще зрелым мужчинам. Всего Юрий Александрович написал около 60 книг. Прочитав его книгу «Наука. Время. Люди», убеждаешься не только в отсутствии у автора конформизма, но в значительной степени в его свободомыслии, но без фронды, что встречается в наше время достаточно редко. В этой связи вспоминаются мемуары тамбовского профессора Н.Г. Полянского, который в какой-то мере повторил судьбу биолога Н.В. Тимофеева-Ресовского. Находясь в опале у местных властей, Н.Г. Полянский обратился за помощью к Юрию Александровичу в издании своих научных трудов и получил её.

Секрет успехов Юрия Александровича в необыкновенной любознательности. Он объехал 42 страны и все материки, кроме Антарктиды, многие веси нашей страны, при



этом не забыл и наш город Воронеж, в котором проводил научные конференции, посетил исторические места города и описал их в своих воспоминаниях.

Прожить активно до 90 лет – это уже большое искусство. Для этого требуется не только вести здоровый образ жизни, не только уметь работать, но и отдыхать. Юрий Александрович проводит выходные в загородном доме, куда перевез библиотеку и где можно заниматься с удовольствием на свежем воздухе писательским творчеством. Юрий Александрович становится долгожителем. Для того чтобы в этом статусе продолжать работу, надо очень любить жизнь, и юбиляр её любит. Мы желаем Юрию Александровичу хорошего здоровья и долгих лет на благо российской науки и образования, к радости родных и близких ему людей!

Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Елисеева Т.В.

К 65-летию профессора Рудакова Олега Борисовича



Рудакову Олегу Борисовичу, заместителю главного редактора журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», заведующему кафедрой химии и химической технологии материалов ВГТУ, известному химику-аналитику и материаловеду, 16 октября 2017 г. исполняется 65 лет. Его краткая биография представлена в персоналии [1]. О себе, о своем жизненном пути и становлении как ученого Рудаков Олег Борисович написал в своих публикациях [2-3]. Напомним, что Олег Борисович родился в р. п. Павловск Алтайского края. В 1980 г. окончил с отличием Химический факультет Алтайского государственного университета (г. Барнаул). Ученую степень кандидата химических наук он получил после очной аспирантуры в Институте органической химии им. Н.Д.

Зелинского АН СССР (Москва) в 1986 г., а в 2005 г. Рудаков О.Б. защитил диссертацию «Экспертная система для жидкостной хроматографии: принципы построения и применение в химическом анализе», получив степень доктора химических наук (научный консультант проф. Селеменов В.Ф.). В 2006 г. он получил звание профессор по кафедре химии. Тематика научных трудов Рудакова О.Б. – контроль и диагностика качества и безопасности пищевых продуктов, технических и строительных материалов, исследование структуры материалов и их физико-химических свойств, разработка методик анализа и прогнозирования свойств материалов, совершенствование способов определения состава химической, бытовой и пищевой продукции, экотоксикантов методами жидкостной и газовой хроматографии, спектрофотометрии и цифровой цветометрии. Значительная часть его исследований посвящена изучению физико-химических свойств индивидуальных и смешанных растворителей, оптимизации составов экстрагентов и элюентов, применяемых в экстракционно-хроматографических методах химического анализа органических соединений. Кроме этого, Рудаков О.Б. посвятил часть своих разработок проблемам пожаровзрывобезопасности. Рудаков О.Б. отличается высокой публикационной активностью, в списке его трудов более 1000 публикаций, более 30 патентов РФ. Он называет своей миссией просветительскую деятельность, считая себя «научным журналистом», вместе с тем у него около 50 статей проиндексированы в международных библиографических базах, в списке его трудов 50 монографий и учебных пособий. Только за последние 5 лет опубликовано 175 публикаций с его соавторством. Рудаков О.Б. активно участвовал в подготовке фундаментального многотомного издания - Большой Российской Энциклопедии, в которую он написал 200 статей по химической тематике. В настоящее время он является не только зам. главного редактора научного журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», но и главным редактором журнала «Химия, физика и механика материалов», членом редакционного совета журналов «Строительные материалы», «Проблемы управления рисками в техносфере». Под его научным руководством успешно выполнено 8 кандидатских работ, он осуществлял научное консультирование 3 докторантов, успешно защитивших свои докторские диссертации. Таким



образом, Рудаков О.Б. создал свою научную школу по экстракционно-хроматографическим методам. Деятельность этой школы описана в книге [4], посвященной 150-летию со дня рождения великого ученого, изобретателя хроматографии Цвета М.С.

За значительные заслуги в сфере образования и многолетний добросовестный труд Минобрнауки России присвоило в 2017 г. Рудакову О.Б. почетное звание «Почетный работник сферы образования Российской Федерации».

Члены редколлегии, сослуживцы и друзья поздравляют Олега Борисовича с Юбилеем, желают здоровья и творческих успехов!

Список литературы

1. Селеменев В. Ф., Калач А. В., Перцев В. Т. Рудаков Олег Борисович (К 60-летию) // Химия, физика и механика материалов. 2017. № 2(15). С. 121-124.
2. Рудаков О.Б. «Химическая добавка» в строительное материаловедение. В кн. «90 лет строительного образования в Воронежской области. ВИСИ-ВГАСА-ВГАСУ-ВГТУ. Воронеж: Новый взгляд. 2020. С. 262-265.
3. Рудаков О. Б. День химика. Роль учителя в профессиональном становлении // Химия, физика и механика материалов. 2021. № 2(29). С. 98-114.
4. Наследие М.С. Цвета в трудах воронежских химиков: Монография. В 2-х томах / Под ред. В.Ф. Селеменева, О.Б. Рудакова. Воронеж: Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2021. 330 с.

Селеменев В.Ф., Семёнов В.Н., Хамизов Р.Х., Долгоносков А.М., Калач А.В.

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 15.11.2022. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 23.11.2022

Усл. печ. л. 24,65. Тираж 250 экз. Заказ 201

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»

394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5

Тел.: +7 (473) 229-32-87

<http://www.n-kniga.ru> E-mail: nautyp@yandex.ru

6+