

# СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал  
Выходит 6 раз в год

Том 22, № 5, 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)

С.И. Карпов, д-р хим.наук, доц. (Воронеж)

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. Несгеренко 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. (НТИЦ «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

# SORBTSIONNYE I KHROMATOGRAFICHESKIE PROTSESSY (SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES)

Scientific journal  
Published 6 times per year

**Volume 22, No 5, 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](mailto:journal@chem.vsu.ru)  
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

## EDITOR-IN-CHIEF:

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

## DEPURY-EDITORS-IN-CHIEF:

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

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

## EDITORIAL BOARD:

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

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

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

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)

S.I. Karpov, Dr. Sc., Assoc. Prof. (Voronezh)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ya.I. Yashin, Dr.Sc., Prof. (STC «Chromatografiya», 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 Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy  
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, № 5



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- |   |         |  |
|---|---------|--|
| <p><b>Титова Т.С., Комогорова А.Р., Колганова Т.С., Юрова П.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В.</b><br/>Композиционные мембраны МФ-4СК/полианилин для потенциометрического определения тетракаина в водных растворах</p>   | 568-579 | <p><b>Titova T.S., Komogorova A.R., Kolganova T.S., Yurova P.A., Parshina A.V., Bobreshova O.V.</b><br/>Composite membranes MF-4SC/polyaniline for potentiometric determination of tetracaine in aqueous solutions</p>   |
| <p><b>Рудаков О.Б., Шелехова Н.В., Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Полянский К.К.</b><br/>Экспрессное определение кротонового альдегида в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии</p>  | 580-590 | <p><b>Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov Ya.O., Selemenev V.F., Polyansky K.K.</b><br/>Express determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages by gas chromatography-mass spectrometry</p>  |
| <p><b>Gorshkov N.I., Kirillov A.S., Malakhova I.I., Krasikov V.D.</b><br/>Isolation of protein-polysaccharide conjugates from <i>Solanum tuberosum</i> L. rootlets by extended reversed-phase flash chromatography</p>  | 591-597 | <p><b>Gorshkov N.I., Kirillov A.S., Malakhova I.I., Krasikov V.D.</b><br/>Isolation of protein-polysaccharide conjugates from <i>Solanum tuberosum</i> L. rootlets by extended reversed-phase flash chromatography</p>   |
| <p><b>Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A., Dolgonosov A.M.</b><br/>Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography</p>   | 598-611 | <p><b>Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A., Dolgonosov A.M.</b><br/>Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography</p>  |
| <p><b>Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х.</b><br/>Моделирование динамики разделения компонентов экстракционной фосфорной кислоты при ее сорбционной очистке модифицированным методом удерживания кислоты</p>   | 612-621 | <p><b>Kaznacheev M.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh.</b><br/>Modelling the dynamics of separation of the components of extractive phosphoric acid during its sorption purification using a modified acid retardation method</p>                                |
| <p><b>Шапошник В.А.</b><br/>Энергии активации ионообменных процессов</p>  | 622-629 | <p><b>Shaposhnik V.A.</b><br/>Activation energies of ion exchange processes</p>  |
| <p><b>Никашина В.А., Серова И.Б., Кузьмина Т.Г., Огнев В.Е.</b><br/>Исследование сорбции ионов Sr и Ni из природной воды на ферритизированном цеолит-содержащем туфе Холинского месторождения</p>   | 630-637 | <p><b>Nikashina V.A., Serova I.B., Kuzmina T.G., Ognev V.E.</b><br/>Studying the sorption of Sr and Ni ions from natural water on a ferritized zeolite-containing tuff of the Kholinskoe deposit.</p>  |
| <p><b>Сарвин Н.А., Пузанков Р.В., Нестеренко П.Н., Староверов С.М.</b><br/>Энантиоселективность жидкостно-хроматографического разделения профенов на хиральных сорбентах с иммобилизованными производными эремомицина и оритаванцином</p>                                     | 638-649 | <p><b>Sarvin N.A., Puzankov R.V., Nesterenko P.N., Staroverov S.M.</b><br/>Enantioselectivity of liquid chromatographic separation of profens on chiral sorbents with immobilized eremomycin derivatives and oritavancin</p>                                   |
| <p><b>Бабкин А.В., Захарченко Е.А., Нескоромная Е.А., Рыженкова М.А.</b><br/>Композиционные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа, для сорбции тяжёлых и редкоземельных металлов из растворов сложного состава</p> | 650-658 | <p><b>Babkin A.V., Zakharchenko E.A., Neskornomnaya E.A., Ryzhenkova M.A.</b><br/>Composite aerogels based on reduced graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles for the sorption of heavy and rare earth metals from multicomponent solutions</p> |

<b>Кац Э.М.</b> Органоцеолиты – сорбенты для очистки растворов от микрокомпонентов катионов и анионов	659-672	<b>Katz E.M.</b> Organozeolites are sorbents for purification of solutions from cationic and anionic microcomponents.
<b>Подолина Е.А., Мухин В.М., Ханина М.А., Лежнина М.Г., Кузнецова Ю.А.</b> Сорбционно-спектрометрическое определение фенольных антиоксидантов в водах	673-683	<b>Podolina E.A., Mukhin V.M., Khanina M.A., Lezhnina M.G., Kuznetsova Yu.A.</b> Sorption -spectrometric determination of phenolic antioxidants in water
<b>Крачак А.Н., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х., Долгоносов А.А.</b> Переработка отработанного сульфатного травильного раствора методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите	684-693	<b>Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Khamizov R.Kh., Dolgonosov A.A.</b> Processing waste sulphate pickle liquor by acid retardation on a strong basic anion exchanger
<b>Никитина Д.А., Кушакова А.С., Зенкевич И.Г.</b> Особенности выбора операций подготовки проб плазмы крови для хроматографического анализа лекарственных препаратов	694-710	<b>Nikitina D.A., Kushakova A.S., Zenkevich I.G.</b> Features of the selection of operations of preparation of blood plasma samples for the chromatographic analysis of drugs
<b>Вострикова Т.В., Потопов А.Ю., Столповская Н.В., Кошелева Е.А., Кружилин А.А., Шестаков А.С., Шихалиев Х.С.</b> Синтез, хроматографическая очистка и использование соединений ряда 2-Р-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот в качестве стимуляторов роста томата обыкновенного	711-724	<b>Vostrikova T.V., Potapov A.Yu., Stolpovskaya N.V., Kosheleva E.A., Kruzhilin A.A., Shestakov A.S., Shikhaliyev Kh.S.</b> Synthesis, chromatographic purification, and the use of compounds of the 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids series as growth stimulators of the tomato
<b>Майоров Д.В., Веляев Ю.О.</b> Структурно-поверхностные и сорбционные свойства диоксида кремния, получаемого из нефелинсодержащего сырья	725-736	<b>Maiorov D.V., Velyaev Yu.O.</b> Structural-surface and sorption properties of silicon dioxide obtained from nepheline-containing raw materials
<b>Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Кузнецова К.Я., Неудачина Л.К., Пестов А.В.</b> Сорбционное извлечение ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированного полиаллиламина в динамических условиях	737-747	<b>Petrova Yu.S., Alifkhanova L.M.k., Kuznetsova K.I., Neudachina L.K., Pestov A.V.</b> Sorption extraction of metal ions by materials based on sulfoethylated poly(allylamine) under dynamic conditions
<b>Струсовская Н.Л., Матушкина Н.Н.</b> Особенности сорбции и массопереноса гидрофильных веществ через гидрофобный изотактический полипропилен	748-759	<b>Strusovskaya N.L., Matushkina N.N.</b> Features of sorption and the mass transfer of hydrophilic substances through hydrophobic isotactic polypropylene
<b>Холявка М. Г., Богомолов Д. Ю., Албет М. А., Артюхов В.Г.</b> Изучение <i>in silico</i> особенностей и механизмов адсорбции целлюлазы из <i>Aspergillus niger</i> на синтетических полимерах	760-773	<b>Holyavka M.G., Bogomolov D.Yu., Albet M.A., Artyukhov V.G.</b> The study of <i>in silico</i> features and mechanisms of cellulose adsorption from <i>Aspergillus niger</i> on synthetic polymers.
<b>Агафонов В.А., Негробов В.В.</b> Цвет Михаил Семенович – первый заведующий ботанической кафедрой Воронежского государственного университета	774-779	<b>Agafonov V.A., Negrobov V.V.</b> Mikhail Tsvet – the first head of the botanical department of Voronezh State University
<b>ИНФОРМАЦИЯ</b>		
<b>Коломиец Л.Н., Рыбакова Е.В.</b> Научный отчет о проведении Девятого Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета	780-787	<b>Kolomiets L.N., Rybakova E.V.</b> Scientific report on the Ninth All-Russian Symposium and School-Conference for Young Scientists "Kinetics and Dynamics of Sorption Processes" dedicated to the 150th anniversary of the birth M.S. Tswett
<b>Памяти профессора В.А. Даванкова</b>	788-789	<b>In memory of Professor V.A. Davankov</b>





## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.554.6: 544.725.2: 544.6.018.47-036.5: 547.321: 547.551: 615.216.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10648

### **Композиционные мембраны МФ-4СК/полианилин для потенциометрического определения тетракаина в водных растворах**

**Татьяна Сергеевна Титова<sup>1</sup>, Алла Романовна Комогорова<sup>2</sup>,  
Татьяна Сергеевна Колганова<sup>2</sup>, Полина Анатольевна Юрова<sup>1</sup>,  
Анна Валерьевна Паршина<sup>2</sup>✉, Ольга Владимировна Бобрешова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, parshina\_ann@mail.ru✉

**Аннотация.** Высокая эффективность местного анестетика тетракаина гидрохлорида обуславливает актуальность разработки способов его определения в различных средах. В данной работе для организации потенциометрических сенсоров для определения катионов тетракаина предложено использовать перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, в порах которых присутствует полианилин (PANI). Исследовано влияние концентрации используемых для окислительной полимеризации прекурсоров, последовательности обработки мембран растворами прекурсоров и методов синтеза мембран на характеристики сенсоров в водных растворах тетракаина. Установлено, что высокая чувствительность сенсоров к катионам тетракаина (49.7-74.4 мВ/рС) наблюдается при использовании мембран МФ-4СК/PANI, полученных методом *in situ*. По сравнению с немодифицированными мембранами и композиционными мембранами, полученными методом отливки, данные образцы характеризуются ростом селективности к катионам, способствуя увеличению чувствительности к ним сенсоров. Модификация мембран обработкой раствором окислителя после перевода их в форму катионов фениламмония приводит к частичной блокировке сульфогрупп в приповерхностном слое мембраны, что обеспечивает более низкую чувствительность сенсоров к катионам аналита по сравнению с образцами, при получении которых использовали противоположную последовательность обработки растворами прекурсоров. Относительная погрешность определения катионов тетракаина в водных растворах при различных рН с помощью разработанного сенсора на основе композиционной мембраны составила 0.11-6% (при относительном стандартном отклонении 5-17%), предел обнаружения составил  $1.1 \cdot 10^{-5}$  М. Повторная оценка градуировочных характеристик разработанного сенсора не показала статистически значимых различий спустя год его использования при соблюдении рекомендованных условий эксплуатации и хранения. Разработанный сенсор может быть рекомендован для анализа фармацевтических препаратов, содержащих в качестве действующего вещества тетракаина гидрохлорид, а также может быть использован в составе мультисенсорных систем для анализа препаратов, содержащих комбинации тетракаина гидрохлорида с другими действующими веществами.

**Ключевые слова:** потенциометрический сенсор, потенциал Доннана, перекрестная чувствительность, перфторированная сульфокатионообменная мембрана, полианилин, композиционные мембраны, тетракаин.

**Благодарности:** исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-60045.

**Для цитирования:** Титова Т.С., Комогорова А.Р., Колганова Т.С., Юрова П.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В. Композиционные мембраны МФ-4СК/полианилин для потенциометрического определения тетракаина в водных растворах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 568-579. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10648>



Original article

## Composite membranes MF-4SC/polyaniline for potentiometric determination of tetracaine in aqueous solutions

Tatyana S. Titova<sup>1</sup>, Alla R. Komogorova<sup>2</sup>, Tatyana S. Kolganova<sup>2</sup>,  
Polina A. Yurova<sup>1</sup>, Anna V. Parshina<sup>2</sup>✉, Olga V. Bobreshova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, parshina\_ann@mail.ru ✉

**Abstract.** The high efficiency of the local anesthetic tetracaine hydrochloride determines the relevance of the development of methods for its determination in various environments. In this paper, for the organization of potentiometric sensors for the determination of tetracaine cations, it is proposed to use perfluorosulfonic acid membranes MF-4SC, in the pores of which polyaniline (PANI) is present. The effect of the concentration of precursors used for oxidative polymerization, the order of membrane treatment with precursor solutions and methods of membrane synthesis on the characteristics of sensors in aqueous tetracaine solutions has been studied. It has been established that high sensitivity of sensors to tetracaine cations (49.7-74.4 mV/pc) is observed when using MF-4SC/PANI membranes prepared by in situ method. Compared with unmodified membranes and composite membranes fabricated by casting procedure, these membranes are characterized by an increase in selectivity to cations, contributing to an increase in the sensitivity of sensors to them. Modification of membranes by treatment with an oxidant solution after converting them into the form of phenylammonium cations leads to partial blocking of sulfonic acid groups in the surface layer of the membrane, which provides a lower sensitivity of sensors to analyte cations compared to membranes prepared using the order sequence of treatment with precursor solutions. The relative error of the determination of tetracaine cations in aqueous solutions at different pH using the developed sensor based on a composite membrane was 0.11-6% (with a relative standard deviation of 5-17%), the detection limit was  $1.1 \cdot 10^{-5}$  M. The re-estimation of the calibration characteristics of the developed sensor did not show statistically significant differences after a year of its use, in appropriate operating and storage conditions. The developed sensor can be recommended for the analysis of pharmaceuticals containing tetracaine hydrochloride as an active substance, and can also be used a part of multisensory systems for the analysis of preparations containing combinations of tetracaine hydrochloride with other active substances.

**Keywords:** potentiometric sensor, Donnan potential, cross-sensitivity, perfluorosulfonic acid membranes, polyaniline, composite membranes, tetracaine.

**Acknowledgments:** the reported study was funded by RFBR, project number 19-38-60045.

**For citation:** Titova T.S., Komogorova A.R., Kolganova T.S., Yurova P.A., Parshina A.V., Bobreshova O.V. Composite membranes MF-4SC/polyaniline for potentiometric determination of tetracaine in aqueous solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 568-579. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10648>

### Введение

Высокая эффективность местного анестетика тетракаина гидрохлорида обуславливает актуальность разработки способов его определения в биологических жидкостях и тканях [1-6], а также в фармацевтических средах [6-9]. В научной литературе описаны методики определения тетракаина в моче, сыворотке крови, образцах кожи с использованием ВЭЖХ с УФ-детектированием [1, 2], жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией [3], обращенно-фазовой ВЭЖХ [7], капиллярного

электрофореза с электрохемилюминесцентным детектированием [4], оптических методов [5, 6]. Фармакопейным методом определения тетракаина гидрохлорида является нитритометрия, которая не обеспечивает его надежного определения в присутствии родственных аналитов. Для безреагентного внелабораторного анализа фармацевтических препаратов, характеризующихся более простым составом по сравнению с физиологическими средами и относительно высоким содержанием действующих веществ, перспективна разработка электрохимических сенсоров [8, 9]. В работе [8] описан



амперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода и карбоксилированных многостенных углеродных нанотрубок для определения тетракаина в таблетках. Потенциометрические сенсоры с внутренним раствором сравнения на основе ПВХ-мембран с ионными ассоциатами катионов местного анестетика с фосфорно-вольфрамовой, фосфорно-молибденовой кислотами и тетрафенилборатом натрия для анализа растворов для инъекций и глазных капель на основе тетракаина гидрохлорида описаны в работе [9].

В данной работе исследована возможность использования перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином (PANI), для потенциометрического определения тетракаина в водных растворах с помощью перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (ПД – потенциал Доннана). Перфторсульфополимеры выбраны в качестве сенсорного материала благодаря наличию упорядоченной системы гидрофильных пор и каналов, соизмеримых с размерами органических аналитов, на которую можно воздействовать модификацией [10]. Введение в мембраны различных допантов позволяет варьировать число и природу сорбционных центров для аналитов, а также проницаемость для них мембраны вследствие совокупного действия электростатических, осмотических и упругих сил в порах. Важное значение для рутинного анализа имеет высокая химическая стойкость и механическая прочность мембран на основе перфторсульфополимеров в водно-органических средах [10, 11].

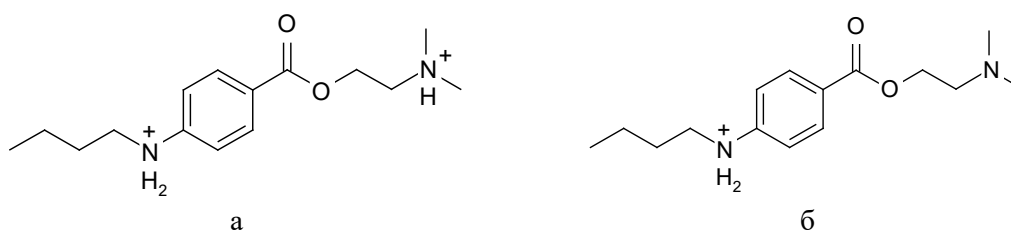
Перспективы использования PANI в электрохимических сенсорах обусловлены его высокой проводимостью, обратимым окислительно-восстановительным поведением, простотой синтеза, механической и термической стабильностью, хорошей биосовместимостью [12, 13]. Известно, что введение PANI в перфтормембраны оказывает существенное

влияние на ионный перенос через них [12, 14]. Композиционные материалы на основе перфторсульфополимера Nafion и PANI, а также цеолитов [15], восстановленного оксида графена [16], углеродных наноматериалов [17, 18], благородных металлов и оксидов металлов [19, 20] использованы в электрохимических сенсорах и биосенсорах для определения допамина [15, 16], креатинина [21] в физиологических и фармацевтических средах, катионов тяжелых металлов в почвах [17], а также в газовых сенсорах для определения водорода, спиртов, ацетона, паров воды и др. [18-20]. Использование мембран МФ-4СК, модифицированных PANI, в ПД-сенсорах позволило выполнить определение анионов сахараина совместно с катионами натрия в водных растворах с высокой точностью [22]. Появление в перфтормембране дополнительных сорбционных центров в виде аминогрупп и фрагментов с  $\pi$ -сопряжением при введении относительно небольших количеств PANI способствовало росту чувствительности ПД-сенсоров к анионам органического аналита, содержащего в структуре бензольное кольцо [22]. Эффект был наиболее выражен при повышении диффузионной проницаемости исследуемых образцов композиционных мембран, косвенно характеризующей размеры внутрипорового пространства, влияющих на возможность нахождения в порах объемных органических ионов и доступность функциональных групп мембраны для взаимодействия [22].

Целью работы явилась разработка ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК, модифицированных PANI, для определения катионов тетракаина в водных растворах в широком диапазоне рН.

### **Экспериментальная часть**

**Объекты исследования.** Объектами исследования были водные растворы тетракаина гидрохлорида (ТА) в диапазоне концентраций от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до  $1.0 \cdot 10^{-3}$  М.



Строение ионов  $TA^{2+}$  (а),  $TA^+$  (б)  
The structure of  $TA^{2+}$  (a),  $TA^+$  (b) ions

Для приготовления растворов использовали сухое вещество тетракаина гидрохлорид ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, Миссури, США), 0.1 М раствор HCl (стандарт-титр, ООО «Экохим», Санкт-Петербург, РФ) и бидистиллированную воду (сопротивление 18.2 МОм, pH  $5.41 \pm 0.05$ ). В исследуемом диапазоне pH растворов (от  $3.030 \pm 0.005$  до  $5.63 \pm 0.03$ ) тетракаин находился в форме двух- и однозарядных катионов  $TA^{2+}$ ,  $TA^+$  ( $pK(=NH_2^+) = 3.41$ ;  $pK(=NH^+) = 8.24$  [23]). Далее ионные формы аналита, находящиеся в равновесии обозначали  $TA^+/TA^{2+}$ .

Мембраны для организации ПД-сенсоров были предоставлены Лабораторией ионки функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. лабораторией – д.х.н., проф., академик РАН Ярославцев А.Б.). Композиционные мембраны МФ-4СК/PANI были получены окислительной полимеризацией, мономером являлся катион фениламмония ( $Ph-NH_3^+$ ), окислителем – анионы  $S_2O_8^{2-}$ . Соотношение концентраций растворов гидрохлорида анилина и персульфата аммония составляло 1:1.25. Для получения мембран с заданными концентрациями PANI (0.5 и 1.0 мас.%) к раствору перфторсульфополимера марки МФ-4СК в  $Li^+$ -форме в изопропиловом спирте (10 мас. %, эквивалентная масса  $EM = 1100$ , ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, РФ) добавляли раствор мономера и окислителя в смеси вода/изопропанол (1:2 об.) и формировали образцы методом отливки. Коммерческие экструзионные мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, РФ) были модифицированы методом *in situ*,

варьируя концентрацию мономера и порядок обработки мембраны растворами мономера и окислителя. В первом случае мембраны сначала обрабатывали раствором мономера (10 мин), затем раствором окислителя (10 ч), во втором случае – последовательно раствором окислителя (10 ч), мономера (10 мин) и снова окислителя (10 ч). Образцы, полученные по первой методике, обозначены в тексте N1, а по второй методике – N2. В названии образцов также указана концентрация мономера (0.005, 0.01 М). Полученные композиционные мембраны представляли собой пленки длиной 6 см, объемно модифицированные PANI до половины своей длины. Толщина мембран в набухшем состоянии составляла  $0.0124 \pm 0.0003$  и  $0.0193 \pm 0.0003$  см для образцов, полученных методом отливки и *in situ*, соответственно. Образцами сравнения были полученная отливкой и коммерческая экструзионная немодифицированные мембраны МФ-4СК. Методика получения мембран, а также результаты исследование их структуры, равновесных и транспортных свойств подробно описаны в работе [24].

В ПД-сенсорах использовали мембраны в  $K^+$ -форме. Для этого их выдерживали в 2 М растворе KCl (72 ч), затем промывали деионизированной водой (удаление необменно сорбируемого электролита контролировали кондуктометрически). Образцы после длительного использования (до 3 месяцев) обрабатывали таким же образом. Между сериями повторных (~100) измерений мембраны сначала выдерживали в 0.1 М растворе хлорида калия (30 мин) при постоянном

перемешивании, затем помещали на хранение в деионизированную воду.

**Методы исследования.** Организация ячейки для оценки откликов ПД-сенсоров подробно описана в работе [26]. Для одновременной оценки ПД на границе мембран разного состава с одним исследуемым раствором их концом модифицированной части погружали на 2-3 мм в общую секцию с исследуемым раствором, а концом немодифицированной части – в отдельные секции ячейки с раствором сравнения (1 М КСl). Отсутствие допанта в части пленки, контактирующей с раствором сравнения, было необходимо для устранения возможной систематической ошибки, обусловленной влиянием состава мембраны на ПД на данной межфазной границе. С помощью аналогового преобразователя многоканального потенциометра последовательно измеряли разность потенциалов между хлоридсеребряным электродом (подключен к входу для электрода сравнения), погруженным в исследуемый раствор, и каждым хлоридсеребряным электродом (подключены к измерительным входам), погруженным в раствор сравнения. Таким образом измеряли напряжение нескольких цепей вида (1). Одновременно с этим измеряли рН исследуемого раствора. В работе использовали хлоридсеребряные электроды ЭСр-10103 и стеклянный электрод и ЭС-10301/4 (ООО «Эконикс-эксперт»).



Градуировку выполняли методом многомерного регрессионного анализа с учетом влияния на отклик ПД-сенсоров концентрации ионов тетракаина и гидроксония в растворах:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \text{pTA} + b_2 \text{pH} \quad (2)$$

где  $\Delta\varphi_D$  – величина отклика ПД-сенсора, мВ;  $\text{pTA}$  – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов  $\text{TA}^+/\text{TA}^{2+}$ ;  $b_0$  – свободный член градуиро-

вочного уравнения, мВ;  $b_i$  – коэффициенты чувствительности ПД-сенсора к соответствующим ионам, мВ/рс.

Для доказательства стабильности градуировочных характеристик ПД-сенсоров устанавливали их повторно после года использования. Значения коэффициентов градуировочных уравнений и их дисперсий сравнивали с помощью  $t$ -критерия Стьюдента и  $F$ -критерия, соответственно.

Оценку стабильности откликов ПД-сенсоров в растворах тетракаина выполняли на основе результатов хронопотенциометрических измерений в течение 40 мин. Для определения времени отклика ( $t_{\text{resp}}$ , мин) сравнивали разброс его значений в течение времени измерения с разбросом значений при дублировании эксперимента. Дисперсию воспроизводимости ( $s^2_{\text{восп}}$ , мВ<sup>2</sup>) отклика ПД-сенсора находили как среднее значение дисперсии отклика для матрицы градуировочных растворов.

Предел обнаружения аналита ( $c_{\text{min}}$ , М) оценивали по правилу «три сигма» как минимальную концентрацию, при которой среднее значение отклика ПД-сенсора в растворе превышало среднее значение отклика в фоне (деионизированной воде) не менее чем на утроенное стандартное отклонение.

Относительную погрешность определения аналита ( $\delta$ , %) находили, сравнивая установленные значения концентрации с заданными. Воспроизводимость определения аналита характеризовали относительным стандартным отклонением ( $s_r$ , %).

### Обсуждение результатов

Структура мембраны МФ-4СК сформирована перфторированной матрицей и системой гидрофильных пор (~5 нм) и каналов (~1.0 нм), на стенках которых закреплены сульфогруппы. Упорядоченность структуры мембран данного типа обусловлена способностью полимера к самоорганизации вследствие функционализации гидрофобных макромолекул



[10]. При получении композиционных мембран МФ-4СК/PANI методом отливки полимеризация допанта осуществляется в растворе перфторполимера. Аминогруппы PANI связываются с сульфогруппами перфторполимера и процесс самоорганизации приводит к расположению допанта в гидрофильных кластерах мембраны. Это приводит к снижению ионообменной емкости (ИОЕ) мембраны от 0.74 до 0.58 ммоль/г [24]. При модификации мембраны МФ-4СК методом *in situ* синтез PANI реализуется в ее порах, в которые поступают ионы мономера ( $\text{Ph-NH}_3^+$ ) и окислителя ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) [24]. При этом порядок обработки мембраны растворами окислителя и мономера влияет на распределение допанта в объеме получаемой композиционной мембраны [24]. В результате ионного обмена катионы  $\text{Ph-NH}_3^+$  равномерно насыщают мембрану в количестве близком к ее ИОЕ. При обработке мембраны в  $\text{Ph-NH}_3^+$ -форме раствором окислителя (образцы серии N1) полимеризация допанта начинается в приповерхностном слое мембраны по мере поступления в нее неомносорбируемых анионов  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [24]. При этом накопление PANI препятствует дальнейшей диффузии анионов. Концентрация анионов  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  в мембранах, приведенных в равновесие с раствором окислителя (образцы серии N2), невелика. Поэтому полимеризация допанта происходит только при образовании достаточного количества окисленных молекул анилина и радикалов, что приводит к более равномерному распределению PANI в объеме мембраны. Вследствие этого ИОЕ мембран серии N2 оказывается ниже (0.58, 0.60 ммоль/г), чем N1 (0.63, 0.71 ммоль/г). Эффективность модификации мембраны МФ-4СК полимером PANI подтверждена методами спектрофотометрии в УФ-видимой области, ИК-Фурье-спектрометрии и сканирующей электронной микроскопии в работе [24].

Способ получения мембран и присутствие в их порах PANI оказывает существенное влияние на чувствительность ПД-сенсоров к катионам  $\text{TA}^+/\text{TA}^{2+}$  и гидроксония в водных растворах. Мембраны МФ-4СК/PANI, полученные методом отливки, обеспечивают соизмеримые или несколько более низкие значения чувствительности ПД-сенсоров к катионам  $\text{TA}^+/\text{TA}^{2+}$  (34.3-38.7 мВ/рТА), по сравнению с немодифицированными мембранами (рис. 1). Данные образцы характеризуются облегченным транспортом, как катионов, так и анионов (рис. 1), а также относительно высоким влагосодержанием (16.6-19.1 мас.%) по причине более развитой системы пор и каналов композиционных мембран, синтезированных методом отливки [24]. Поэтому, несмотря на некоторое снижение количества катионообменных центров в мембране, их доступность для объемных органических катионов, по-видимому, сохраняется. В то же время при достаточном объеме внутри пор не исключена возможность взаимодействия с сульфогруппами мембраны одновременно вторичной и третичной аминогрупп тетракаина. Протонирование третичной аминогруппы аналита с образованием двухзарядного катиона становится возможным, т.к. значение рН во внутрипоровом растворе на ~2 единицы ниже, чем во внешнем растворе [27].

Существенно более высокая чувствительность ПД-сенсоров к катионам  $\text{TA}^+/\text{TA}^{2+}$  (49.7-74.4 мВ/рТА) наблюдается при использовании мембран МФ-4СК/PANI, полученных методом *in situ*. Данные образцы характеризуются одновременным снижением диффузионной проницаемости и ионной проводимости (рис. 1). При этом более резкое снижение скорости переноса анионов (на 3 порядка) обуславливает рост селективности мембран по отношению к катионам, способствуя росту чувствительности к ним ПД-сенсоров. В

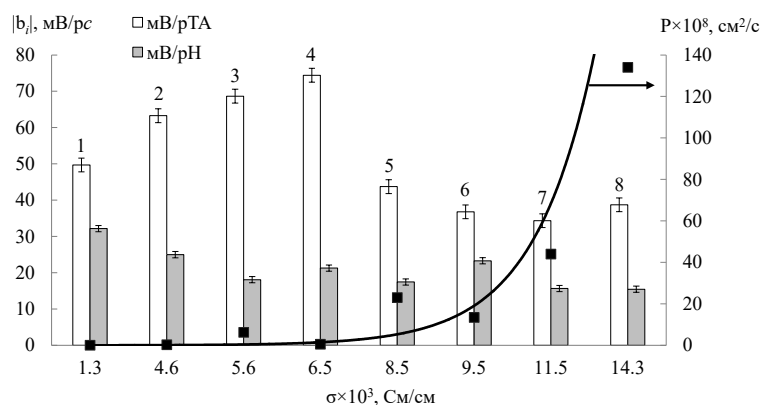


Рис. 1. Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $TA^{2+}/TA^+$  и гидроксония в водных растворах в зависимости от ионной проводимости ( $\sigma$ , См/см, при 30°C в деионизованной воде [24]) и диффузионной проницаемости ( $P$  0.1KCl/H<sub>2</sub>O, см<sup>2</sup>/с [24]) мембран: 1 – МФ-4СК/PANI, 0.010 М, *in situ*, N1; 2 – МФ-4СК/PANI, 0.005 М, *in situ*, N1; 3 – МФ-4СК/PANI, 0.005 М, *in situ*, N2; 4 – МФ-4СК/PANI, 0.010 М, *in situ*, N2; 5 – МФ-4СК, отливка; 6 – МФ-4СК, экструзия; 7 – МФ-4СК/PANI, 0.5 мас. %, отливка; 8 – МФ-4СК/PANI, 1.0 мас. %, отливка

Fig. 1. The sensitivity coefficients of DP-sensors to  $TA^{2+}/TA^+$  and hydroxonium ions in aqueous solutions depending on ionic conductivity ( $\sigma$ , Sm/cm, at 30°C in deionized water [24]) and diffusion permeability ( $P$  0.1KCl/H<sub>2</sub>O, cm<sup>2</sup>/s [24]) of the membranes.

то же время снижение размеров внутрипорового пространства мембран, модифицированных методом *in situ*, делает более вероятным взаимодействие с сульфогруппами мембраны только одной из аминогрупп как для одно-, так и для двухзарядных катионов тетракаина. Модификация мембран обработкой раствором окислителя после перевода их в форму катионов мономера (образцы серии N1) обеспечивают более низкую чувствительность ПД-сенсоров к катионам  $TA^+/TA^{2+}$  из-за частичной блокировки сульфогрупп в приповерхностном слое мембраны. При этом чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония для данных образцов возрастает (25.0-32.2 мВ/рН), т.к. сульфогруппы в объеме мембраны оказываются для них более доступными, чем для объемных органических катионов. Стерический фактор также проявляется в том, что увеличение концентрации раствора мономера, используемого при получении мембран серии N1, приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к катионам  $TA^+$ .

Описанные выше причины приводят к преимущественно более высокой стабильности и воспроизводимости отклика ПД-сенсоров в растворах тетракаина при использовании мембран МФ-4СК/PANI, полученных методом *in situ*, по сравнению с немодифицированными и полученными методом отливки композиционными мембранами. Зависимости отклика ПД-сенсоров от времени имели сходный вид для всех исследуемых образцов мембран. В качестве примера на рис. 2 представлено изменение откликов ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК/PANI (0.5 мас. %, отливка), МФ-4СК/PANI (0.005 М, *in situ*, N1) и МФ-4СК (экструзия) в течение 40 мин контакта с раствором  $1.0 \cdot 10^{-3}$  М ТА (рН  $5.57 \pm 0.04$ ). Время установления отклика ПД-сенсоров не зависело от состава мембраны и было менее 1 мин. Дрейф отклика ПД-сенсоров на основе экструзионной мембраны и модифицированных образцов на ее основе был незначим, а для полученных отливкой мембран составлял 19-25 мВ/ч. Дисперсия воспроизводимости отклика ПД-сенсоров на основе полученных отливкой



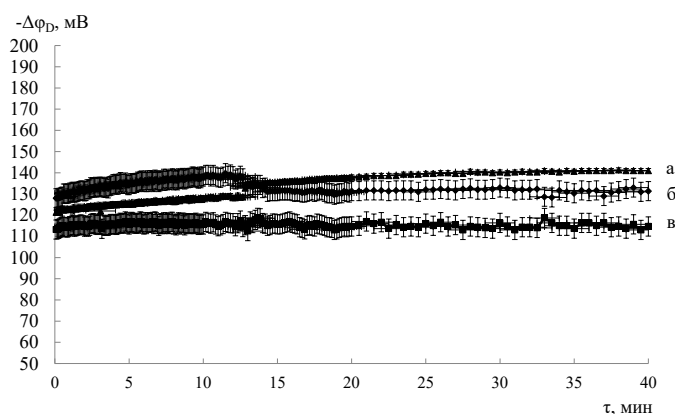


Рис. 2. Зависимость отклика ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК/PANI, 0.5 мас. %, отливка (а), МФ-4СК/PANI, 0.005 М, *in situ*, N1 (б) и МФ-4СК, экструзия (в) в растворе  $1.0 \cdot 10^{-3}$  М ТА (рН  $5.57 \pm 0.04$ ) от времени

Fig. 2. The dependence of the response of DP-sensors based on MF-4SC/PANI, 0.5 wt. %, casting (a), MF-4SC/PANI, 0.005 M, *in situ*, N1 (b) and MF-4SC, extrusion (c) membranes in a solution of  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M TA (pH  $5.57 \pm 0.04$ ) on time

мембран достигала  $1.7\text{-}63 \text{ мВ}^2$ , а для экструзионной мембраны и модифицированных на ее основе образцов не превышала  $46 \text{ мВ}^2$ .

Для определения ионов  $\text{TA}^{2+}/\text{TA}^+$  в водных растворах был выбран образец МФ-4СК/PANI (0.010 М, *in situ*, N2), обеспечивающий наибольшую чувствительность ПД-сенсоров к аналиту, достаточно низкую чувствительность к мешающим ионам гидроксония, и высокую стабильность отклика ПД-сенсоров в исследуемых растворах. Для сравнения были установлены характеристики определения ионов  $\text{TA}^{2+}/\text{TA}^+$  с помощью ПД-сенсора на основе немодифицированных мембран (табл. 1). Относительная погрешность определения ионов  $\text{TA}^{2+}/\text{TA}^+$  в растворах при различных рН с помощью композиционной мембраны составила 0.11-6% (при относительном стандартном отклонении 5-17%), тогда как для немодифицированных мембран, полученных отливкой и экструзией, ее значения составили 0.13-4% (при относительном стандартном отклонении 7-19%) и 0.03-8% (при относительном стандартном отклонении 9-18%), соответственно (табл. 1). Предел обнаружения ионов  $\text{TA}^{2+}/\text{TA}^+$  для выделенного образца составил  $1.1 \cdot 10^{-5}$  М.

Повторная оценка градуировочных характеристик ПД-сенсоров на основе мембраны МФ-4СК/PANI (0.010 М, *in situ*, N2) не показала статистически значимых различий спустя год использования при соблюдении условий эксплуатации и хранения (табл. 2). Загрязнению мембран ионами органического аналита препятствовало использование  $\text{K}^+$ -формы мембран. Средство перфторсульфополимеров к ионам  $\text{K}^+$  высоко, поэтому уравнивание мембран после серии измерений с 0.1 М раствором KCl обеспечивало их быструю и полную регенерацию. Кроме того, пространственное разделение границ мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения ПД-сенсора минимизировало диффузию компонентов анализируемых сред в ее объем. Вымыванию допанта из мембран препятствовали электростатические и гидрофобные взаимодействия между PANI и сульфированным перфторполимером.

Погрешности определения тетракаина в водных растворах с помощью разработанного сенсора находятся в тех же диапазонах, что и погрешности его определения с помощью известных потенциометрических сенсоров на основе пластифицированных ПВХ-мембран, содержащих ионные ассоциаты аналита с

Таблица 1. Результаты определения ионов  $\text{TA}^{2+}/\text{TA}^+$  с помощью ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/PANI ( $n=5, p=0.95$ )

Table 1. The results of determination of  $\text{TA}^{2+}/\text{TA}^+$  ions using DP-sensors based on MF-4SC or MF-4SC/PANI membranes ( $n=5, p=0.95$ )

$c_{\text{теор}}, \text{M};$ $\text{pH}$	МФ-4СК, отливка		МФ-4СК, экструзия		МФ-4СК/PANI, 0.010 M, <i>in situ</i> , N2	
	$c_{\text{эксп}}, \text{M}$	$\delta, \%;$ $s_{\text{r}}, \%$	$c_{\text{эксп}}, \text{M}$	$\delta, \%;$ $s_{\text{r}}, \%$	$c_{\text{эксп}}, \text{M}$	$\delta, \%;$ $s_{\text{r}}, \%$
$1.0 \cdot 10^{-4};$ $5.63 \pm 0.03$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	3; 16	$(0.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	6; 16	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	5; 17
$5.0 \cdot 10^{-4};$ $5.59 \pm 0.04$	-	-	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	1.6; 9	$(5.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	3; 7
$1.0 \cdot 10^{-3};$ $5.57 \pm 0.04$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	4; 19	$(0.98 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$	2; 11	$(1.00 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	0.11; 5
$1.0 \cdot 10^{-4};$ $4.03 \pm 0.02$	$(1.03 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$	3; 13	$(1.08 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$	8; 12	$(1.04 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	4; 6
$5.0 \cdot 10^{-4};$ $3.326 \pm 0.012$	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	0.13; 7	$(5.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-4}$	6; 18	$(5.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	0.4; 5
$1.0 \cdot 10^{-3};$ $3.030 \pm 0.005$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	2; 13	$(1.00 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	0.03; 12	$(0.94 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	6; 8

Таблица 2. Сравнение градуировочных характеристик ПД-сенсора на основе мембраны МФ-4СК/PANI (0.010 M, *in situ*, N2) до и после ее использования в течение года

Table 2. The comparison of the calibration characteristics of DP-sensor based on MF-4SC/PANI (0.010 M, *in situ*, N2) membrane before and after its use during one year

$b_0, \text{mV}$		$b_1, \text{mV/pTA}$		$b_2, \text{mV/pH}$		t-тест, $f=8, p=0.95$	F-тест, $f_1=3, f_2=5, p=0.95$
t	F	t	F	t	F		
1.26	3.06	2.12	3.42	0.21	2.42	2.31	5.49

гетерополикислотами и тетрафенилборатом натрия [9]. Однако для описанных в [9] сенсоров наблюдалось уменьшение наклона электродной функции через 21-45 дней работы из-за вымывания пластификатора и ионофора из полимерной мембраны. Тогда как разработанный ПД-сенсор на основе композиционной мембраны лишен проблем, связанных с фаулингом или потерей активных компонентов мембраны. Разработанный ПД-сенсор может быть рекомендован для анализа фармацевтических препаратов, содержащих в качестве действующего вещества тетракаина гидрохлорид, а также может быть использован в составе мультисенсорных систем для анализа препаратов, содержащих комбинации тетракаина гидрохлорида с другими действующими веществами.

### Заключение

Разработан потенциометрический сенсор для определения катионов тетракаина при  $\text{pH} < 7$ . Высокая чувствительность к аналиту и пониженная чувствительность к ионам гидроксония достигалась за счет использования перфторированной сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК, модифицированной полианилином методом *in situ* окислительной полимеризации. Образец был получен обработкой мембраны МФ-4СК 0.001 M раствором гидрохлорида анилина и 0.00125 M раствором персульфата аммония в последовательности окислитель/мономер/окислитель. Относительная погрешность определения катионов тетракаина в водных растворах при  $\text{pH} 3.03-5.63$  с помощью разработанного сенсора составила 0.11-6% (при относительном стандарт-



ном отклонении 5-17%), предел обнаружения составил  $1.1 \cdot 10^{-5}$  М. Повторная оценка Градуировочные характеристики разработанного сенсора оставались статистически постоянными в течение года его использования при условии хранения мембраны в деионизованной воде и ее отмывки между сериями измерений.

### Список литературы/ References

1. Qin W.W., Jiao Z., Zhong M.K., Shi X.J., Zhang J., Li Z.D., Cui X.Y. Simultaneous determination of procaine, lidocaine, ropivacaine, tetracaine and bupivacaine in human plasma by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B.* 2010; 878(15-16): 1185-1189. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.03.003>
2. Al-Otaibi F., Ghazaly E., Johnston A., Perrett D. Development of HPLC-UV method for rapid and sensitive analysis of topically applied tetracaine: its comparison with a CZE method. *Biomed. Chromatogr.* 2014; 28(6): 826-830. <https://doi.org/10.1002/bmc.3150>
3. Tonooka K., Naruki N., Honma K., Agei K., Okutsu M., Hosono T., Kunisue Y., Terada M., Tomobe K., Shinozuka T. Sensitive liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of nine local anesthetic drugs. *Forensic Sci. Int.* 2016; 265: 182-185. <https://doi.org/10.1016/j.for-sciint.2016.02.044>
4. Sun H., Su M., Li L. Simultaneous determination of tetracaine, proline, and enoxacin in human urine by CE with ECL detection. *J. Chromatogr. Sci.* 2010; 48(1): 49-54. <https://doi.org/10.1093/chromsci/48.1.49>
5. Gan X., Liu S., Liu Z., Hu X. Determination of tetracaine hydrochloride by fluorescence quenching method with some aromatic amino acids as probes. *J. Fluoresc.* 2012; 22(1): 129-135. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-0938-8>
6. Wu W., Wang S. A Novel Sensitive Electrochemiluminescence Method for Determination of Tetracaine Hydrochloride Based on ZnO/RGO Modified Electrode. *Sens. Lett.* 2016; 14(11): 1067-1073. <https://doi.org/10.1166/sl.2016.3725>
7. Sreelakshmi M., Sasidhara R.L.C., Raviteja B. Reverse Phase-HPLC Method for Simultaneous Estimation of Tetracaine and Oxymetazoline in Bulk Samples. *J. Pharm. Sci. & Res.* 2017; 9(9): 1589-1594.
8. Guo W., Geng M., Zhou L., Chao S., Yang R., An H., Liu H., Cui C. Multi-walled carbon nanotube modified electrode for sensitive determination of an anesthetic drug: tetracaine hydrochloride. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013; 8(4): 5369-5381.
9. Hassan A.K., Ameen S.T., Saad B. Tetracaine-selective electrodes with polymer membranes and their application in pharmaceutical formulation control. *Arab. J. Chem.* 2017; 10: S1484-S1491. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.029>
10. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes. *Membranes.* 2021; 11(3): Article 198. <https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
11. Apel P.Y., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavtsev A.B. Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes. *Membranes and Membrane Technologies.* 2022; 4(2): 69-92. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
12. Sen T., Mishra S., Shimpi N.G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. *RSC Adv.*

### 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



- 2016; 6(48): 42196-42222.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA03049A>
13. Zare E.N., Makvandi P., Ashtari B., Rossi F., Motahari A., Perale G. Progress in conductive polyaniline-based nanocomposites for biomedical applications: a review. *J. Med. Chem.* 2019; 63(1): 1-22.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.9b00803>
14. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. Permselectivity of Cation Exchange Membranes Modified by Polyaniline. *Membranes.* 2021; 11(3): Article 227.  
<https://doi.org/10.3390/membranes11030227>
15. Yuan Y., Xia J., Zhang F., Wang Z., Liu Q. Nafion/polyaniline/Zeoletic Imidazolate Framework-8 nanocomposite sensor for the electrochemical determination of dopamine. *J. Electroanal. Chem.* 2018; 824: 147-152.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.048>
16. Xie L.Q., Zhang Y.H., Gao F., Wu Q.A., Xu P.Y., Wang S.S., Gao N.N., Wang, Q.X. A highly sensitive dopamine sensor based on a polyaniline/reduced graphene oxide/Nafion nanocomposite. *Chin. Chem. Lett.* 2017; 28(1): 41-48.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.05.015>
17. Zhao G., Yin Y., Wang H., Liu G., Wang Z. Sensitive stripping voltammetric determination of Cd (II) and Pb (II) by a Bi/multi-walled carbon nanotube-emeraldine base polyaniline-Nafion composite modified glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta.* 2016; 220: 267-275.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.059>
18. Pašti I.A., Janošević Ležaić A., Ćirić-Marjanović G., Mirsky V.M. Resistive gas sensors based on the composites of nanostructured carbonized polyaniline and Nafion. *J. Solid State Electrochem.* 2016; 20(11): 3061-3069.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3344-y>
19. Do J.S., Chen Y.Y., Tsai M.L. Planar solid-state amperometric hydrogen gas sensor based on Nafion®/Pt/nano-structured polyaniline/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrode. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2018; 43(31): 14848-14858.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.028>
20. Fratoddi I., Venditti I., Cametti C., Russo M.V. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. *Sens. Actuators B Chem.* 2015; 220: 534-548.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.107>
21. Do J.S., Chang Y.H., Tsai M.L. Highly sensitive amperometric creatinine biosensor based on creatinine deiminase/Nafion®-nanostructured polyaniline composite sensing film prepared with cyclic voltammetry. *Mater. Chem. Phys.* 2018; 219: 1-12.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.057>
22. Titova T.S., Yurova P.A., Kuleshova V.A., Parshina A.V., Stenina I.A., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B. MF-4SC Membranes Modified by Polyaniline for Potentiometric Determination of Saccharin and Sodium Ions in Aqueous Solutions. *Membranes and Membrane Technologies.* 2021; 3(6): 411-418.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751621060081>
23. Teixeira R.S., Veiga F.J., Oliveira R.S., Jones S.A., Silva S.M., Carvalho R.A., Valente A.J. Effect of cyclodextrins and pH on the permeation of tetracaine: supramolecular assemblies and release behavior. *Int. J. Pharm.* 2014; 466(1-2): 349-358.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.03.035>
24. Parshina A., Yelnikova A., Titova T., Kolganova T., Yurova P., Stenina I., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. Multisensory Systems Based on Perfluorosulfonic Acid Membranes Modified with Polyaniline and PEDOT for Multicomponent Analysis of Sulfacetamide Pharmaceuticals. *Polymers.* 2022; 14(13): Article 2545.  
<https://doi.org/10.3390/polym14132545>
25. Parshina A.V., Denisova T.S., Bobreshova O.V., Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B. Effect of proton acceptor ability of dopants on the characteristics of PD-sensors based on hybrid perfluorinated membranes in a mixed aqueous solution of lidocaine and novocaine. *Nanotechnol. Russ.* 2015; 10(9-10): 748-756.  
<https://doi.org/10.1134/S199507801505016X>
26. Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.



Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations. *J. Electroanal. Chem.* 2018; 816: 21-29.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.028>

27. Sarapulova V.V., Klevtsova A.V., Pismenskaya N.D. Electrostatic Interactions of Ion-Exchange Materials with Anthocyanins in the Processes of Their Sorption and Electrodialysis Extraction from Liquid Media. *Membranes and Membrane Technologies.* 2020; 2(4): 272-282.  
<https://doi.org/10.1134/S2517751620040101>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Т.С. Титова** – к.х.н., научный сотрудник, лаборатория ионики функциональных материалов, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

**А.Р. Комогорова** – студент I курса магистратуры, кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Т.С. Колганова** – к.х.н., преподаватель, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**П.А. Юрова** – к.х.н., младший научный сотрудник, лаборатория ионики функциональных материалов, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

**А.В. Паршина** – д.х.н., доцент, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**О.В. Бобрешова** – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**T.S Titova** – PhD in Chemistry, researcher, Laboratory of Ionics of Functional Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russian Federation

**A.R. Komogorova** – 1st year master degree student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**T.S. Kolganova** – PhD in Chemistry, lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**P.A. Yurova** – PhD in Chemistry, junior researcher, Laboratory of Ionics of Functional Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russian Federation

**A.V. Parshina** – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, [parshina\\_ann@mail.ru](mailto:parshina_ann@mail.ru)

**O.V. Bobreshova** – Doctor of Chemical Sciences, professor, chief researcher, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 18.11.2022; принята к публикации 25.11.2022.

The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 18.11.2022; accepted for publication 25.11.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:663.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10649

### Экспрессное определение кротонового альдегида в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии

Олег Борисович Рудаков<sup>1✉</sup>, Наталия Викторовна Шелехова<sup>2</sup>,  
Ярослав Олегович Рудаков<sup>3</sup>, Владимир Федорович Селеменев<sup>3</sup>,  
Константин Константинович Полянский<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, ✉robi57@mail.ru

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии, ВНИИПБТ – филиал  
Федерального исследовательского центра питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва,  
Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>4</sup>Воронежский филиал Российского экономического университета имени Г.В. Плеханова, Россия

**Аннотация.** В статье представлен экспрессный способ определения кротонового альдегида в спиртных напитках с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Разработка направлена на решение задачи совершенствования аналитического контроля качества и безопасности алкогольной продукции. Сопоставление результатов определений объемной доли кротонового альдегида в модельных растворах, полученных методом ГХ-МС и методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) показали тождественность определений в пределах допустимых погрешностей, что позволяет сделать вывод о целесообразности применения комбинации этих двух аналитических инструментов для надежной идентификации спиртосодержащей продукции. В настоящее время ГХ-МС становится приоритетным инструментальным методом, применяемым в аккредитованных аналитических лабораториях в идентификации примесей контаминантов в алкогольной продукции. Кротоновый альдегид содержится в количествах выше ПДК в суррогатах спиртных напитков, в денатурированном этаноле. Разработка экспрессных методик идентификации и количественного определения кротонового альдегида на хромато-масс-спектрометрическом оборудовании является актуальной проблемой. Анализ выполняли на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащенный масс-селективным детектором модели 5977В, капиллярной колонкой высокой полярности HP-FFAP длиной 50 м. В результате проведенных экспериментов были подобраны оптимальные режимы для определения кротонового альдегида. Разработанный способ определения кротонового альдегида в алкогольных напитках с применением ГХ-МС может быть рекомендован для применения в контроле качества и безопасности алкогольной продукции, а также в судебно-медицинской экспертизе в качестве референтной методики для подтверждения достоверности идентификации кротонового альдегида. Наиболее эффективным в такой идентификации являются параллельные определения с применением ГХ-МС и аттестованной методикой с применением ГХ-ПИД (ГОСТ 31811-2012).

**Ключевые слова:** кротоновый альдегид, газовая хромато-масс-спектрометрия, газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием, алкогольная продукция, денатуранты этанола

**Благодарности:** исследования проводились с использованием оборудования ЦКП имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета, дооснащение которого проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение № 075-15-2021-662

**Для цитирования:** Рудаков О.Б., Шелехова Н.В., Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Полянский К.К. Экспрессное определение кротонового альдегида в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 580-590. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10649>



Original article

## Express determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages by gas chromatography-mass spectrometry

Oleg B. Rudakov<sup>1</sup>✉, Natalia V. Shelekhova<sup>2</sup>, Yaroslav O. Rudakov<sup>3</sup>, Vladimir F. Selemenev<sup>3</sup>, Konstantin K. Polyansky<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation, ✉robi57@mail.ru

<sup>2</sup>All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology, All-Russian Research Institute of Food Biotechnology – a branch of the Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

<sup>4</sup>Voronezh branch of Plekhanov Russian University of Economics, Voronezh, Russian Federation

**Abstract.** The article presents an express method for the determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The development is aimed at solving the problem of improving the analytical quality control and safety of alcoholic beverages. The comparison of the results of determinations of the volume fraction of crotonaldehyde in model solutions obtained by GC-MS and gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) showed the identity of the determinations within the limits of permissible errors, which allows us to substantiate the expediency of using a combination of these two analytical tools for reliable identification of alcohol-containing products. Currently, GC-MS is becoming a priority instrumental method used in accredited analytical laboratories for the identification of contaminant impurities in alcoholic beverages. Crotonaldehyde is found in quantities above the MPC in alcohol substitutes, in denatured ethanol. The development of express methods for the identification and quantitative determination of crotonaldehyde using chromatography-mass-spectrometric equipment is an urgent problem. The analysis was performed using Agilent 8890 gas chromatograph equipped with a model 5977B mass selective detector and HP-FFAP capillary column (50 m). As a result of the experiments, the optimal modes for the determination of crotonaldehyde were selected. The developed method for the determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages using GC-MS can be recommended for use in quality control and safety of alcoholic products, as well as in forensic examination as a reference method to confirm the reliability of the identification of crotonaldehyde. Parallel determinations using GC-MS and a certified method using GC-FID (GOST 31811-2012) are the most effective for such identification.

**Keywords:** crotonaldehyde, gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography with flame ionization detection, alcoholic products, ethanol denatured.

**Acknowledgments:** The experimental studies were carried out using the facilities of the Professor Borisov Centre for Collective Use, Voronezh State Technical University, more equipment for which was obtained with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2021-662.

**For citation:** Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov Ya.O., Selemenev V.F., Polyansky K.K. Express determination of crotonaldehyde in alcoholic beverages by gas chromatography-mass spectrometry. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 580-590. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10649>

### Введение

Концепция перехода Российской Федерации к устойчивому развитию включает в себя наряду с другими аспектами развитие науки и высоких технологий, экологическую политику и противодействие угрозам природного и техногенного характера, стратегию природопользования и экологизацию хозяйственной деятельности, демографическую поли-

тику, политику в области здорового питания человека. В целях реализации концепции разработан ряд государственных программ: «Доктрина продовольственной безопасности РФ», «Экологическая доктрина РФ», «Основы государственной политики в области экологического развития РФ на период до 2030 г.». Эти программы взаимосвязаны, так как здоровье населения и экологическое благополучие невозможно рассматривать отдельно





друг от друга. На основании вышеизложенного становится очевидной необходимость создания новых способов мониторинга химических соединений, негативно влияющих на экологию и здоровье человека. В рамках указанных программ Министерство науки и высшего образования РФ оснастило ЦКП имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета современным инструментальным оборудованием, на котором выполняется, в частности, цикл исследований по разработке новых экспрессных методик определения экотоксикантов и контаминантов в различной продукции [1,2].

Цель настоящего исследования – разработка методики определения кротонowego альдегида в алкогольных напитках на основе метода газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС).

Кротоновый альдегид (2-бутеналь,  $C_4H_6O$ ) – бесцветная прозрачная легко воспламеняющаяся жидкость с резким удушающим запахом, вызывает слезотечение (лакриматор) и раздражение верхних дыхательных путей, хорошо растворим в спирте, относится к II классу опасности. Его ПДК в рабочей зоне –  $0.5 \text{ мг/м}^3$ . Кротоновый альдегид (КА) является важным прекурсором для синтеза многих химических веществ. Из кротонowego альдегида, например, синтезируют сорбиновую кислоту - пищевой консервант. КА является не только экотоксикантом, но и контаминантом (загрязнителем, попадающим в организм перорально), он входит в состав лакокрасочных покрытий и материалов, присутствует в сточных водах химических производств и пищевых продуктов, используется для одорации топливного газа и денатурации этанола.

Известно, что одним из способов фальсификации спиртных напитков, является частичная или полная замена пищевого этилового спирта на суррогаты из гидролизного или синтетического этанола.

Следует отметить, что отравление суррогатами алкоголя оказывает негативное влияние на состояние здоровья, вызывает тяжелую интоксикацию, и даже при своевременной оказанной медицинской помощи, может приводить к гибели человека. Поэтому, в состав непищевого спирта вводят различные добавки, имеющие неприятный запах или вкус и препятствующие его потреблению. В соответствии с Федеральным законом от 22.11.1995 N 171-ФЗ (ред. от 26.03.2022) «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции» этиловый спирт (за исключением биоэтанола) и спиртосодержащая непищевая продукция являются денатурированными при условии содержания в них денатурирующих веществ или их смесей по выбору организации-производителя. Одним из таких денатурирующих компонентов является КА в концентрации не менее 0.2%об. в этиловом спирте.

Нельзя не отметить, что летучие примеси, присущие пищевому этанолу отличаются значительным разнообразием. Известно, что примеси спирта могут образовываться не только в ходе процесса брожения, но и при перегонке и ректификации спирта [3-5]. Необходимо подчеркнуть, что влияние различных факторов на образование многочисленных примесей спирта еще недостаточно изучено. Среди примесей, образующихся в результате биотехнологических и технологических процессов бродильных производств, следует отдельно выделить особо токсичные для человека. Так, В. П. Грязнов с применением методов хроматографии и спектрофотометрии еще в 1968 г. установил, что при переработке дефектного крахмалистого сырья в этанол, в зерновой бражке, кроме прочих летучих органических примесей, может образовываться и КА [6]. КА, образующийся в результате нарушения технологических режимов



производства пищевого этанола, содержится в продуктах и полупродуктах в незначительных количествах, вместе с тем он может находиться в заметных количествах в денатурате, в сточных водах каучуковых производств. Наиболее вероятный механизм его образования это альдольно-кетоновая конденсация уксусного альдегида, промежуточного продукта окисления этанола.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись градуировочные растворы КА объемной долей 0.10, 0.20 и 0.40 % об., реальные образцы напитков, приобретенные методом случайной выборки в розничной торговой сети и приготовленные в лабораторных условиях модельные растворы, имитирующие фальсификаты. Для приготовления градуировочных и модельных растворов использовали кротоновый альдегид с массовой долей основного вещества не менее 98% (Acros Organics, кат. номер: 158225000, CAS: 123-73-9). В качестве растворителя использовали этанол по ГОСТ 32036-2013, воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144-2018. Анализ по ГОСТ 31811-2012 проводили на газовом хроматографе Agilent 8890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой размерами 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм (кат. номер 19091F-115 (Agilent Technologies, USA)). В соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-1, образцы анализировали два раза в условиях повторяемости. Обработку измерений выполняли с использованием программного обеспечения, входящего в состав хроматографического комплекса. Для разработки методики целевого определения кротонового альдегида в алкогольной продукции использовали газовый хроматограф Agilent 8890 (Agilent Technologies, USA) с масс-селективным квадрупольным детектором 5977В, оснащенный системой автоматического ввода пробы G4713А и капиллярной хромато-

графической колонкой высокой полярности HP-FFAP. В качестве подвижной фазы применяли высокочистый гелий. Идентификацию проводили с использованием программного обеспечения Mass Hunter Workstation Qualitative Analysis (Version 10.0 Build 10.0.10305.0) и стандартной библиотеки спектров NIST20.

### Обсуждение результатов

Анализ литературных и патентных источников показал наличие многочисленных работ, направленных на разработку методик определения кротонового альдегида в различных средах. Известна методика определения массовой концентрации кротонового альдегида в винодельческой продукции методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием [6], качественный метод определения кротонового альдегида в столовых винах методом спектрофотометрии [7]. Разработаны методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетальдегида, масляного альдегида и кротонового альдегида в воздухе рабочей зоны [8], известны научные труды и прикладные разработки, посвященные определению содержания КА в многокомпонентных объектах и средах различными методами анализа, в том числе ВЭЖХ-МС и ГХ-МС [9-26]. На территории Армении, Казахстана, Киргизии, Молдовы, России, Таджикистана и Узбекистана получил широкое распространение ГОСТ 31811-2012 [27], разработанный ВНИИПБТ (Россия). Стандарт распространяется на этиловый спирт, денатурированный кротоновым альдегидом, спиртосодержащую пищевую продукцию и спиртные напитки. Вместе с тем, актуальной задачей является разработка надежной, достоверной и чувствительной референтной методики определения КА в алкогольных напитках и водных средах с использованием современного аналитического оборудования, а именно ГХ-МС. По мнению многих экспертов метод ГХ-

МС является одним из наиболее надежных методов, используемых при разработке подтверждающих методик. Для хроматографического разделения веществ выбрана новая модель в линейке газовых хроматографов, а именно, Agilent 8890. Этот прибор отвечает всем современным требованиям рутинного анализа примесей в этаноле при применении хроматографической капиллярной колонки высокой полярности HP-FFAP (50 м×0.32 мм×0.50 мкм) с неподвижной фазой полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой и рабочим диапазоном температур от 60 до 250 °С.

Для масс-селективного детектирования выбран трехосевой масс-селективный детектор, обеспечивающий высокую чувствительность, точность и воспроизводимость. Были приготовлены 3 градуировочных раствора кротонного альдегида, соответствующих началу (№ 1 – 0.10%об.), середине (№ 2 – 0.20% об.) и концу (№ 3 – 0.40%об.) диапазона измеряемых концентраций. При проведении исследований использовали свежеприготовленные растворы.

Метрологические характеристики градуировочных растворов представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что значение относительной погрешности приготовления градуировочных растворов при доверительной вероятности  $P=0.95$  не превышает 3%.

Исследования в этой работе были направлены на подбор режимных параметров для идентификации и количественного определения кротонного альдегида с применением метода ГХ-МСД.

В качестве базовых параметров использовали следующие режимы: объем вводимой пробы 0.5 мкл, деление потока 1:20, температура испарителя 120°C, температура термостата 75°C, скорость потока газа-носителя гелия 1.2 см<sup>3</sup>/мин.

В ходе эксперимента реализованы различные условия хроматографического разделения и масс-селективного детектирования. В целях оптимизации разделения варьировали температуру и скорость ввода пробы, температуру термостата. На рис. 1 представлена хроматограмма градуировочного раствора №1, полученная при следующих режимах: ввод пробы объемом 0.2 мкл в режиме деления потока 1:40, задержка на выход растворителя 4.6 мин, газ-носитель гелий со скоростью потока 1.0 см<sup>3</sup>/мин, температура испарителя 160°C, температура термостата - изотерма 100°C, выдержка 7 мин, температура источника ионов 230°C, диапазон сканируемых значений  $m/z$  20-500 Дальтон.

Экспериментально установлено время удерживания 5.40 мин. и зарегистрирован масс-спектр (рис. 2) кротонного альдегида.

Известно, что сложный состав матрицы пробы затрудняет получение спектров, обладающих высокой степенью сходства с библиотечными, даже после внесения поправки на фоновый шум. Для оценки матричного эффекта, с применением подобранных нами режимных параметров работы ГХ-МС, исследовали образцы водок, водок особых, спиртованных соков, виски, коньяка, настоек, приобретенных методом случайной выборки в сетях розничной торговли.

Таблица 1. Характеристики градуировочных растворов кротонного альдегида  
 Table 1. Characteristics of crotonaldehyde calibration solutions

Раствор №1		Раствор №2		Раствор №3	
Объемная доля, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$ , %, при $P=0.95$	Объемная доля, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$ , %, при $P=0.95$	Объемная доля, %	Границы относительной погрешности $\pm\delta$ , %, при $P=0.95$
0.40	2.3	0.20	2.6	0.10	2.8

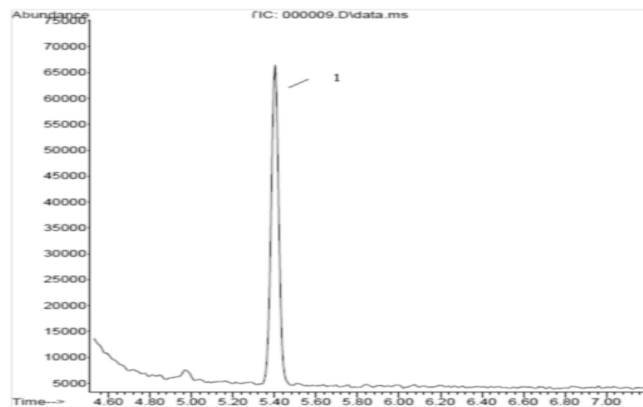


Рис. 1. Хроматограмма градуировочного раствора кротонового альдегида 0.4% об. полученная методом ГХ-МС

Fig. 1. Chromatogram of a calibration solution of crotonaldehyde 0.4% vol. obtained using GC-MS

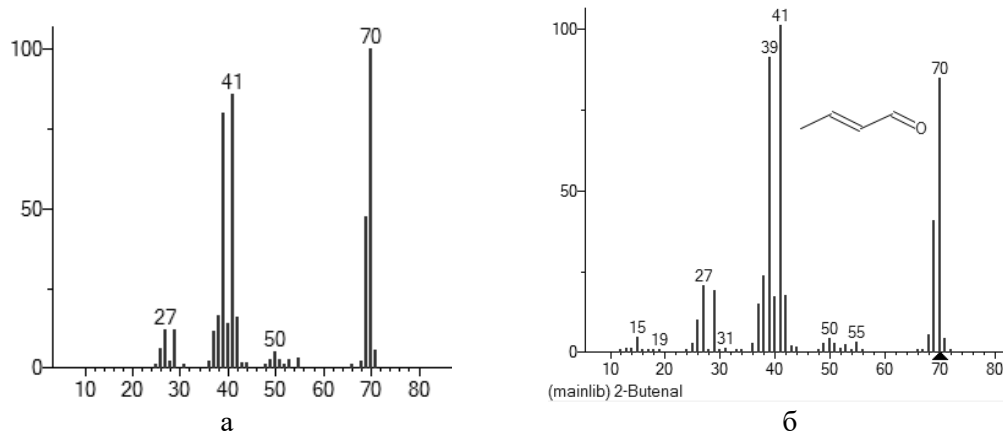


Рис. 2. Масс-спектр кротонового альдегида: а – экспериментальный, б – библиотечный  
Fig. 2. Mass spectrum of crotonaldehyde: a – experimental spectrum, b – library spectrum

В ходе работ реализована также методика ГХ-ПИД определения кротонового альдегида в спирте и спиртосодержащей продукции по ГОСТ 31811-2012[27] с применением трех уровней градуировочных растворов, построена градуировочная зависимость, получена хроматограмма градуировочных растворов. Проведена серия экспериментов методом ГХ-ПИД и методом ГХ-МС, состоящая из 10 образцов алкогольных напитков. Во всех исследованных образцах кротоновый альдегид не обнаружен.

В лабораторных условиях с применением реальных образцов спиртных напитков в качестве исходных готовили модельные растворы, имитирующие фальсификаты спиртных напитков, по

следующей схеме: в мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливали 40-50 см<sup>3</sup> исходного напитка и дозатором вместимостью 100-1000 мкл вносили 100 мкл чистого КА для приготовления раствора, содержащего 0.40% об. КА, содержимое колбы перемешивали, выдерживали 2 часа при температуре 20 °С и доводили до метки исходным раствором. Аналогичным образом приготовлено 10 вариантов растворов, содержащих от 0.10 до 0.40% об. кротонового альдегида.

Приготовленные модельные растворы анализировали методом ГХ-ПИД и ГХ-МСД. При обработке результатов измерений по ГОСТ 31811-2012 (ГХ-ПИД) идентификацию по времени

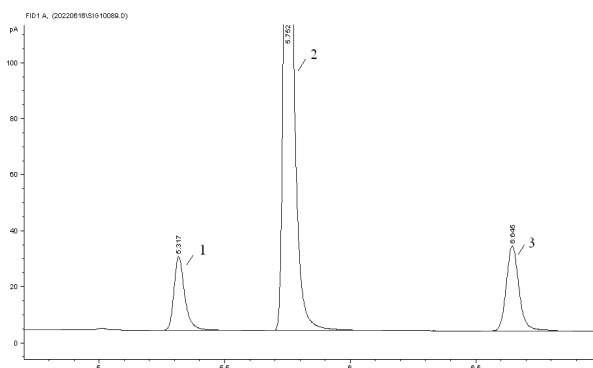


Рис. 3. Фрагмент хроматограммы модельного раствора, имитирующего фальсифицированный коньяк, полученной на ГХ-ПИД: 1 – неидентифицированный пик, 2 – кротоновый альдегид, 3 – неидентифицированный пик

Fig. 3. Fragment of a chromatogram of a model solution simulating a counterfeited cognac obtained using GC-FID: 1 – unidentified peak, 2 – crotonaldehyde, 3 – unidentified peak

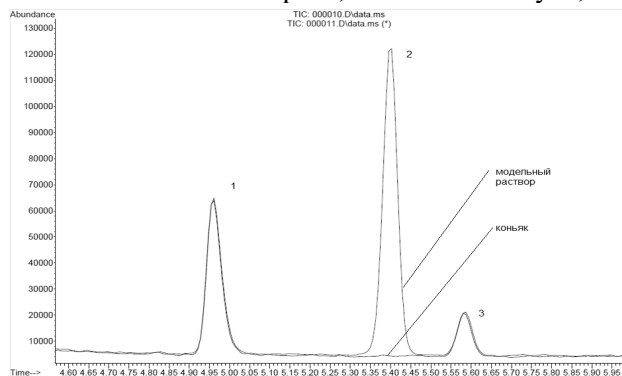


Рис. 4. Фрагмент совмещенных хроматограмм качественного коньяка и модельного раствора, имитирующего фальсифицированный коньяк: 1 – 1-пропанол, 2 – кротоновый альдегид, 3 – изобутанол

Fig. 4. A fragment of combined chromatograms of high-quality cognac and a model solution simulating counterfeited cognac: 1 – 1-propanol, 2 – crotonaldehyde, 3 – isobutanol

удерживания. При обработке аналитических сигналов, полученных методом ГХ-МС идентификацию, проводили сравнением полученных спектров со справочными масс-спектрами библиотеки NIST 20.

В качестве иллюстрации, на рис. 3 представлен фрагмент хроматограммы модельного раствора, имитирующего фальсифицированный коньяк, полученный по ГОСТ 31811-2012 на ГХ-ПИД.

При идентификации использовали метод «вычитания фона», для этого, из спектра, зарегистрированного на максимуме хроматографического пика вычитали усредненный спектр близлежащего фонового шума хроматограммы. Экспериментально подтверждено (рис. 4), что

матрица пробы не оказывает значимого влияния на идентификацию целевого аналита – кротонового альдегида. Кроме того, применение метода ГХ-МС позволило идентифицировать пики 1 и 3, неидентифицированные методом ГХ-ПИД (рис. 4), это 1-пропанол и изобутанол, характерные для дистиллированных спиртных напитков.

Важно подчеркнуть, что ГХ-МС не только позволяет идентифицировать соединения, но и по площади хроматографических пиков количественно определять содержания компонентов в исследуемых образцах. В целях количественного анализа применили метод абсолютной градуировки, построены градуировочные графики для кротонового альдегида и

Таблица 2. Результаты исследований модельных растворов с введенным КА в двух повторностях

T Table 2. The results of studies of model solutions with the introduction of CA in duplicates

Модельный раствор	введено, % об.	Идентификация и количественное определение методом ГХ с МСД		Относительное расхождение между 2 параллельными определениями, %
		Результат 1-го определения, % об.	Результат 2-го определения, % об.	
№ 1	0.10	0.122	0.106	14.04
№ 2	0.15	0.124	0.141	12.83
№ 3	0.20	0.209	0.187	11.11
№ 4	0.30	0.347	0.320	8.10
№ 5	0.40	0.411	0.429	4.29

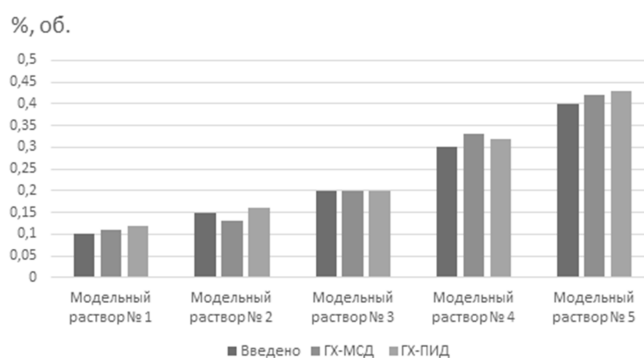


Рис. 5. Среднее арифметическое двух параллельных определений кротонового альдегида в модельных растворах методами ГХ-ПИД и ГХ-МС

Fig. 5. Arithmetic mean of two parallel determinations of crotonaldehyde in model solutions using GC-FID and GC-MS

найлены линейные корреляции между концентрацией и площадью пика в диапазоне 0.10-0.40% об.

Модельные растворы с КА анализировали в двух повторностях. В качестве иллюстрации представлены результаты измерений для следующих образцов: модельный раствор №1, имитирующий коньяк; модельный раствор №2, имитирующий виски; модельный раствор №3, имитирующий клюквенную настойку; модельный раствор №4, имитирующий водку; модельный раствор №4 – ректификованный спирт с внесенной добавкой КА, №5 – градуировочный раствор КА, 0.4% об. (табл. 2).

Установлено, что максимальное относительное расхождение между результатами определений методом ГХ-ПИД и

ГХ-МС составляет не более 20%. Относительное расхождение между введенным количеством аналита (КА) и содержанием, найденным методом ГХ-ПИД варьирует в диапазоне от 6 до 18%, для ГХ-МС этот показатель составляет от 4 до 14%. Анализ массива полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод о перспективности разработки методики идентификации кротонового альдегида в спиртных напитках и спиртосодержащей продукции.

Таким образом, предложенный хромато-масс-спектрометрический подход обеспечивает надёжное и точное подтверждение целевого аналита и может быть использован, как количественный метод при экспертизе напитков. Предложенный подход также может быть приме-

нен при разработке методики идентификации кротонного альдегида в сточных водах.

### Заключение

Найдены предпочтительные условия для хроматографического разделения и масс-селективного детектирования кротонного альдегида, выделен его индивидуальный масс-спектр.

Предложен новый подход к определению кротонного альдегида, основанный на сочетании ГХ-МС и ГХ-ПИД, позволяющий значительно увеличить достоверность анализа. Новый подход применим для выполнения серийных анализов, с целью подтверждения положительных результатов исследования по ГОСТ 31811-2012.

### Список литературы/ References

1. Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Polyanskij K.K., Selemenev V.F. Opredelenie furfurola v etilovom spirte i vodkah metodom gazovoj hromato-mass-spektrometrii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(6): 812-818. <https://doi.org/10.17308/soipchrom.2021.21/3826> (In Russ.)
2. Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov YA.O. et al. Ekspressnoe opredelenie metanola v spirtnyh napitkah metodom gazovoj hromato-mass-spektrometrii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(2): 116-125. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9214> (In Russ.)
3. Nikitina S.Yu., Rudakov O.B., Grigor'ev A.M. Primenenie hromato-mass-spektrometrii dlya identifikacii mikroprimesej v pobochnyh frakciyah rektifikovannogo spirta iz melassy. *Proizvodstvo spirta i likyoro-vodochnyh izdelij*. 2013; 4: 38-41. (In Russ.)
4. Nikitina S.Yu. Sovremennoe sostoyanie i osnovnye napravleniya razvitiya tekhnologii rektifikacionnoj ochistki pishchevogo etanola v Rossii. *Pr-vo spirta i*

Экспериментально подтверждена возможность экспрессной качественной идентификации и количественного определения кротонного альдегида в спиртных напитках методом ГХ-МС. Новая экспрессная методика определения кротонного альдегида, основанная на применении ГХ-МС, может быть использована в качестве референтной.

### 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.

*likyoro-vodochnyh izdelij*. 2011; 3: 4-7. (In Russ.)

5. Nikitina S.Yu. Skhemotekhnika i metodiki raschyotov bragorektifikacionnyh ustanovok. Voronezhskij GASU. Voronezh; 2013. 208 p.

6. Gryaznov V.P. Prakticheskoe rukovodstvo po rektifikacii spirta. M.: Pishhevaya promyshlennost'; 1968. 195 p.

7. Wyganowski, C. Spectrophotometric determination of crotonaldehyde. *Mikrochim Acta*. 1978; 69: 229-232. <https://doi.org/10.1007/BF01201728>

8. Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu koncentracij vrednyh veshchestv v vozduhe rabochej zony. No 27. CHast' 2 M.: Rarog; 1992: 415-419. (In Russ.)

9. Pohanish R.P. Crotonaldehyde. In: *Sittig's hand-book of toxic and hazardous chemicals and carcinogens*. 6th ed. Oxford, UK: Elsevier; 2012: 2044-2297. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64361-0>

10. Bagchi P., Geldner N., de Castro B.R., De Jesús V.R., Park S.K., Blount B.C. Crotonaldehyde exposure in US tobacco smokers and nonsmokers NHANES 2005-2006 and 2011-2012. *Environ Res*. 2018; 163: 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.01.033>





11. Blumenstein J., Schulz R.P., Kohlpaintner C. Crotonaldehyde and crotonic acid. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 7th ed. New York City (NY), USA: John Wiley; 2000. p. 1-9. [https://doi.org/10.1002/14356007.a08\\_083](https://doi.org/10.1002/14356007.a08_083)
12. Shelekhova N.V. Ekspress-metod opredeleniya letuchih organicheskikh primesej v spirtnyh distillirovannyh napitkah na osnove sochetaniya GH/PID i GH/MSD. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(1): 58-68. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9021> (In Russ.)
13. Shelekhova N.V., Polyakov V.A. Sovershenstvovanie sistemy kontrolya tekhnologicheskikh processov proizvodstva spirtnyh napitkov. *Pivo i napitki*. 2017; 1: 34-36. (In Russ.)
14. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvorcova L.I., Poltavskaya N.V. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya kontrolya kachestva alkohol'noj produkcii. *Pishchevaya promyshlennost'*. 2019; 4: 117-119. (In Russ.)
15. Shelekhova N.V., Rimareva L.V. Upravlenie tekhnologicheskimi processami proizvodstva alkohol'noj produkcii s primeneniem informacionnyh tekhnologij. *Khranenie i pererabotka sel'hozsyr'ya*. 2017; 3: 28-31. (In Russ.)
16. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Veselovskaya O.V., Skvorcova L.I. Opredelenie sodержaniya denaturiruyushchej dobavki (krotonovogo al'degida) v etilovom spirte i spirtosoderzhashchej produkcii metodom gazovoj hromatografii. *Nauka i obrazovanie v zhizni sovremennogo obshchestva: sb. nauchnyh trudov po materialam Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konferencii: v 14 tomah, Tambov, 30 aprelya 2015 g. Tambov; 2015: 161-162. (In Russ.)*
17. Rudakov O.B., Nikitina S.YU. Trendy v analiticheskom kontrole kachestva pit'evogo etanola. *Analitika i kontrol'*. 2017; 21(3): 180-196. (In Russ.)
18. Markovskij M.G., Guguchkina T.I., Ageeva N.M. Krotonovyy al'degid: prichiny obrazovaniya i metodika opredeleniya. Biologizaciya i ekologizaciya tekhnologii proizvodstv – prioritetye napravleniya razvitiya vinodeliya: Nauchnye trudy GNU SKZNIISiV. Materialy nauchno-prakticheskogo foruma «Rol' ekologizacii i biologizacii v povyshenii effektivnosti proizvodstva plodovyh kul'tur, vinograda i produktov ih pererabotki», Krasnodar. 2013; 4: 185-187. (In Russ.)
19. Samohin A.S., Revel'skij A.I., Chelyeplyanskij D.A., Revel'skij I.A. Vozmozhnost' dostovernoy identifikacii neizvestnyh soedinenij pri ispol'zovanii programmy MS Search i kommercheskoj bazy dannyh mass-spektrov elektronnoj ionizacii. *Mass-spektrometriya*. 2011; 8(1): 65-67. (In Russ.)
20. Samohin A.S., Revel'skij I.A. Nadezhnoe sopostavlenie mass-spektrov, zaregistririrovannyh v identichnyh usloviyah, s pomoshch'yu metoda glavnyh component. *Analitika i kontrol'*. 2012; 16(3): 269-274. (In Russ.)
21. Kushnereva E.V. Metody opredeleniya krotonovogo al'degida v pishchevyh produktah. *Politematicheskij setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2013; 94: 312-324. (In Russ.)
22. Korotkova T.G. Raschet ravnovesiya krotonovogo al'degida v skheme bragorektifikacii. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Pishchevaya tekhnologiya*. 2016; 4 (352): 100-102. (In Russ.)
23. Kushnereva E.V., Ageeva N.M., Guguchkina T.I. K voprosu biosinteza krotonovogo al'degida vinnymi drozhzhami i molochnokisllymi bakteriyami v processe vinifikacii. *Politematicheskij setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2014; 95; 347-372. (In Russ.)
24. Markovskij M.G., Guguchkina T.I., Ageeva N.M. Razrabotka universal'noj metodiki opredeleniya krotonovogo al'degida v vinoprodukcii. *Nauchnye trudy Gosudarstvennogo nauchnogo*



*uchrezhdeniya Severo-Kavkazskogo zonal'nogo nauchno-issledovatel'skogo instituta sadovodstva i vinogradarstva Rossijskoj akademii sel'skohozyajstvennyh nauk. 2013; 4: 185-187. (In Russ.)*

25. Nigmatullin A.T. Identifikaciya metodom hromato-mass-spektrometrii mikroprimesej v sinteticheskom etilovom spirte i poluchennom iz prirodnogo syr'ya: dis... kand. him. nauk. Ufa. 2006. 213 p.

26. Chumbalova ZH.A., Vetshtejn V.O. Analiticheskie vozmozhnosti spektrofotometrii pri opredelenii krotonovogo

al'degida. V sb. «Integraciya nauki i obrazovaniya». Sb. statej po materialam mezhdunar. nauchno-prakticheskoj konferencii. 2017: 86-88.

27. GOST 31811-2012 «Spirt etilovyj i spirtosoderzhashchaya produkcija. Gazohromatograficheskij metod opredeleniya soderzhaniya krotonovogo al'degida (denaturiruyushchej dobavki)».

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

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

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

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

**В.Ф. Селемев** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**К.К. Полянский** – д.т.н., профессор кафедры коммерции и товароведения, Воронежский филиал «Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова», Воронеж, Россия

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

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

**Ya.O. Rudakov** – Postgraduate Student of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**V.F. Selemenev** – Dr. Sci (Chemistry), professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**K.K. Polyansky** – Dr. of technical sciences, Professor of the Department of Commerce and Commodity Science, Voronezh branch of the Russian University of Economics named G.V. Plekhanov", Voronezh, Russian Federation

*Статья поступила в редакцию 12.08.2022; одобрена после рецензирования 10.10.2022; принята к публикации 24.10.2022.*

*The article was submitted 12.08.2022; approved after reviewing 10.10.2022; accepted for publication 24.10.2022.*



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Original article

УДК 544.72.;544.77

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10680

## Isolation of protein-polysaccharide conjugates from *Solanum tuberosum* L. rootlets by extended reversed-phase flash chromatography

Nikolay I. Gorshkov<sup>1</sup>✉, Anton S. Kirillov<sup>1</sup>, Irina I. Malakhova<sup>1</sup>, Valerii D. Krasikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russian Federation, ngorshkov@mail.ru✉

**Abstract.** Polysaccharides and their conjugates with various biologically active compounds (proteins, nucleic acids, peptides etc.) are of great importance, they take a part in various biological processes. The one of the important feature of polysaccharides is possibility to form wide variety of branched structures with different molecular masses and, thus, they can form very complicated structural conjugates with wide range of biologically active compounds. Cells of tubers of cultivated potato (*Solanum tuberosum* L.) contain high amounts of polysaccharides conjugated with proteins and nucleotides. In this work we developed fast and efficient chromatographic procedure for the isolation of protein-polysaccharide conjugates from the rootlets of *Solanum tuberosum* L. It consisted of double-cartridge flash-chromatographic system, filled with the cross-linked macroporous styrene-divinylbenzene and C18 stationary phases. Isolated products were characterized by different analytical methods, including HPLC (reversed phase and size exclusion chromatography), gas chromatography and sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) (determination of proteins). Some structural features were determined by means of IR spectroscopy in the region characteristic for saccharides (1250-750 cm<sup>-1</sup>). It could be concluded, that isolated conjugates consisted of arabinogalactane polysaccharide and protein with average MM 60 kDa. Analytical data obtained for both products, isolated using conventional precipitation method and flash-chromatographic procedure were similar.

**Keywords:** protein-polysaccharide conjugates, flash chromatography, high performance liquid chromatography.

**For citation:** Gorshkov N.I., Kirillov A.S., Malakhova I.I., Krasikov V.D. Isolation of protein-polysaccharide conjugates from *Solanum tuberosum* L. rootlets by extended reversed-phase flash chromatography. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 591-597. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10680>

Научная статья

## Выделение белково-полисахаридных конъюгатов из проростков *Solanum tuberosum* L. методом обращенно-фазовой флэш-хроматографии

Николай Иванович Горшков<sup>1</sup>✉, Антон Сергеевич Кириллов<sup>1</sup>,  
Ирина Ивановна Малахова<sup>1</sup>, Валерий Дмитриевич Красиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, ngorshkov@mail.ru✉

**Аннотация.** Полисахариды и их конъюгаты с различными биологически активными молекулами (белками, нуклеиновыми кислотами, пептидами и др.) имеют большое значение, поскольку принимают участие в различных биологических процессах. Одной из важных особенностей полисахаридов является способность образовывать разветвленные структуры с различной молекулярной массой, которые могут образовывать очень сложные структурные конъюгаты с широким спектром биологически активных

соединений. Клетки проростков картофеля (*Solanum tuberosum L.*) содержат значительное количество полисахаридов, связанных с белками и олигонуклеотидами.

В данной работе разработана быстрая и эффективная хроматографическая методика выделения белково-полисахаридных конъюгатов из проростков *Solanum tuberosum L.*, состоящая из двухкартридной флэш-хроматографической системы, заполненной стационарной фазой C18. Выделенные продукты были охарактеризованы комплексом аналитических методов, включая ВЭЖХ (обращенно-фазовая и эксклюзионная хроматография), газовая хроматография, электрофорез в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия для определения белков. Структурные характеристики определяли методом ИК-спектроскопии в характеристичной для сахаридов области ( $1250-750 \text{ см}^{-1}$ ). Сделано заключение, что выделенные конъюгаты состоят из арабиногалактанового полисахарида и белка со средней ММ 60 кДа.

Аналитические данные, полученные для обоих продуктов, выделенных традиционным осадительным методом и при помощи флэш-хроматографии, позволяют сделать вывод, что белково-полисахаридные конъюгаты имеют близкий состав.

**Ключевые слова:** протейн-полисахаридные конъюгаты, флэш-хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография.

**Для цитирования:** Горшков Н.И., Кириллов А.С., Малахова И.И., Красиков В.Д. Выделение белково-полисахаридных конъюгатов из проростков *Solanum tuberosum L.* методом обращенно-фазовой флэш-хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 591-597. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10680>

## Introduction

Polysaccharides constitute a structurally diverse class of polymers. Their molecules are composed of monosaccharide residues linked by glycosidic bonds. Since polysaccharides possess high structural variability (i.e., they can form a wide variety of branched structures with different molecular masses), they participate in numerous biological processes. Unlike nucleotides that form nucleic acids, and amino acids in proteins (which can interact with specific sites in a living organism only in a certain manner), polysaccharides and their conjugates can take part in various types of interactions. Polysaccharides and their derivatives are involved in signal recognition and cell-cell communication; they play key roles in the functioning of the immune system, fertilization, disease prevention, and blood clotting [1, 2].

Tubers of cultivated potato (*Solanum tuberosum L.*) contain high amounts of polysaccharides conjugated with proteins and nucleotides, as well as polyphenols, vitamins, phenolic acids, chlorogenic acid, caffeic acid, ferulic and *p*-coumaric acids, flavonoids (quercetin, kaempferol, rutin, and catechin), etc. These substances are important for the metabolic processes of human organism [3, 4]. It should be noted that the highest

amounts of biologically active compounds are contained in potato rootlets.

The traditional procedure for the isolation of polysaccharides and their conjugates with proteins from the plant raw materials is rather complicated and involves liquid extraction and fine low-pressure chromatographic purification [5-7]. One of the simplest and most effective techniques for chromatographic separation and isolation of target compounds is flash chromatography, which provides a means for a fast efficient fractionation of biologically active compounds with similar properties [6].

The goal of this study was to develop a fast and efficient chromatographic procedure for isolation of protein-polysaccharide conjugates from the rootlets of *Solanum tuberosum L.* and to reveal the composition of the obtained polysaccharides.

## Experimental

**Materials.** The rootlets were obtained from the “Novinka” white-skin potato variety (Novgorod, Russia). They were air-dried under permanent heat ventilation, and the resulting material was ground. The samples were stored at room temperature before use.

**Extraction of water-soluble protein-polysaccharide conjugates and related compounds.** Polysaccharides and the related water-soluble biologically active compounds

were extracted according to the modified protocol described in [8]. Dry rootlets (20 g) were mixed with 500 mL of distilled water, and the mixture was stirred vigorously for 1 h at 70°C. The suspension was filtered, and the solution was used in the experiments. The extraction procedure was performed twice to provide the maximal recovery of the water-soluble components. The combined filtrates were concentrated using a rotary evaporator at 50°C in order to increase the concentration by a factor of 20. The resulting solution was centrifuged at 15 000 rpm and freeze-dried.

**Flash chromatography.** The flash chromatographic unit (fig. 1) consisted of the self-packed cartridge for pre-concentration (10 ml of hyper cross-linked styrene-divinylbenzene phase MN-202, (pore volume 220A, pore volume 0.3 mg/cm<sup>3</sup>, surface area 950 m<sup>2</sup>/g, 80 μm, (Puro-lite, Great Britain)) with two polypropylene frits and the self-packed cartridge for fine purification (5 cm<sup>3</sup> C18 phase (10 μm) with two polypropylene frits). The flow rate of 0.2 M NaCl- 0.01% trifluoroacetic acid (pH 2.2) elution system was 1 cm<sup>3</sup>/min; the flow was initiated with an LKB 12000 peristaltic pump (LKB, Sweden). A sample (50 mg) was dissolved in water (2 cm<sup>3</sup>) and injected into the system with a syringe using a three-way tap. The UV absorption at 254 nm was monitored using an LKB 8300 UVCorp II UV detector (LKB, Sweden). The data were processed with the

“MultiChrom” software (Ampersand, Russia). The fractions were collected with the aid of a FRAC-10 fraction collector (Pharmacia, Sweden). The isolated products were dialyzed against water and freeze-dried.

**FTIR, HPLC, GC, and gel electrophoresis.** FTIR spectra in the 4000-400 cm<sup>-1</sup> range were acquired using an IR-8400 S Fourier transform infrared spectrophotometer (Shimadzu, Japan) in KBr pellets and using ATRP 8000A accessory for neat samples. Chromatographic analysis was performed with the use of a Smartline HPLC instrument (KNAUER, Germany) equipped with refractometric and spectrophotometric detectors. Chromatographic profiles, molecular masses and other parameters of the products were obtained using the ClarityChrom GPC/SEC software (Germany). A PSS Suprema Lux SEC column (dimensions: 7.8×300 mm) (Germany) with a pre-column (dimensions: 0.6×40 mm) was used to estimate molecular masses of protein-polysaccharide conjugates. Sodium chloride solution (0.2 M) was selected as an eluent; pullulans were used as standards for calibration. Tessek C18 columns (3×150 mm, 5 μm) (Czech Republic) were used in fraction analysis; elution was performed with a linear gradient in water-phosphate buffer system (pH 2.4) (0-100%, 15 min).

Gas chromatographic analysis was performed with the aid of a 7820A unit (Agilent Technologies, France) that included a quartz capillary column (dimensions: 30 m×

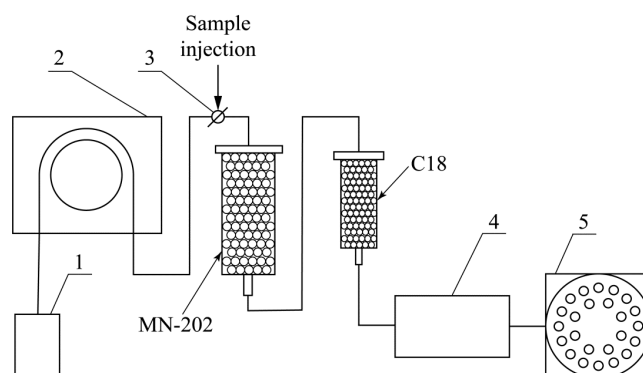


Fig. 1. Experimental setup of the protein-polysaccharide two-step isolation process: 1 – solvent vessel, 2 – peristaltic pump, 3 – tree way injection tap, 4 – UV detector, 5 – fraction collector.

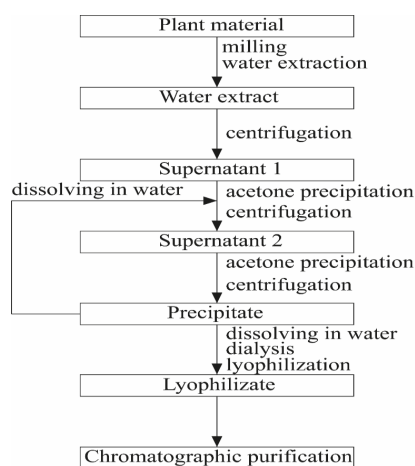


Fig. 2. Isolation of protein-polysaccharide conjugates from plant raw material.

0.32 mm) packed with the NR-20 stationary phase and a flame ionization detector ( $T_{\text{detection}}=300^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{injection}}=290^{\circ}\text{C}$ , carrier gas: helium, flow rate:  $40\text{ cm}^3/\text{min}$ ). Conjugate was preliminary hydrolyzed with trifluoroacetic acid in a sealed ampoules and sialylated. Arabinose, inositol, glucose, galactose, and fructose were used as standards using sialylation protocol. Inositol was used as an internal standard.

Sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) was carried out according to the Laemmli method [9] on the plates with the dimensions  $10\times 10.5\text{ cm}$  coated with a minigel layer 1.5 mm thick. A Mighty Small electrophoresis unit (Mighty Small II, Hoefer Pharmacia Biotech Inc., San Francisco, CA) was used in SDS-PAGE analysis. The concentrations of polyacrylamide in the resolving gel were 7.5 and 10.0%; its concentration in the stacking gel was 4%. These gels were prepared with the use of 0.375 M Tris-Cl (pH 8.8) and 0.125 M Tris-Cl (pH 6.8) solutions, respectively. The electrophoresis buffer (pH 8.3) contained Tris base (0.02 M) and glycine (0.192 M). All buffers contained 0.1% of SDS. A typical separation process lasted for 4 h at  $10^{\circ}\text{C}$  with a current of 20 mA per gel.

## Results and discussion

The key issue in isolation of polysaccharides and their conjugates from plant raw materials is separation of target products from the highly cross-linked matrix that is

deposited on cellular wall during suberisation and consists of various lipid polymers, suberins, and lignin-like phenolics [10]. The conventional extraction methods involving subsequent re-precipitation of the target products are characterized by low reproducibility and low yields; as a rule, additional chromatographic purification of the products is required. Using a conventional procedure for the isolation of protein-polysaccharide conjugates (fig. 2) we isolated such conjugate in fairly low yield which was used as a reference in proposed separation process.

In this work, a simple and efficient low-pressure flash chromatographic unit was developed with the purpose of isolation of protein-polysaccharide conjugates from the aqueous extract that contained water-soluble components of potato rootlets. The setup includes two cartridges; the first cartridge filled with hypercrosslinked biporous styrene-divinylbenzene sorbent is intended for sorption of the cross-linked refuse matrix. The second cartridge serves for fine separation of the target fractions. A characteristic flash chromatography profile is presented in fig. 3 (A). The SEC, IR, and electrophoresis data indicate that the first fraction contains proteins with the average MM equal to 50-70 kDa; the second broad peak can be attributed to the protein-polysaccharide conjugate, and the third fraction contains unidentified washout.

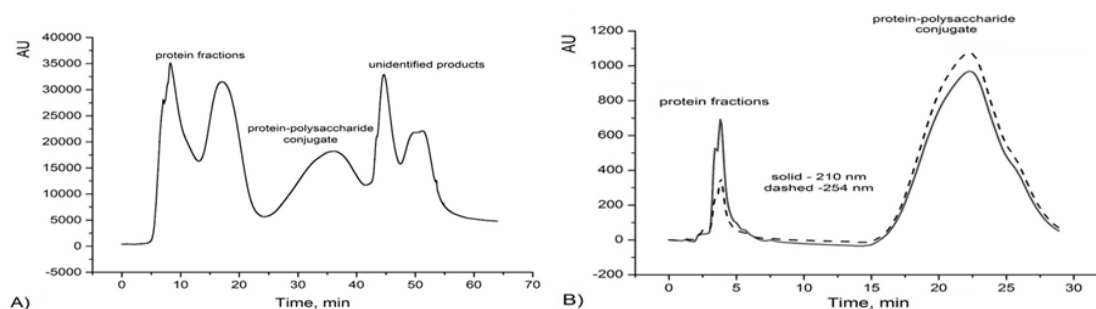


Fig. 2. Characteristic flash chromatography (A) and HPLC (B) profiles obtained using the C18 stationary phase. Linear gradient elution (eluent: water–phosphate buffer system (pH 2.4)).

The fractions were compared using reversed-phase HPLC performed under identical elution conditions (linear gradient, water – phosphate buffer system (pH 2.4)). A typical HPLC profile of the protein-polysaccharide conjugate is presented in fig. 3 (B). It is suggested that the protein and polysaccharide components are not linked by covalent bonds, which evidenced from HPLC data in different buffer elution systems (phosphate, citrate). Apparently, they are associated due to some non-specific interactions, because the ratio between intensities of the two main peaks in the HPLC profile depends on pH of the medium.

The results obtained by IR spectroscopy, gas chromatography (GC), size exclusion chromatography, and gel electrophoresis were used to suggest possible composition of the investigated protein-polysaccharide conjugate.

The most intensive bands in the IR spectra were used as “fingerprints”. The characteristic bands at 1725 and 1648  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to  $\nu_s\text{COO}$  and  $\nu_s\text{NHC(O)}$  vibrations of proteins. The 1200-950  $\text{cm}^{-1}$  region is characteristic of combined vibrations of saccharide ring (C-OH, C-O-C, C-C); the anomeric region (950-750  $\text{cm}^{-1}$ ) is attributed to the overlapped C-O and C-C stretching vibrations of glycoside and pyrane rings.

The complicated area of IR spectrum (1250 750  $\text{cm}^{-1}$ ) was interpreted using monosaccharide standards. Thus, the intense band at 979  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to glucuronic acid; the bands at 1073  $\text{cm}^{-1}$  and 883  $\text{cm}^{-1}$  are related to galactose; the peak at

1136  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to glucose; the complex pattern near 1200  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to combined C-OH, C-O-C, C-C vibrations of various saccharide residues (arabinose, glucose, mannose) [11, 12].

The IR data agree well with the results of GC analysis. The GC data allowed us to evaluate percentages of monosaccharides (after hydrolysis of conjugate and sialylation of products) in the studied samples. The samples contain arabinose (17.4%), galactose (23.8%), glucuronic acid (13.1%), galacturonic acid (14.6%), xylose (2.5%), fructose (1.6%), and glucose (9.6%). Thereby, it may be concluded that the isolated polysaccharide could be assigned to the class of branched arabinogalactans.

The molecular mass of the isolated protein-polysaccharide conjugate was evaluated by SEC with the use of pullulan standards; the peak value was equal to 90 kDa. The molecular mass of the protein component was estimated by SDS-PAGE using the standard protein kit and was found to be 60 kDa. Analytical data obtained for both products, isolated using conventional precipitation method and flash-chromatographic procedure were similar.

## Conclusions

A low-pressure flash chromatographic system was developed for the isolation of protein-polysaccharide conjugates from potato rootlets. The FTIR, HPLC, GC, and gel electrophoresis data were used to propose probable composition of the conjugates consisting of arabinogalactane polysaccharide and protein with average MM 60 kDa.





### 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. Wasser S.P. Medicinal mushrooms as a source of antitumor and immunomodulating polysaccharides. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002; 60: 258-274. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1076-7>
2. Zong A., Cao H., Wang F. Anticancer polysaccharides from natural resources: A review of recent research. *Carbohydrate Polymers*. 2012; 90: 1395-1410. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.026>
3. Furrer A., Cladis D.P., Kurilich A., Manoharan R., Ferruzzi M.G. Changes in phenolic content of commercial potato varieties through industrial processing and fresh preparation. *Food Chem*. 2017; 218: 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.126>
4. Aversano R., Contaldi F., Adelfi M.G., D'Amelia V., Diretto G., De Tommasi N., Vaccaro C., Vassallo A., Carputo D. Comparative metabolite and genome analysis of tuber-bearing potato species. *Phytochemistry*. 2017; 137: 42-51. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2017.02.011>
5. Zhang Q.-W., Lin L.-G., Ye W.-C. Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review. *Chinese Medicine*. 2018; 13: 1-26. <http://dx.doi.org/10.1186/s13020-018-0177-x>
6. Reid R.G., Sarker S.D. Isolation of Natural Products by Low-Pressure Column Chromatography. *Natural Products Isolation*. 2012; 864: 155-187. [https://doi.org/10.1007/978-1-61779-624-1\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-61779-624-1_7)
7. Shi L. Bioactivities, isolation and purification methods of polysaccharides from natural products: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016; 92: 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.100>
8. Ding X., Zhu F., Gao S. Purification, antitumour and immunomodulatory activity of water-extractable and alkali-extractable polysaccharides from *Solanum nigrum* L. *Food Chem*. 2012; 131: 677-684. <https://doi.org/10.1016/J.FOOD-CHEM.2011.09.060>
9. Laemmli U.K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T44. *Nature*. 1970; 227: 680-685. <https://doi.org/10.1038/227680a0>
10. Ranathunge K., Schreiber L., Franke R. Suberin research in the genomics era – New interest for an old polymer. *Plant Science*. 2011; 180: 399-413. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.11.003>
11. Synytsya A., Novak M. Structural analysis of glucans. *Ann. Transl. Med*. 2014; 2: 17. <https://doi.org/10.3978/j.issn.2305-5839.2014.02.07>
12. Kacurakova M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*. 2000; 43: 195-203. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00151-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00151-X)

### Информация об авторах / Information about the authors

**Н.И. Горшков** – к.х.н., старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург, Россия

**N.I. Gorshkov** – PhD, senior researcher, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russian Federation, [ngorshkov@mail.ru](mailto:ngorshkov@mail.ru)



**А.С. Кириллов** – аспирант, младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург, Россия

**И.И. Малахова** – к.х.н., старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург, Россия

**В.Д. Красиков** – д.х.н., главный научный сотрудник, руководитель лаборатории, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург, Россия

**A.S. Kirillov** – graduate student, junior research assistant, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russian Federation, e-mail: [anton.kirillov@pharminotech.com](mailto:anton.kirillov@pharminotech.com)

**I.I. Malakhova** – PhD, senior researcher, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russian Federation, [iimalahova@mail.ru](mailto:iimalahova@mail.ru)

**V.D. Krasikov** – DrSci, Chief Scientific Officer, head of the laboratory, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russian Federation, [lenchrom@hq.macro.ru](mailto:lenchrom@hq.macro.ru)

*Статья поступила в редакцию 25.08.2022; одобрена после рецензирования 5.12.2022; принята к публикации 12.12.2022.*

*The article was submitted 25.08.2022; approved after reviewing 5.12.2022; accepted for publication 12.12.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Original article

УДК 541.542

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10681

### Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography

Elena A. Zaitceva<sup>1</sup>, Alexey A. Dolgonosov<sup>1✉</sup>, Anatoliy M. Dolgonosov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russian Federation, lex.dolgo@gmail.com<sup>✉</sup>

**Abstract.** The previously proposed method for the three-parameter characterization of stationary phases in gas chromatography, which proved to be accurate and informative in the description of well-studied mid-polar phases, has been adapted for ionic liquids. The three-parameter characteristic method is based on the theory of intermolecular interactions in the sorbate-sorbent system developed by the authors. It is shown that the parameters of dispersion, electrostatic and hydrogen bonds for calculating the interaction of an ionic liquid with a sorbate molecule are the sum of the corresponding characteristics of the cation and anion. Two methods of calculation are considered: according to the direct problem - the method of a priori calculation of the characteristics of an ionic liquid according to the structural formula, and according to the inverse problem - the method of characterizing stationary phases from experimental data in the form of Kovacs indices, McReynolds constants, etc. An analysis of the obtained results is carried out for mutual correspondence of the calculation results for direct and inverse problems. The possibility of classifying stationary phases based on ionic liquids according to polarity and hydrophilicity characteristics by plotting them on the chromatographic phase selectivity map is demonstrated.

**Keywords:** gas chromatography, intermolecular interactions, stationary phase, polarity, hydrophilicity, ionic liquids.

**For citation:** Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A., Dolgonosov A.M. Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 598-611. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10681>

Научная статья

### Теоретическое описание и расчет характеристик неподвижных фаз для газовой хроматографии на основе ионных жидкостей

Елена Александровна Зайцева<sup>1</sup>,

Алексей Анатольевич Долгоносов<sup>1✉</sup>, Анатолий Михайлович Долгоносов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Россия, lex.dolgo@gmail.com<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Предложенный ранее метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз в газовой хроматографии, который показал свою точность и информативность при описании хорошо изученных среднеполярных фаз, адаптирован для ионных жидкостей. Метод трехпараметрической характеристики основан на развиваемой авторами теории межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Показано, что параметры дисперсионных, электростатических и водородных связей для расчета взаимодействия ионной жидкости с молекулой сорбата являются суммой соответствующих характеристик катиона и аниона. Рассматриваются два способа расчета: по прямой задаче – способу априорного расчета характеристик ионной жидкости по структурной формуле и по обратной задаче – способу характеристики неподвижных фаз по экспериментальным данным в виде индексов Ковача, кон-



стант МакРейнольдса и т.п. Проводится анализ полученных результатов на взаимное соответствие результатов расчета по прямой и обратной задачам. Демонстрируется возможность классификации неподвижных фаз на основе ионных жидкостей по характеристикам полярности и гидрофильности путем их нанесения на карту селективности хроматографических фаз.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, межмолекулярные взаимодействия, неподвижная фаза, полярность, гидрофильность, ионные жидкости.

**Для цитирования:** Зайцева Е.А., Долгоносов А.А., Долгоносов А.М. Теоретическое описание и расчет характеристик неподвижных фаз для газовой хроматографии на основе ионных жидкостей // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 598-611. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10681>

## Introduction

Depending on the analytical task, the gas chromatography (GC) method uses capillary columns with stationary phases (SP) of low, medium, and high polarity. Ionic liquids (ILs) are promising high polarity phases. Ionic liquids are called salt melts, consisting of an organic cation paired with an organic or inorganic anion, with a melting point below 100°C. ILs became widely known in the 1980s due to their potential applications in organic synthesis, electrochemistry, and analytical chemistry for separation and extraction processes. The use of ILs as highly polar chromatographic SPs has a number of advantages over other phases, in particular, due to high polarity and thermal stability [1-6]. Despite the large number of publications on the study of ionic liquids, there is no comprehensive description of their structural properties, there is no information even on dipole moments, which greatly complicates the characterization of ILs as chromatographic phases; thus, the theoretical description of the properties of ionic liquids is extremely important.

To solve the problems of increasing the selectivity of the GC method, various methods of classifying SPs according to a number of parameters are considered. Multiparametric methods of Rohrschneider, McReynolds [7-10] and Abraham [11-12] are known for classifying phases according to Kovacs indices obtained using special chromatographic experiments. There are also a number of one-dimensional schemes for characterizing SP, which include the method of hydrophobic-hydrophilic balance [13], which determines one parameter of SP in the experimental system octanol - water. Statistical

analysis of a large amount of data, carried out in [14], showed that two independent parameters are necessary and sufficient to compare the selectivity of polar phases, which indicates the redundancy of multiparameter schemes and the insufficiency of one-dimensional classification schemes. The main disadvantages of these methods are their empiricism, laboriousness, and the impossibility of predicting phase characteristics from their structural formula. These shortcomings can be avoided with the help of the theory of intermolecular interactions (IMI), in which dispersion, electrostatic and hydrogen bonds should be described.

The approach of the authors is based on the theory of generalized charges (TGC) [15], which is a quantum-statistical theory of interatomic interactions; in particular, TGC has been successfully used to calculate the adsorption of non-polar substances [16, 17]. In works [18, 19] the quantum mechanical theory of hydrogen bond (H-bond) has been developed. A new theoretical approach to the description of a general type of intermolecular interactions (IMI) was used as the basis for the method of three-parameter characteristic of SP for GC [20-26]. This method has shown its effectiveness in describing phases based on polysiloxanes and polyethylene glycol [22, 23, 25].

The purpose of this work is to describe and classify ionic liquids as SP: extension of the three-parameter characteristic method to the case of IL; obtaining characteristics of polarity and hydrophilicity of IL from experimental data; a priori calculation of IL characteristics by their structure; classification of ILs compared to traditional SPs for GC.

## Theoretical part

### Extension of the three-parameter characteristic method to the case of ionic liquids.

The method for describing the IMI in GC is based on a general expression for the total energy of sorption of a molecule on SP, which contains three independent energy contributions [15-18]:

$$U(r) = U_{np}(Q_i, Q_{sp}, r) + U_{dp}(\mu_i^2, \mu_{sp}^2, r) + n_H E_H(r), \quad (1)$$

where  $U_{np}$  is the non-polar interaction energy is a van der Waals potential of the Lennard-Jones potential type derived using the TGC [15],  $U_{dp}$  – polar interaction energy, which is expressed as the sum of the Reinganum-Keesom orientational bond [27-28] and the Debye-Falkenhagen inductive bond;  $n_H$  is the average number of H-bonds between the adsorbate and SP,  $E_H$  is the H-bond energy (a value considered as a lower estimate);  $Q_i, Q_{sp}$  – generalized charges (CG) of the adsorbate (i) and SP (sp), respectively,  $\mu_i, \mu_{sp}$  are the dipole moments of the adsorbate and SP, and  $r$  is the intermolecular distance.

The chromatographic and SP characteristics are related through the reduced IMI equilibrium energy  $u_i$ . The equation for the equilibrium distance is obtained by equating the derivative of function (1) to zero. By substituting the value of the equilibrium distance into the original expression, the equilibrium energy is obtained  $U_{min}$ . The reduced energy  $u_i$  is defined as the ratio  $U_{min}$  to the contribution of the non-polar interaction  $U_{np}$  to the equilibrium energy [20-23]:

$$u_i = \frac{U_{min}}{U_{np} \frac{U_{dp} E_H}{U_{np} U_{np}} 2^{1/3}} \quad (2)$$

where the notation  $A = 21.88 \cdot \frac{n_{Hsp}}{Q_i \cdot Q_{sp}}$ ,  $B = 1 + c \left( \frac{\mu_i^2}{Q_i} + \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}} + c_T \frac{\mu_i^2 \mu_{sp}^2}{Q_i Q_{sp}} \right)$ ,  $c = \frac{0.9676}{e^2 a_0^2}$ ,  $c_T = \frac{0.1347}{a_0^3 k_B T}$ ,  $e$  is the elementary charge,  $a_0$  is the Bohr radius,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the temperature.

The expressions for quantities  $A$  and  $B$  include the characteristics of the stationary phase in the form of the following relations:

*polarity* of the SP – the ratio of the square of the dipole moment of the SP to its GC:

$$v_{sp} = \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}}, \quad (3)$$

*hydrophilicity* of SP – the ratio of the average number of H-bonds that SP can form with an adsorbate to its GC:

$$w_{sp} = \frac{n_{Hsp}}{Q_{sp}}, \quad (4)$$

Polarity and hydrophilicity are responsible for different properties of the SP, expressions (3) and (4) are mathematical definitions of the desired characteristics of the SP [19]. Methods for determining the parameters of molecules ( $Q, \mu, n_H$ ) from the structural formula [22-25] are well known. It is obvious that the characteristics of polarity and hydrophilicity can also be found directly from the structure of the molecules. For brevity, the polarity and hydrophilicity characteristics are hereinafter referred to as the selectivity characteristics.

Peculiarities of describing the potential of an ionic liquid. The cationic and anionic parts of the IL are interconnected by a non-rigid ionic bond, so expression (1) is the *sum* of two parts: one for the interaction of the adsorbate with cations, the other with anions. The common terms of the summands of this expression are the adsorbate parameters. In this regard, the IL parameters are expressed through the parameters of the cationic and anionic parts as follows:

$$Q_{sp} = Q_{sp+} + Q_{sp-}, \quad (5.1)$$

$$\mu_{sp}^2 = \mu_{sp+}^2 + \mu_{sp-}^2; \quad (5.2)$$

$$n_{Hsp} = 2(n_{Hsp+} + n_{Hsp-}); \quad (5.3)$$

where the indices “+” and “-” refer to the cation and anion of the IL, respectively.

The parameter  $n_H$  in certain cases is expressed by the product [22]:

$$n_H = n_{Hi} \cdot n_{Hsp},$$

where  $n_{Hi}$  refers to the adsorbate molecule, and  $n_{Hsp}$  is the SP parameter. In the case of homogeneous phases, for example based on polyethylene glycol, the parameter  $n_{Hi}$  is 1 for hydrophilic adsorbates such as small



molecules of alcohols. The formula for calculating the parameter  $n_H$  is given in [19], it has a coefficient of  $\frac{1}{2}$  due to the fact that the adsorbate molecules in the gas phase approach the SP surface on one side. In the case of IL, we have a mixture of two equal amounts of different molecules. Due to the narrow orientation of H-bonds, the adsorbate most likely interacts with either the cation or anion of the IL, so the adsorbate parameter  $n_{Hi}$  will be equal to  $\frac{1}{2}$  instead of 1. From this it follows that, in order to calculate  $n_{Hsp}$  in the case of binary mixtures, to obtain a real value  $n_H$ , the total phase parameter should be doubled, as shown in formula (5.3). Due to the doubling of the phase parameter, the coefficient  $\frac{1}{2}$  in formula (18) is removed (see below).

Obtaining polarity and hydrophilicity characteristics of IL from experimental data (inverse modeling method). The characteristics of polarity and hydrophilicity can be calculated from the reduced sorption energy (2), which is determined from a chromatographic experiment on the retention indices of molecules on the stationary phase under study. The reduced energy is inversely proportional to the generalized charge of the molecule and is equal to 1 for non-polar objects. The connection of GC with the Kovacs index  $I_n$  for  $n$ -alkane ( $Q_n = (6n + 2)^{3/4} \equiv (0.06I_n + 2)^{3/4}$ , where  $n$  is the carbon number) leads to the identity for non-polar phases:  $u_i = Q_i^{-1}(0.06I_i + 2)^{3/4} \equiv 1$ . As shown in [31], this dependence of the reduced energy on the Kovacs index can be approximately generalized to the case of sorption of an arbitrary molecule:

$$u_i \approx Q_i^{-1}(0.06I_i + 2)^{3/4}, \quad (6)$$

where  $I_i$  is the Kovacs index of the adsorbate molecule on the studied SP.

The polarity and hydrophilicity characteristics of SPs are calculated from experimental data separately for polar adsorbate molecules belonging to different hydrophilicity classes. Molecules with  $n_{Hi} = 0$  belong to the class  $M_0$  and participate only in

the calculation of the *SP polarity*. And hydrophilic molecules with  $n_{Hi} > 0$  belong to the class  $M_1$  and are involved in the calculation of the *SP hydrophilicity*. Our studies have shown that data for two polar molecules belonging to different hydrophilicity classes are sufficient to calculate polarity and hydrophilicity.

The stages of obtaining the polarity and hydrophilicity characteristics of ILs from experimental data are described in [32-33]. Let us consider this problem for phases based on IL.

1. Obtaining experimental data on the retention of adsorbates on the studied SP. It is convenient to use data from the literature on testing SP by traditional methods. The work uses McReynolds constants for standards from different classes given in [34].

2. Determination of polarity and hydrophilicity of test adsorbates according to their structural formula. Table 1 gives the characteristics of two standards of the McReynolds method – butanol-1 and pentanone-2 - belonging to the classes  $M_1$  and  $M_0$ , respectively (subscripts are adopted below: “y” for butanol-1 and “z” for pentanone-2). The adsorbate parameters were obtained as follows. Generalized charges are calculated from the structure of adsorbate molecules according to the formula for an individual molecule [24-26, 33]:

$$Q = (N_\sigma + N_\pi\sqrt{2} - s)^{3/4}, \quad (7)$$

where  $N$  are the numbers of  $\sigma$ - and  $\pi$ -electrons, respectively,  $s$  is the number of screened electrons. The experimental values of the dipole moments are given in reference books (e.g., [35]). The average number of H-bonds – in this case, the probability of the formation of one bond is calculated by the formula, derived in [19] for alcohols:

$$n_H = \sqrt{Q_d/Q_{mol}}, \quad (8)$$

where  $Q_d$  is the GC of the donor group, i.e. in this case, the hydroxyl group ( $Q_d = 2.80$ );  $Q_{mol}$  – GC of the butanol-1 molecule ( $Q_{mol} = 12.17$ ).

3. Calculation of the dimensionless sorption energy  $u_e$  of the standard is carried out

according to formula (6), transformed for calculation by the McReynolds constant [23, 3233]:

$$u_e \approx \left(1 + 0.06x_e Q_e^{-4/3}\right)^{3/4} \quad (9)$$

where  $x_e$  is the McReynolds constant corresponding to the retention of the reference on the phase under study,  $Q_e$  is the reference GC.

4. Calculation of the polarity of the SP according to the formula:

$$v_{sp} = \frac{\sqrt{u_z} - 1 - cv_z}{c(1 + c_T v_z)} \quad (10)$$

5. Calculation of the hydrophilicity of SP according to the formula:

$$w_{sp} = 7.62 \times 10^{-3} \frac{u_y - [1 + c(v_y + v_{sp} + c_T v_y v_{sp})]^2}{w_y [1 + c(v_y + v_{sp} + c_T v_y v_{sp})]^{1/3}} \quad (11)$$

Table 2 presents the McReynolds constants for test analytes, 1-butanol (y) and 2-pentanone (z), and the results of inverse problem calculations for some IL-based SPs. It should be noted that the calculation of the characteristics and polarity from the McReynolds constants includes a systematic error (a decrease in the polarity value by

0.025 D<sup>2</sup>), as evidenced by the results obtained in [22-23, 25].

Figure 1 shows the structural formulas of the ILs considered in the work (the phase numbering corresponds to Table 2).

A priori calculation of IL characteristics from their structure (method of direct modeling problem). The characteristics of polarity and hydrophilicity are determined by formulas (3) and (4) from the structural formulas of molecules by calculating the GC, dipole moments, and the average number of H-bonds between the SP and the adsorbate (conditional probabilities of participation in the formation of the H-bond). Such a priori calculation solves the direct problem of modeling.

The solution of the direct problem for IL is considered below. According to expression (5) in paragraph 1 of the GC, the dipole moments and the parameter  $n_H$  of the cation and anion are calculated separately as characteristics of rigid fragments, and then summed for the entire IL [24].

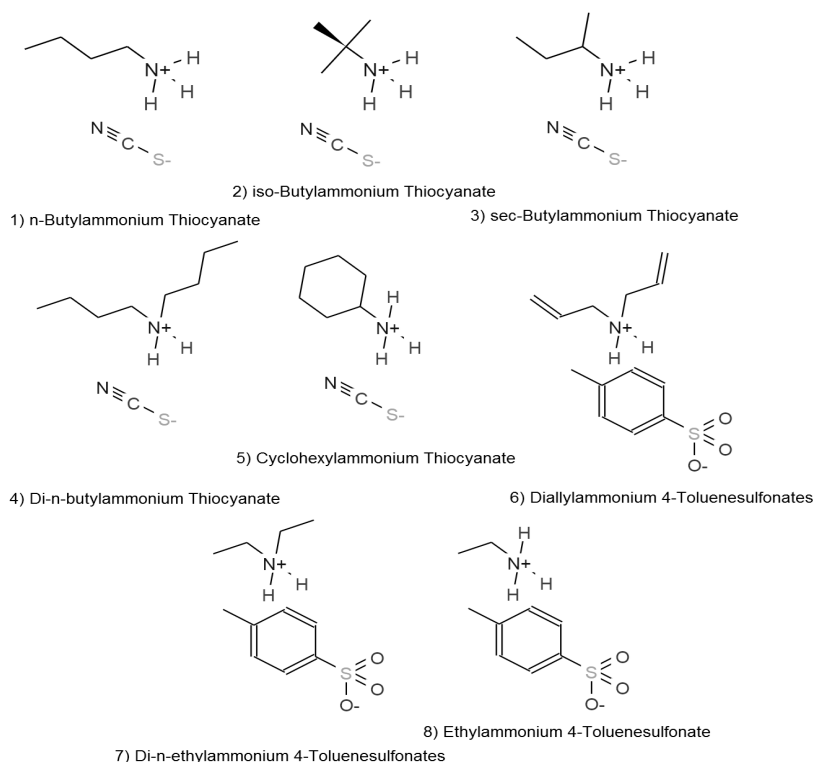


Fig. 1. Structural formulas of the ionic liquids studied in the work



Table 1. Characteristics of reference adsorbates (standards of the McReynolds method)

Reference adsorbate	$Q$	$\mu^2, D^2$	$n_H$	$\nu, D^2$	$w$
butanol-1	12.17	2.32	0.43	0.19	0.036
pentanone-2	13.08	7.73	0	0.59	0

Table 2. Results of calculation of polarity and hydrophilicity for IL

No	Ionic liquid	McReynolds constants		$u_y$	$u_z$	$\nu_{sp}, D^2$	$w_{sp}$
		$y$	$z$				
1	n-Butylammonium Thiocyanate	1070	805	2.445	2.028	0.205	0.226
2	Iso-Butylammonium Thiocyanate	1086	830	2.464	2.057	0.211	0.227
3	Sec-Butylammonium Thiocyanate	1106	870	2.488	2.103	0.221	0.229
4	Di-n-butylammonium Thiocyanate	711	485	2.002	1.647	0.119	0.163
5	Cyclohexylammonium Thiocyanate	694	491	1.981	1.654	0.121	0.158
6	Diallylammonium 4-Toluenesulfonates	902	574	2.241	1.755	0.145	0.204
7	Di-n-ethylammonium 4-Toluenesulfonates	1077	691	2.453	1.895	0.176	0.237
8	Ethylammonium 4-Toluenesulfonate	1259	797	2.667	2.019	0.203	0.272

### 1. GC calculation.

The generalized charge of an IL is determined by its structural formula according to the following expression [36]:

$$Q_{sp} = \frac{\alpha}{3} \cdot \left( \frac{e^2}{2a_0 E_1} \right)^{3/2}, \quad (12)$$

where the coefficient  $\alpha = \frac{(Q^{4/3} + s)^{3/4}}{Q} \approx 1$ ,

$E_1$  – the average energy of the electron.

The expression for the average energy of a valence electron follows from the condition for the average density of electrons that create GC [19]:

$$\bar{n} \propto N r_s^{-3} \propto N E_1^{3/2} = \sum_{i=1}^{N_b} z_i (E_{bi}/z_i)^{3/2},$$

from where

$$E_1^{3/2} = N^{-1} \sum_{i=1}^{N_b} z_i (E_{bi}/z_i)^{3/2} \quad (13)$$

where  $N_b = N_\sigma/2$  is the number of covalent bonds in the molecule falling within the shielding sphere;  $E_{bi}$  and  $z_i$  – energy and doubled multiplicity of the  $i$ -th covalent bond;  $N = N_\sigma + N_\pi = \sum_{i=1}^{N_b} z_i$ .

In a particular case, for the boundary of the electron cloud of organic molecules, we

find from (13) that the average electron energy is  $E_1$  calculated from the structural formula of SP molecules according to the formula for alkanes taken from [36] and adapted for nitrogen-containing compounds:

$$E_1(n, m_3, m_4, s) =$$

$$a \left[ \frac{6m_3 + 12m_4 + 14 - s + 2^{-3/2}(6n - 12m_3 - 18m_4 - 12)}{6n + 2} \right]^{2/3} \quad (14)$$

where  $n$  is the number of carbon (C) and nitrogen (N) atoms,  $m_3$  is the number of three-substituted C atoms,  $m_4$  is the number of four-substituted C atoms,  $a = E_{1,C-}/2 = 228.1$  kJ/mol. To calculate the number of screened electrons  $s$  in the case of small molecules, you can use a simple counting rule: 1) if there are no three- and four-substituted carbon atoms in the molecule, the number of screened electrons  $s$  is equal to 0; 2) in the presence of three- and / or four-substituted C atoms,  $s$  is equal to 1 and 3, respectively, for each three- and four-substituted C atom. For nitrogen-containing compounds, the value of  $s$  increases by the number of N atoms.





Table 3. Reference data on bond energies [37-40]

Bond	Energy $E$ , kJ/mol
C-N	873.0
S-C	550.0
C-C	456.2
C $\equiv$ C (benzene)	490.0
S=O	400.4

Table 4. Generalized charges of IL according to formula (12) (IL numbering corresponds to Table 2)

No	$Q_{sp+}$	$Q_{sp-}$	$Q_{sp}$
1	7.70	8.52	16.22
2	6.78	8.52	15.30
3	7.41	8.52	15.93
4	8.81	8.52	17.33
5	15.36	8.52	23.88
6	8.08	9.69	17.77
7	7.06	9.69	16.75
8	5.52	9.69	15.21

If there is a cycle compound in the structure (IL No. 5), expression (14) takes the following form:

$$E_1(n, m_3, m_4, s) = a \left[ \frac{2\sqrt{2}(6m_3+12m_4-s)+(6(n-1)-12m_3-18m_4)}{6n-1} \right]^{2/3} \quad (15)$$

For the case of a thiocyanate anion in IL, we write the expression (13) in the following form:

$$E_1 = \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{6E_{C\equiv N}^{3/2} + 7E_{SC}^{3/2}}{13} \right)^{2/3} \quad (16)$$

where  $E_{C\equiv N}$  is the binding energy of  $C\equiv N$  divided by 3  $E_{SC}$  is the binding energy of S-C.

For the toluenesulfonate anion, expression (13) is derived in the following form:

$$E_1 = \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{7E_{C-}^{3/2} + 20E_{C|}^{3/2} + 12E_{S=O}^{3/2}}{47} \right)^{2/3} \quad (17)$$

where  $E_{C-}$  is the C-C methyl bond energy,  $E_{C|}$  is the  $C\equiv C$  bond energy in the benzene ring divided by 1.5,  $E_{S=O}$  is the S=O bond energy. In the numerator of expression (16) there are no energies of 8 electrons of two tree-substituted C atoms, because they do not affect the formation of the boundaries of the electron cloud. The coefficients  $\frac{1}{2}$  in expressions (16) and (17) are introduced to take into account the electron energy (2 electrons for each bond).

Table 3 shows the bond energies used in the calculation of the average electron energy  $E_1$ . Table 4 shows the GC for a number of ILs.

1. Determination of the dipole moment  $\mu_{sp}$ . There are no reliable data on the dipole moments of ILs in the literature, and mathematical modeling programs determine the dipole moment of these rather complex molecules with a large error. The values of the squared dipole moments for ILs can be calculated from the experimental data on the McReynolds constants. To do this, the values of the GC from Table 4 and the polarity of the IL obtained from the experimental data (see Table 2) are substituted into formula (3) and the square of the dipole moment of the IL is determined, which, in accordance with formula (5.2), is equal to the sum of the squares of the dipole moment of the cation and anion. If one of the terms is known, the other can be found. In this way, it is possible to obtain experimental information about the dipole moment in the case when there are no reference data, and the quantum mechanical calculation of the structure is difficult. Table 5 presents the results of calculating the dipole moments for some ILs.

Table 5 shows how to restore the dipole moment of the second fragment if the dipole

Table 5. Squared dipole moments for ILs expressed as the sum of squared dipole moments of the cation and anion

No	Ionic liquid	$\nu_{sp}, D^2$	$\mu_{sp}^2, D^2$	$\mu_{sp+}^2, D^2$ [37-38]	$\mu_{sp-}^2, D^2$
1	n-Butylammonium Thiocyanate	0.205	3.324	1.000	2.324
2	Iso-Butylammonium Thiocyanate	0.211	3.227	1.664	1.563
3	Sec-Butylammonium Thiocyanate	0.221	3.521	-	-
4	Di-n-butylammonium Thiocyanate	0.119	2.062	0.960	1.102
5	Cyclohexylammonium Thiocyanate	0.121	2.889	1.588	1.302
6	Diallylammonium 4-Toluenesulfonates	0.144	2.558	0.846	1.712
7	Di-n-ethylammonium 4-Toluenesulfonates	0.176	2.947	0.846	2.101
8	Ethylammonium 4-Toluenesulfonate	0.203	3.087	1.488	1.598

moment of one of the IL fragments is known. For example, by taking the known values of the squared dipole moments of substances similar in structure to cations [37, 38, 40], one can calculate the squared dipole moments for thiocyanate and toluenesulfonate anions. Further, by averaging the values for cations with the same functional groups, new values of the squared dipole moments for anions are calculated by subtraction from the total dipole moment, and then these values were averaged for ILs Nos. 1-5 and 6-8, respectively. In particular, we averaged the squared dipole moments for IL cations Nos. 1-3, 5, and 8 with functional groups  $-\text{NH}_3^+$ , and the squares of dipole moments for cations Nos. 4, 6, and 7 with functional groups  $-\text{NH}_2^+$ . For IL cations, dipole moments (squared) were taken from reference books [37–38] for the corresponding amines: n-butylamine for IL 1 cation, tert-butylamine for IL 2, di-n-butylamine for IL 4, and etc. (see tables 5 and 6); the squared dipole moments for the anions were calculated from the difference. Table 6 gives the squares of the IL

dipole moments obtained as the sum of the parameters of anions and cations, taking into account such averaging.

2. SP polarity calculation for  $\nu_{sp}$  is given in formula (3). For the calculation, the data of tables 4 and 6 are used, the results of the calculation are given in table 8;

3. Parameter calculation for  $n_H$  is given in formula (18) (see [19] and commentary on (5.3)):

$$n_H = \frac{a\sqrt{Q_{(d)sp}} + b\sqrt{Q_{(a)sp}}}{\sqrt{Q_{(mol)sp}}}, \quad (18)$$

where  $Q_{(d)sp}$  is the GC of the donor group,  $Q_{(a)sp}$  is the GC of the acceptor group,  $Q_{(mol)sp}$  is the GC of the entire cation or anion (see Table 4),  $a$  and  $b$  are the numbers of donor and acceptor groups, respectively. Groups for ILs Nos. 1-3, 5 and 8  $-\text{NH}_2^+$  were considered as donor groups,  $-\text{NH}_3^+$  for ILs Nos. 4 and 6-7, as acceptor groups  $N \equiv C - S^-$  for ILs Nos. 1-5 and  $-\text{SO}_3^+$  for ILs Nos. 5-8 (see Figure 1). The calculation of  $Q_{(d)sp}$ ,  $Q_{(a)sp}$  and  $Q_{(mol)sp}$  is made according to the formula (7). The calculation results are shown in Table 7.

Table 6. Corrected squared dipole moments for IL, expressed as the sum of squared dipole moments of the cation and anion

No	Ionic liquid	$\mu_{sp+}^2, D^2$	$\mu_{sp-}^2, D^2$	$\mu_{sp}^2, D^2$
1	n-Butylammonium Thiocyanate	1.44	1.64	3.08
2	Iso-Butylammonium Thiocyanate	1.44	1.64	3.08
3	Sec-Butylammonium Thiocyanate	1.44	1.64	3.08
4	Di-n-butylammonium Thiocyanate	1.08	1.64	2.72
5	Cyclohexylammonium Thiocyanate	1.44	1.64	3.08
6	Diallylammonium 4-Toluenesulfonates	1.08	1.67	2.75
7	Di-n-ethylammonium 4-Toluenesulfonates	1.08	1.67	2.75
8	Ethylammonium 4-Toluenesulfonate	1.44	1.67	3.11

Table 7. Calculated values of the H-bond index  $n_H$  for some ILs (IL numbering corresponds to Table 2)

No of ILs	$n_{Hsp+}$	$n_{Hsp-}$	$n_{Hsp} = 2(n_{Hsp+} + n_{Hsp-})$
1	0.81	1.00	3.62
2	0.84	1.00	3.69
3	0.82	1.00	3.64
4	0.41	1.00	2.81
5	0.74	1.00	3.47
6	0.45	1.50	3.90
7	0.51	1.50	4.10
8	0.98	1.50	4.95

When calculating the parameter  $n_H$  for cation isomers, it is important to take into account their dependence on the number  $a$ , the number of donor groups. So, for example, for cations Nos. 1-3, 5 and 8, in which the functional group is terminal,  $a$  in expression (18) is 3 - the functional group has 3 donor hydrogen atoms; for cations Nos. 4, 6-7, in which the functional group is in the middle of the carbon chain,  $a=2$  - the functional group, respectively, has 2 donor hydrogen atoms. This explains the differences in the values  $n_H$  for the isomers. For anions, the number  $b$  is 2 and 3: for the thiocyanate anion,  $b=2$ , because it has two electronegative atoms - nitrogen and sulfur, and the toluenesulfonate anion has  $b=3$ , because the  $SO_3^-$  group has three acceptor oxygen atoms.

5. Calculation of the hydrophilicity of SP  $w_{sp}$  according to the formula (4). The calculation uses the data of tables 4 and 7.

Thus, we obtain theoretical selectivity characteristics for some ILs.

### Results and discussion

Correspondence of a priori calculations with experimental data. Table 8 presents the results of the calculation of the selectivity characteristics for IL according to the direct and inverse problems – calculation by the structural formula of IL and calculation from experimental data on chromatographic retention in the form of McReynolds constants, respectively.

Selectivity Map: Classification of ILs vs. Conventional SPs for GC. The results of the calculation of the characteristics of polarity and hydrophilicity are presented in the form of a diagram – a selectivity map. Such a graphical way of presenting data makes it easy to classify SP [33]. Figure 2 shows the

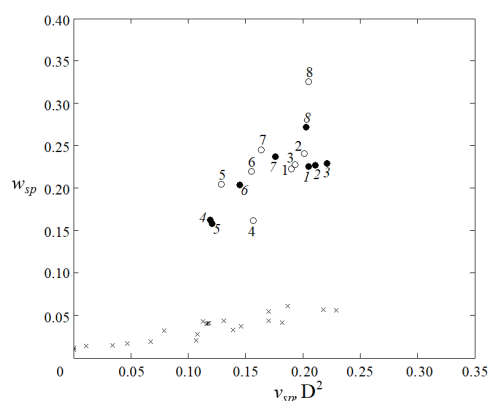


Fig. 2. SP selectivity map based on IL, phase numbering corresponds to Table 2. Designations: black circles – calculation data for the inverse problem from McReynolds constants, empty circles – calculation data for the direct problem from the IL structural formula, crosses – calculation data for the inverse problem for SP based on polyethylene glycol and polysiloxane [33].

Table 8. Characteristics of IL selectivity (IL numbering corresponds to Table 2)

No. of ILs	Direct problem		Inverse problem	
	$v_{sp}, D^2$	$w_{sp}$	$v_{sp}, D^2$	$w_{sp}$
1	0.190	0.2 2 3	0.205	0.226
2	0.201	0.241	0.211	0.227
3	0.193	0.228	0.221	0.229
4	0.157	0.162	0.119	0.163
5	0.129	0.205	0.121	0.158
6	0.155	0.220	0.144	0.204
7	0.164	0.239	0.176	0.237
8	0.205	0.326	0.203	0.272

SP selectivity map based on the ILs presented in Table 8; for comparison, experimental calculation data (●) and a priori calculation data (○) are given; crosses on the map indicate phases based on polysiloxanes and polyethylene glycol of various molecular weights.

The map shows a good agreement between the results of theoretical calculation and calculation from experimental data on retention in the form of McReynolds constants. The greatest difference in the results of the two calculation methods is observed for phases Nos. 4, 5, and 8, which can be explained by a possible inaccuracy in determining the GC and a rough estimate of the dipole moment for cyclic molecules: in the case of phase No. 8 toluenesulfonate anion. Also, the error in determining the parameters of the SP may lie in the experimental determination of the McReynolds constants, this

is obvious in the case of phases Nos. 4 and 5 – ILs have large differences in the structures of cations, which do not allow them to have the same properties. This is the subject of further study. From Figure 2 and Table 8, it can be seen that during the theoretical calculation, the sequence of SP Nos. 1-3 changes - initially, when calculating from the McReynolds constants, the phases go in the order 1-2-3, however, we see that the theoretical calculation gives the sequence 1-3-2, which is associated with differences in the isomer GCs – IL No. 2 has more shielded electrons  $s$  due to the presence of a four-substituted C atom, than in IL No. 3, which has only three-substituted C (see Figure 1), respectively, the GC is less (see Table 5). However, these differences can be neglected, they do not fundamentally contradict the experimental calculation from the

McReynolds constants, and it can be concluded that the three-parameter characteristic method is applicable for calculating IL.

Comparing the characteristics of ILs in Fig. 2 with the characteristics of SPs based on polyethylene glycol and polysiloxane with various substituents [33] (they are indicated by crosses on the selectivity map), it can be seen that the phases based on ILs have medium and high polarity and high hydrophilicity – the hydrophilicity values of the considered ILs are more than 2 times higher than common polysiloxane and polyethylene glycol SP. ILs are considered to be phases with high "polarity", however, we see that the main contribution to "polarity" is made by hydrophilicity, in other words, the ability of ILs to form an H-bond with analytes. However, due to the vagueness of the generally accepted definition of "polarity" for chromatographic phases, we can say that the results obtained are consistent with the results of experimental studies of the properties of ionic liquids.

#### Список литературы/References

1. Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N. A capillary gas chromatographic analysis of the characteristics of ionic liquid films. *J. Struct. Chem.* 2014; 55: 980-985.
2. Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N. Ionnyye zhidkosti na osnove tsianopropil'nykh kationov v kachestve vysokopolyarnykh nepodvizhnykh faz dlya kapillyarnoy gazovoy khromatografii. *Fiziko-khimiya poverkhnosti i zashchita materialov.* 2019; 55(6): 657-664.
3. Poole C.F., Atapattu S.N. Determination of physicochemical properties of ionic liquids by gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2021; 1644: 461964.

#### Conclusion

The three-parameter characteristic method has shown its effectiveness in describing the properties of stationary phases based on ionic liquids. Methods for calculating the polarity and hydrophilicity parameters of the three-parameter characteristic method from the structural formula of ionic liquids and from chromatographic retention data in the form of McReynolds constants, adapted for ionic liquids, are presented. For the first time, ionic liquids are theoretically described by their structural formula as stationary phases for gas-liquid chromatography. The obtained results of calculating the selectivity characteristics of ionic liquids in two ways do not contradict each other, which makes it possible to classify stationary phases based on ionic liquids in the same way as phases based on polysiloxane and polyethylene glycol – according to the structural formula.

#### 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.

4. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S. Ionic liquids: Physicochemical properties. Elsevier: Amsterdam; 2009. 520 p.
5. Marcus Y. Ionic liquid properties: From molten salts to RTILs. Springer International Publishing Switzerland. Cham. Switzerland. 2016. 250 p.
6. MacFarlane D.R., Pringle J.M., Kar M. Fundamentals of ionic liquids: From chemistry to applications. Wiley-VCH. Weinheim. Germany; 2017. 258 p.
7. Rohrschneider L. Die vorausberechnung von gaschromatographischen retentionszeiten aus statistisch ermittelten "polaritäten". *J. Chromatogr. A.* 1965; 17; 1-12.
8. Rohrschneider L. Eine methode zur chrakterisierung von gaschromatographischen trennflüssigkeiten. *J. Chromatogr. A.* 1966; 22: 6-22.



9. Rohrschneider L. Eine methode zur charakterisierung von gas-chromatographischen trennflüssigkeiten: II. Die berechnung von retentionsverhältnissen. *J. Chromatogr.*, 1969; 39: 383-397.
10. McReynolds W.O. Characterization of Some Liquid Phases. *J. Chromatogr. science*. 1970; 8: 685-691.
11. Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements. *J. Chromatogr. A*. 2004; 1037: 29-47.
12. Abraham M.H. Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes. *Chem. Soc. Rev.* 1993; 22; 73-83.
13. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Surovtsev I.S., Prudkovsky A.G. Kolonchnaya analiticheskaya khromatografiya kak ob'yekt matematicheskogo modelirovaniya. Voronezh: GEOKHI RAS-Voronezh GASU. 2013. 400 p. (In Russ.)
14. Juvancz Z., Cserhaiti T., Markides K.E., Bradshaw J.S., Lee M.L. Characterization of some new polysiloxane stationary phases by principal component analysis. *Chromatographia*. 1994; 38: 227-231.
15. Dolgonosov A.M. Model' elektronogo gaza i teoriya obobshchennykh zaryadov dlya opisaniya mezhatomnykh vzaimodeystviy i adsorbtsii. M.: LIBROKOM. 2009. 167 p.
16. Dolgonosov A.M. Obobshchenny zaryad v opisani adsorbtsii v oblasti Genri. *Zhurn. fiz. khimii*. 2002; 76(6): 1107-1112. (In Russ.)
17. Dolgonosov A.M. Nespetsificheskaya selektivnost' v probleme modelirovaniya vysokoeffektivnoy khromatografii. M.: KRASAND, 2012. 256 p.
18. Dolgonosov A.M. Predstavleniye o vodorodnoy svyazi, sleduyushcheye iz teorii obobshchennykh zaryadov. *Zhurnal strukturnoy khimii*. 2019; 60(11): 1765-1774. (In Russ.)
19. Dolgonosov A.M. Model' obrazovaniya vodorodnoy svyazi mezhdumolekulami para i zhidkosti. *Zhurnal strukturnoy khimii*. 2020; 61(7): 1107-1120. (In Russ.)
20. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoy fazy v gazovoy khromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy. I. Sluchay ot'sut'stviya vodorodnykh svyazey. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(4); 578-590. (In Russ.)
21. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoy fazy v gazovoy khromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy. II. Sluchay vodorodnykh svyazey. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(3); 321-332. (In Russ.)
22. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Teoreticheskaya otsenka kharakteristik selektivnosti gazokhromatograficheskikh nepodvizhnykh faz. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18(5): 676-689. (In Russ.)
23. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Trekhparametricheskaya model' mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy kak osnova dlya klassifikatsii i vybora nepodvizhnykh faz dlya gazovoy khromatografii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19(5): 525-541. (In Russ.)
24. Dolgonosov A.M. Polyarnost' i gidrofil'nost' – fundamental'nyye nezavisimyye kharakteristiki khromatograficheskikh nepodvizhnykh faz. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(3): 312-320. (In Russ.)
25. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Model' mezhmolekulyarnogo vzaimodeystviya s obrazovaniyem vodorodnoy svyazi i eyo primeneniye dlya kharakteristiki selektivnosti khromatograficheskikh faz na primere polietilenglikoley. *Zhurn. strukt. khimii*. 2020; 61(8): 1300-1311. (In Russ.)
26. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Faktory. opredelyayushchiye selektivnost' nepodvizhnykh faz k geometricheskim izomeram zhirnykh kislot v analize metodom GZHKH. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2020; 75(12): 1119-1128. (In Russ.)



27. Reinganum M. *Annalen der Physik*. 1912; 38: 649-688.
28. Keesom WH Van der Waals attractive forces. *Journal of Physics*. 1921; 22: 129-141.
29. Debye P. Van der Waals cohesion forces. *Journal of Physics*. 1920; 21: 178-187.
30. Falkenhagen M. *Journal of Physics*. 1922; 23: 87-95.
31. Dolgonosov A.M. Svyaz' energii adsorbtsii s indeksom Kovacha. vytekayushchaya iz teorii obobshchennykh zaryadov. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2015; 15(2); 168-178. (In Russ.)
32. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Karta selektivnosti nepodvizhnykh faz – graficheskiy metod sistematzatsii i poiska usloviy dlya gazokhromatograficheskogo analiza. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2021; 76(11): 963-976. (In Russ.)
33. Zaitceva E.A. «Metod opisaniya selektivnosti zhidkikh nepodvizhnykh faz v analiticheskoy khromatografii polyarnykh organicheskikh soyedineniy i ikh izomerov». Dis. ... kand. khim. nauk. Moskva: Institut geokhimii i analiticheskoy khimii im. V.I. Vernadskogo RAN. 2021. P. 123 [http://www.geokhi.ru/Thesis/2021/Кандидатские/Зайцева/Диссертация\\_Зайцева\\_ЕА.pdf](http://www.geokhi.ru/Thesis/2021/Кандидатские/Зайцева/Диссертация_Зайцева_ЕА.pdf) (last accessed 29.06.2022)
34. Cong Yao, Jared L. Anderson. Retention characteristics of organic compounds on molten salt and ionic liquid-based gas chromatography stationary phases. *Journal of Chromatography A*. 2009; 1216: 1658-1712
35. Spravochnik khimika. Pod red. B.P. Nikol'skogo. L.: Khimiya. 1966. 1071 p. (In Russ.)
36. Dolgonosov A.M. Primeneniye teorii obobshchennykh zaryadov dlya apriornogo rascheta koeffitsiyenta poverkhnostnogo natyazheniya i kriticheskoy temperatury odnorodnykh nepolyarnykh zhidkostey. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2016; 4: 952-963. (In Russ.)
37. CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. 97<sup>th</sup> Edition, Editor-in-Chief W. M. Haynes, associate Editors David R. Lide, Thomas J. Bruno. CRC Press Taylor & Francis Group. New York. 2016-2017. 2670 p.
38. Lange's Handbook of Chemistry. Fifteenth Edition. J.A. Dean, ed., McGraw-Hill. 1998. 1424 p. ы
39. Gurvich L.V., Karachevtsev G.V., Kondrat'yev V.N., Lebedev Yr.A., Medvedev V.A., Potapov V.K., Khodeyev Yr.S. Energii razryva khimicheskikh svyazey. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu. M.: Nauka, 1974. 351 p.
40. Bokach N.A., Bolotin D.S., Boyarskiy V.P., Kinzhalov M.A., Tolstoy P.M., Chulkova T.G. Spravochnyye tablitsy po teoreticheskim osnovam organicheskoy khimii i metallorganicheskoy khimii perekhodnykh elementov: uchebnoye posobiye. SPb.: Izd-vo VVM. 2020. 58 p.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Е.А. Зайцева** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

**А.А. Долгонос** – младший научный сотрудник лаборатории геохимии углерода, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

**E.A. Zaitceva** – Ph.D., Scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, e-mail: [lil-dante@mail.ru](mailto:lil-dante@mail.ru)

**A.A. Dolgonosov** – Junior scientific fellow, Laboratory of Carbon Geochemistry, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, e-mail: [lex.dolgo@gmail.com](mailto:lex.dolgo@gmail.com)



**А.М. Долгонос** – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

**A.M. Dolgonosov** – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, e-mail: [amdolgo@mail.ru](mailto:amdolgo@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 08.08.2022; одобрена после рецензирования 11.10.2022; принята к публикации 25.10.2022.*

*The article was submitted 08.08.2022; approved after reviewing 11.10.2022; accepted for publication 25.10.2022.*





## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 51-7

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10682

### **Моделирование динамики разделения компонентов экстракционной фосфорной кислоты при ее сорбционной очистке модифицированным методом удерживания кислоты**

**Михаил Александрович Казначеев<sup>1</sup>**✉,

**Николай Андреевич Тихонов<sup>1</sup>, Руслан Хажсетович Хамизов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, kaznacheev.michael@mail.ru✉

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**Аннотация.** Модифицированный метод удерживания кислоты является одним из наиболее перспективных методов очистки компонентов и разделения смеси солей и кислот в технологических процессах. Разработка теоретических представлений и построение математических моделей, с помощью которых можно изучать процесс при различном выборе режимов его проведения, является необходимым шагом к его оптимизации.

В данной работе предложена математическая модель явления, ключевыми особенностями которой являются учет химического равновесия в многокомпонентной системе и учет неоднородного характера зоны раствора внутри микропор. А именно, была выделена область вблизи полимерных нитей гелевого сорбента, в которой на молекулы действуют дипольные силы, приводящие к изменению концентраций компонентов, и, соответственно, меняющие соотношения равновесия между разными частями раствора в микропорах и количеством сорбированного вещества. На основе предложенной модели была реализована компьютерная программа, позволяющая проводить численные расчеты и сравнивать их с данными эксперимента. Модель была проверена на результатах опытов по очистке экстракционной фосфорной кислоты модифицированным методом удерживания кислоты, который применим для смесей с плохо растворимыми компонентами. Экспериментальные кривые выходных концентраций имеют специфический вид, ключевыми особенностями которых являются наличие резких пиков концентраций солей, наклон выходных кривых при промывке и др. Было выяснено, что при подборе некоторого, небольшого числа коэффициентов, модель воспроизводит всю совокупность характерных показателей выходных данных с точностью не ниже экспериментальной и таким образом позволяет определять характеристики сорбции. Предложенная модель может быть использована для описания динамики процесса в других растворах и сорбентах при соответствующих модификациях.

**Ключевые слова:** модифицированный метод удерживания кислоты, разделение солей и кислот, химическое равновесие, математическое моделирование, молекулярная сорбция.

**Для цитирования:** Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Моделирование динамики разделения компонентов экстракционной фосфорной кислоты при ее сорбционной очистке модифицированным методом удерживания кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 612-621. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10682>

Original article

### **Modelling the dynamics of separation of the components of extractive phosphoric acid during its sorption purification using a modified acid retardation method**

**Michail A. Kaznacheev<sup>1</sup>**✉, **Nikolay A. Tikhonov<sup>1</sup>, Ruslan Kh. Khamizov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, kaznacheev.michael@mail.ru✉

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation



**Abstract.** The modified acid retardation method is one of the most promising methods for purification of components and separating a mixture of salts and acids in industrial processes. The development of theoretical concepts and the construction of mathematical models that can be used to study the process with a different choice of modes of implementation is a necessary step towards its optimization.

In this study, a mathematical model of the phenomenon was proposed, the key features of which are taking into account chemical equilibrium in a multicomponent system and taking into account the inhomogeneous nature of the solution zone inside micropores. Namely, a region near the polymer filaments of the gel sorbent was identified. In this region dipole forces act on the molecules, leading to a change in the concentrations of the components, and, accordingly, changing the equilibrium ratios between different parts of the solution in micropores and the amount of the sorbed substance.

Based on the proposed model, a computer program that allows to carry out numerical calculations and compare them with experimental data was implemented. The model was tested for the results of experiments on the purification of extractive phosphoric acid by a modified acid retardation method, which is applicable to mixtures with poorly soluble components. The experimental curves of output concentrations have a specific form, the key features are the presence of sharp peaks in salt concentrations, the slope of the output curves during washing, etc. It was found that when selecting a certain, small number of coefficients, the model reproduces the entire set of characteristic indicators of the output data with an accuracy not lower than the experimental one and thus makes it possible to determine the sorption characteristics. The proposed model can be used to describe the dynamics of the process in other solutions and sorbents with appropriate modifications.

**Keywords:** modified acid retardation method, separation of salts and acids, chemical equilibrium, mathematical modelling, molecular sorption.

**For citation:** Kaznacheev M.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh. Modelling the dynamics of separation of the components of extractive phosphoric acid during its sorption purification using a modified acid retardation method. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 612-621. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10682>

## Введение

Метод удерживания кислоты является одним из наиболее перспективных методов очистки кислот от солей и разделения их смесей в технологических процессах [1-4]. Его идея заключается в том, что смесь солей и кислот с общим анионом пропускается через колонку с гелевым анионитом, находящемся в той же анионной форме, что и очищаемая кислота, чтобы исключить ионный обмен. На первом этапе процесса компоненты, содержащиеся в растворе, проникают в наноразмерные поры, сорбируются и задерживаются в них. Солевые компоненты удерживаются слабее и быстро вытесняются кислотой. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не прекратится сорбция кислоты в нанопорах и она не появится на выходе колонки. Далее осуществляется второй этап – промывка слоя в колонке водой. При этом вытесняется удержанная кислота, которая может достигать более высокой концентрации, чем в исходной смеси, а анионит регене-

рируется и возвращается в исходное состояние, что позволяет осуществлять повторяющиеся циклы разделения компонентов.

Классический вариант метода, предложенный его авторами [1], можно было использовать для нитратных и хлоридных сред или сред, не содержащих осадкообразующие солевые примеси после их отделения от кислот. Для промышленного применения метода важной задачей являлось его усовершенствование, которое было предложено в работах [5, 8] под названием: «модифицированный метод удерживания кислоты» (Modified Acid Retardation). Его идея состоит в использовании вместо воды разбавленного раствора той же кислоты, что и в исходном растворе. Для этого периодически один из циклов процесса проводят в режиме полной регенерации анионита с получением глубокоочищенных хвостовых фракций разбавленного раствора кислоты. После этого проводят несколько повторяющихся циклов процесса в условиях неполной регенерации анионита, вытесняя концентрированный раствор

удержанной кислоты указанным разбавленным раствором.

В данной работе рассматриваются результаты эксперимента [5] по очистке экстракционной фосфорной кислоты, содержащей плохо растворимые примеси. Веществами с наибольшей концентрацией (кроме фосфорной кислоты) являются соли кальция, алюминия и железа, поведение которых будет далее анализироваться в данной работе. На рисунке 1 изображены выходные кривые солей и кислоты в эксперименте [5], нормированные на входные концентрации. На первом этапе из колонки выходит раствор, несущий основное количество солей, далее осуществляется стадия вытеснения – промывка. При промывке выходит основная часть кислоты. Цикл повторяется.

Выходные кривые солей характеризуются наличием размытых пиков и более ранним снижением концентрации при промывке на выходе из колонки по сравнению с кислотой. Эти характеристики являются существенными для степени отделения вышедшей кислоты и солей.

Определение оптимальных режимов работы модифицированного метода удерживания кислоты и разработка теоретических представлений требуют построения математических моделей, с помощью которых можно изучать процесс при различном выборе его параметров. Построение моделей при этом должно опираться на имеющиеся опытные данные и воспроизводить результаты экспериментов.

Теоретическое исследование ранее было предпринято для случая хорошо растворимых компонентов [6-8]. В работе [7] было показано, что существенным явлением, определяющим всю динамику удерживания компонентов внутри колонки, является молекулярная сорбция в микропорах, недоступная прямому экспериментальному исследованию.

В настоящей работе предложена математическая модель рассматриваемого динамического процесса, учитывающая перенос вещества, химическое равновесие

между компонентами в сложной многокомпонентной системе во внешнем растворе и порах сорбента, а также кинетику молекулярной сорбции в микропорах. Реализована компьютерная программа, позволяющая проводить численные расчеты на основе предложенной модели.

Модель воспроизводит ключевые эффекты проведенных экспериментов, основные особенности имеющихся экспериментальных кривых, такие как пики выходных концентраций, наклон кривых при промывке, и позволяет определять характеристики молекулярной сорбции.

### Теоретическая часть

Построение модели будем осуществлять в рамках изложенных ниже предположений. В силу близости свойств систем:  $\text{FePO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [10] и  $\text{AlPO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [11], (имея ввиду равновесные параметры и растворимость солей) и для упрощения расчетов мы условно объединим в одну систему, используя обозначение «Fe».

На начальной стадии теоретического анализа нами была сделана попытка описания кинетики молекулярной сорбции по наиболее простому механизму, а именно: вещество переносится по проточным каналам, а в микропорах происходит его сорбция. Пусть  $c_i$  – молекулярная концентрация  $i$ -го вещества в растворе ( $i = \text{P}, \text{Ca}, \text{Fe}$ ),  $a_i$  – его концентрация в сорбированном виде,  $A_i$  – концентрация  $i$ -го вещества в сорбированном виде, равновесная значению  $c_i$ . Пусть  $c_i$  и  $A_i$  связаны условием равновесия  $\mu_i \frac{c_i}{A_i} = \frac{c_w}{A_w}$ , где индекс  $w$  соответствует молекулам воды. При этом скорость процесса сорбции пропорциональна разности  $(A_i - a_i)$ . Как показало численное моделирование, ни при каких значениях  $\mu_i$  результаты расчетов по приведенной модели не соответствуют опытным данным в рамках их точности. Следовательно, физический процесс имеет более слож-

ный характер. Необходимо рассматривать более подробную модель происходящего внутри микропор.

Будем рассматривать трехслойную модель пространства, заполненного раствором.

1-ый слой – внешний раствор, заполняющий проточные каналы между зернами сорбента. В нем выполнены уравнения переноса вещества:

$$\varepsilon \frac{\partial m_i}{\partial t} + v \frac{\partial m_i}{\partial x} = -J_i \cdot m_i|_{x=0} = m_i^b(t), m_i|_{t=0} = m_i^0(x) \quad (1)$$

индекс  $i$  обозначает рассматриваемый элемент (P, Ca, Fe),  $x$  – координата вдоль колонки,  $m_i$  – суммарная концентрация  $i$ -го элемента в содержащих его соединениях,  $\varepsilon$  – пористость сорбента,  $v$  – скорость потока сквозь колонку с сорбентом,  $J_i$  – поток элемента в микропоры.

Граничные  $m_i^b(t)$  и начальные  $m_i^0(x)$  условия определяются режимом проведения процесса. А именно, после прохождения объема раствора, содержащего смесь компонентов, на вход колонки для промывки подавался слабый раствор фосфорной кислоты с концентрацией 0.15 моль/дм<sup>3</sup>.

2-ой слой – внутренний раствор в гелевом пространстве (микропорах) зерен сорбента. Он условно делится на две части.

Первая из них - «свободный раствор», находящийся в микропорах на относительно удалении от нитей скелета сорбента. В этой части концентрации компонентов такие же, как во внешнем растворе [12]. Молекулярные концентрации в «свободном» внутреннем растворе равны  $c_i$ .

Вторая часть – это тонкий слой, примыкающий к нитям сорбента (будем для краткости называть его просто «примыкающий» слой). Обозначим молекулярные концентрации в нем, как  $\bar{c}_i$ . В этом слое проявляются силы притяжения, действующие на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Действие этих сил различно для молекул разной

степени полярности и разного размера - молекулы по-разному притягиваются к нитям. Поэтому концентрации различного вида молекул в «примыкающей» части отличается от концентраций в «свободном растворе». Поскольку объем «примыкающего» слоя примерно постоянный, то имеет место конкуренция между молекулами разного вида (включая полярные молекулы воды).

При фиксированном значении  $c_i$ , с увеличением значений  $c_j$  ( $i \neq j$ ), изменяется концентрация  $\bar{c}_i$ . Она будет уменьшаться тем больше, чем сильнее притягиваются молекулы  $j$ -го типа к сорбирующим центрам, чем они крупнее и сильнее экранируют центры сорбции от молекул  $c_i$ . Изменение  $c_i$ , при фиксированных  $c_j$ , влечет за собой изменение  $c_w$  и, тем самым, также сказывается на отношении  $\bar{c}_i/c_i$ .

Учитывая сказанное, будем считать, что связь  $c_i$  и  $\bar{c}_i$  можно представить в виде:

$$\frac{\bar{c}_i}{c_i} = 1 + \sum_j k_{ij} c_j \quad (i, j = P, Ca, Fe) \quad (2)$$

где  $k_{ij}$  пока неизвестные коэффициенты.

Мы предполагаем, что гидратированные ионы не оказывают существенного влияния на концентрации молекул в «примыкающем» слое. Расчеты химического равновесия в данной системе (см. ниже формулы 5-7) показывают, что концентрации ионов оказываются значительно ниже, чем концентрации молекул фосфорной кислоты и солей. Кроме того, ионы в гидратных оболочках по размеру превосходят молекулы и поэтому проигрывают последним в конкуренции за попадание в «примыкающий» слой.

3-ий слой – слой сорбированных молекул на поверхности нитей скелета.

Пусть  $a_i$  – концентрация  $i$  сорбированного вещества ( $i = P, Ca, Fe$ ), а  $A_i$  – концентрация  $i$ -го вещества в сорбированном виде, равновесная значению  $\bar{c}_i$ . Связь между  $\bar{c}_i$  и  $A_i$  будем описывать соотношением:

$$\mu_P \frac{\bar{c}_P}{A_P} = \mu_{Ca} \frac{\bar{c}_{Ca}}{A_{Ca}} = \mu_{Fe} \frac{\bar{c}_{Fe}}{A_{Fe}} = \frac{\bar{c}_w}{A_w} \quad (3)$$

где коэффициенты  $\mu_i$  характеризуют селективность сорбционных центров к молекулам  $i$ -го типа.

Изменение  $a_i$  во времени будем описывать соотношениями:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = J_i = \beta(A_i - a_i) \quad (4)$$

В проточном слое и внутреннем «свободном растворе» учитываем присутствие компонентов:  $H^+$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ ,  $CaHPO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(H_2PO_4)_3$ ,  $Fe_2(HPO_4)_3$ ,  $FePO_4$ .

Тогда уравнения диссоциации будут иметь вид:

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \\ K_{a2} &= \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} \quad K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} \\ K_{s1Ca} &= \frac{[H_2PO_4^-]^2[Ca^{2+}]}{[Ca(H_2PO_4)_2]} \\ K_{s2Ca} &= \frac{[HPO_4^{2-}][Ca^{2+}]}{[CaHPO_4]} \\ K_{s3Ca} &= \frac{[PO_4^{3-}]^2[Ca^{2+}]^3}{[Ca_3(PO_4)_2]} \quad (5) \\ K_{s1Fe} &= \frac{[H_2PO_4^-]^3[Fe^{3+}]}{[Fe(H_2PO_4)_3]} \\ K_{s2Fe} &= \frac{[HPO_4^{2-}]^3[Fe^{3+}]^2}{[Fe_2(HPO_4)_3]} \\ K_{s3Fe} &= \frac{[PO_4^{3-}][Fe^{3+}]}{[FePO_4]} \end{aligned}$$

Уравнения материального баланса будут иметь вид:

$$\begin{aligned} [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \\ + 2[Ca(H_2PO_4)_2] \\ + [CaHPO_4] + 2[Ca_3(PO_4)_2] \\ + 3[Fe(H_2PO_4)_3] \\ + 3[Fe_2(HPO_4)_3] + [FePO_4] \\ = m_P \\ [Ca^{2+}] + [Ca(H_2PO_4)_2] + [CaHPO_4] + \\ 3[Ca_3(PO_4)_2] = m_{Ca} \quad (6) \\ [Fe^{3+}] + [Fe(H_2PO_4)_3] + 2[Fe_2(HPO_4)_3] \\ + [FePO_4] = m_{Fe} \end{aligned}$$

Уравнение электронейтральности:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + 3[Fe^{3+}] - [H_2PO_4^-] - 2[HPO_4^{2-}] - 3[PO_4^{3-}] = 0 \quad (7)$$

Поведение системы (5-7) при заданных  $m_i$  исследовано в работе [9].

Соотношения (1-8) образует полную систему уравнений, позволяющую при заданных коэффициентах рассчитать все входящие величины. Эта система является математической моделью процесса.

### Обсуждение результатов

В модели содержатся неизвестные параметры в соотношениях (2) и (3). Дальнейшее исследование модели состоит в том, чтобы проверить:

1. Будут ли соответствовать результаты расчетов на базе модели опытным данным (рис.1) при некотором выборе этих параметров;

2. Какое минимальное количество коэффициентов нужно взять для получения соответствия результатов. Будет ли это количество меньше, чем количество характерных показателей на выходных кривых в опытах.

Для начала рассмотрим сорбцию одной лишь фосфорной кислоты. Это разумно, поскольку концентрация кислоты на порядок превышает суммарную концентрацию добавок (См. подпись под рис.1). Полагаем  $m_i^b(t) = m_i|_{t=0} = 0$  для ( $i = Ca, Fe$ ) – соединения, содержащие Ca и Fe, отсутствуют. В опытах и расчетах использовались следующие значения: пористость  $\varepsilon = 0.35$ , скорость потока  $v = 2.08 \cdot 10^{-5}$  м/с, длина колонки  $L = 0.187$  м.

Учитывая, что вода доминирует в растворе, коэффициенты  $\mu_i$  можно представить в следующем образом:

$$\mu_i = \alpha_i \frac{\bar{c}_w}{A_w} \quad (8)$$

Из уравнений (2-3) можно записать следующее выражение, похожее на формулу Ленгмюра, для равновесной концентрации  $A_p$ :

$$A_p = \frac{\alpha_P c_P}{1 + k_P c_P} \quad (9)$$

где  $\alpha_P$  и  $k_P$  являются неизвестными константами, которые необходимо определить при анализе экспериментальных данных.

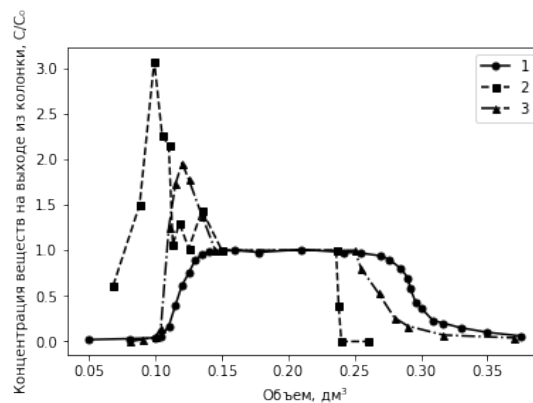


Рис. 1. Концентрации на выходе из колонки в эксперименте [5], нормированные на входные концентрации:  $C_P=2.549$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Ca}=0.024$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Fe}=0.161$  моль/дм<sup>3</sup>.

1 – фосфорная кислота, 2 – кальций, 3 – железо.

Fig. 1. The concentrations at the outlet of the column in the experiment [5], normalized to the input concentrations:  $C_P=2.549$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{Ca}=0.024$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{Fe}=0.161$  mol/dm<sup>3</sup>.

1 – phosphoric acid, 2 – calcium, 3 – iron.

Значение константы  $\beta$  (при ее правдоподобных значениях) слабо влияет на результаты расчетов. Тем самым два параметра:  $\alpha_P$  и  $k_P$ , в случае, если модель верна, должны обеспечить правильное положение (начало и конец) основного «пика» на выходной кривой, средний наклон и растянутость переднего фронта, наклон и растянутость заднего фронта. Полученное решение, при значениях  $\alpha_P = 0.5525$  и  $k_P = 0.065$ , представлено на рисунке 2 для фосфорной кислоты:

Несмотря на то, что данный расчет не учитывал влияние минорных компонен-

тов, полученные константы могут использоваться в качестве опорных значений при дальнейшем исследовании.

Рассмотрим задачу, учитывая P, Ca и Fe. Коэффициенты  $k_{ij}$  в (2) характеризуют то, насколько при увеличении концентрации  $c_i$  во внутреннем растворе за счет конкуренции в прилегающем слое уменьшается  $\bar{c}_j/c_j$ . Вначале была предпринята попытка исследовать модель в предположении, что «конкурентоспособность» всех видов молекул одинакова, то есть в (2) выполнены равенства  $k_{PP} = k_{PCa} = k_{PFe}$  и аналогичные равенства для других компонентов. При таком подходе

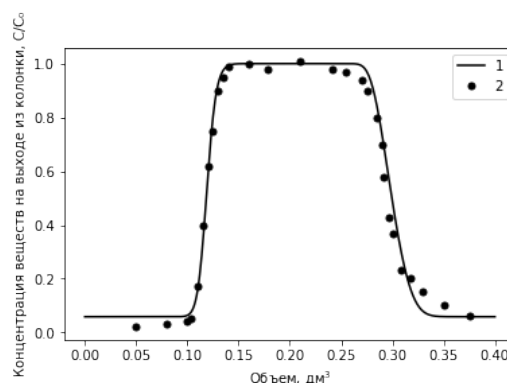


Рис. 2. Экспериментальные точки и теоретическая выходная кривая фосфорной кислоты (в относительных концентрациях фосфора). 1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальные данные.

Fig. 2. Experimental points and theoretical output curve of phosphoric acid (in relative phosphorus concentrations). 1 – theoretical curve, 2 – experimental data.

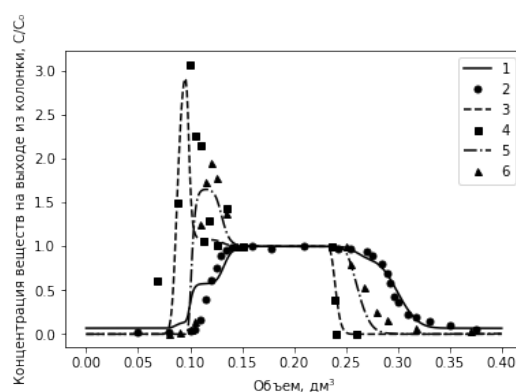


Рис. 3 Концентрации на выходе из колонки из эксперимента [5] и на основе численного моделирования. 1 – теоретическая кривая для фосфорной кислоты, 2 – экспериментальные данные для фосфорной кислоты, 3 – теоретическая кривая для кальция, 4 – экспериментальные данные для кальция, 5 – теоретическая кривая для железа, 6 – экспериментальные данные для железа.

Fig. 3 Concentrations at the outlet of the column from the experiment [5] and based on numerical simulations. 1 – theoretical curve for phosphoric acid, 2 – experimental data for phosphoric acid, 3 – theoretical curve for calcium, 4 – experimental data for calcium, 5 – theoretical curve for iron, 6 – experimental data for iron.

Таблица 1. Константы, найденные в ходе моделирования.

Table 1. Constants found during the simulation.

Константа	Величина
$\alpha_p$	0.5525
$\alpha_{Ca}$	0.665
$\alpha_{Fe}$	2.04
$k_{pp}$	0.065
$k_{pCa} = k_{pFe}$	4.3

получаемая модель имеет наименьшее число неизвестных параметров, которые нужно определить, исходя из экспериментальных данных. Однако выяснилось, что в этом случае не удастся воспроизвести наиболее существенные особенности кривых выходных концентраций. Необходимо учитывать более сложный вид зависимостей (2), в которых коэффициенты  $k_{pp}$ ,  $k_{pCa}$ ,  $k_{pFe}$  могут иметь различные значения. Как показали дальнейшие расчеты, этого оказалось достаточно, чтобы модель стала адекватно воспроизводить опытные данные.

На рисунке 3, на котором повторяются экспериментальные точки, приведенные на рис.1, для того чтобы более ясно представить детали теоретических расчетов динамических выходных кривых, показаны результаты для смеси фосфорной

кислоты и солей кальция и «железа» (суммы железа и алюминия). С учетом погрешности измерений предложенная модель успешно воспроизводит поведение экспериментально полученных выходных кривых.

При моделировании было выяснено, что имеющиеся относительно малые концентрации добавок Ca и Fe оказывают слабое влияние на соотношения  $\bar{c}_j/c_j$  ( $k_{iCa}c_{Ca} + k_{iFe}c_{Fe} \ll 1$ ) и, тем самым, на динамику процесса. Основное влияние оказывает изменение концентрации  $c_p$ . С учетом точности эксперимента, коэффициенты  $k_{CaP} = k_{CaCa} = k_{CaFe}$  и  $k_{FeP} = k_{FeCa} = k_{FeFe}$  можно положить равными нулю, а  $k_{pCa}$  и  $k_{pFe}$  равными друг другу. Для определения более точных значений



этих коэффициентов нужны более точные опытные данные.

В таблице представлены значения найденных констант, использованных в итоговом варианте. Показаны отличные от нуля значения  $k$  и константы  $\alpha_i$ , связанные с  $\mu_p$  соотношением (8).

В ходе многочисленных расчетов предпринимались попытки учитывать меньшее число действующих физических факторов (соответственно использовать меньшее число параметров), но это не позволяло воспроизвести все существенные характеристики экспериментальных данных.

Отметим, что число подобранных параметров является небольшим, учитывая число характерных показателей на выходных кривых. Во-первых, для каждого элемента необходимо воспроизвести положение, высоту и площадь пика выходной концентрации, во-вторых, положение спада всех концентраций при промывке и форму участка перехода выходных концентраций на спад, а также форму кривых концентраций при промывке.

Хорошее соответствие расчета и эксперимента свидетельствует о правомерности использования модели в рассматриваемом случае.

### **Заключение**

В работе предложена математическая модель метода удерживания кислоты для процесса очистки экстракционной фосфорной кислоты. Ключевыми особенностями данной модели являются:

### **Список литературы**

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts // *I&EC Process Design and Development*. 1963. Vol. 2. No 4. pp. 253-264. <https://doi.org/10.1021/i260008a001>
2. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-

1) использование соотношений химического равновесия в многокомпонентном растворе.

2) учет неоднородного характера зоны раствора внутри микропор. Была выделена область вблизи нитей сорбента, в которой на молекулы действуют дипольные силы, приводящие к изменению концентраций компонентов.

3) учет равновесных соотношений между разными частями раствора в микропорах и количеством сорбированного вещества.

Был построен алгоритм расчета полученной системы достаточно сложных нелинейных уравнений модели и реализована соответствующая компьютерная программа для проведения расчетов. Неизвестные коэффициенты модели были определены на основе экспериментальных выходных кривых. Было установлено минимальное число независимых коэффициентов, при котором возможно адекватное воспроизведение результатов эксперимента. Предложенная модель может быть модифицирована для описания динамики процесса при других растворах и сорбентах.

### **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.

weight electrolytes. // *Reactive and Functional Polymers*. 2000. Vol. 45. No. 2. P. 145-153. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00023-7)

3. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents // *Journal of Separation Science*. 2009. Vol. 32. Iss. 1. P. 64-73. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>





4. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. и др. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 1. С. 29-39.

5. Власовских Н.С., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х. и др. Извлечение примесей РЗМ и других металлов из фосфорной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 5. С. 605-617.

6. Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. Математическое моделирование сорбционного процесса «удерживания кислоты» из раствора // *Вестник МГУ. Серия 3: Физика. Астрономия*. 2013. № 1. С. 64-68.

7. Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. Моделирование и исследование сорбционного процесса разделения кислот и солей в растворе // *Математическое моделирование*. 2013. Т. 25. № 4. С. 3-16.

8. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N. et al. Separation of Concentrated Acid and Salt Solutions in Nanoporous Media as the Basis for a New Technology of Processing of Phosphorus-Containing Raw Materials // *Geochemistry International*. 2016. Vol. 54. no. 13. P. 1221-1235.

9. Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Влияние примесных компонентов на осаждение солей кальция в процессе очистки фосфорной кислоты на анионите методом удерживания кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 4. С. 547-554. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3639>

10. Бруцкус Е.Б. Фосфаты железа // *Труды НИИУФ*. 1943. вып. 153. С. 110-115.

11. Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F. Solubility in the system aluminum phosphate–phosphoric acid–water // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. No. 23. P. 5951-5956. <https://doi.org/10.1021/ja01652a016>

12. Феррапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин

А.Н. Равновесие в системе вода-электролит-сшитый полиэлектролит. Теория и эксперимент // *Теория и практика сорбционных процессов*. Воронеж: ВГУ. 1999. Т. 25. С. 74-82.

## References

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts. *I&EC Process Design and Development*. 1963; 2(4): 253-264.

<https://doi.org/10.1021/i260008a001>

2. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes. *Reactive and Functional Polymers*. 2000; 45(2): 145-153. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00023-7)

3. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. *Journal of Separation Science*. 2009; 32(1): 64-73. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>

4. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. Sorbционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(1); 29-39. (In Russ.)

5. Vlasovskikh NS, Khamizov S.Kh., Khamizov R.Kh. et al. Izvlechenie primesej RZM i drugih metallov iz fosfornoj kisloty. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2013; 13(5): 605-617. (In Russ.)

6. Glotova E.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N. Mathematical modeling of a sorption process for the retention of acid from a solution. *Moscow Univ. Phys. Bul.* 2013; 68(1); 65-70. (In Russ.)

7. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N., Modelirovanie i issledovanie sorbcionnogo processa razdeleniya kislot i solej v rastvore. *Math. Models Comp. Simulations*. 2013; 5(6): 501-510. (In Russ.)



8. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N. et al. Separation of Concentrated Acid and Salt Solutions in Nanoporous Media as the Basis for a New Technology of Processing of Phosphorus-Containing Raw Materials. *Geochemistry International*, 2016; 54(13); 1221-1235.

9. Kaznacheev M.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh. Influence of impurity components on the precipitation of calcium salts during the purification of phosphoric acid on anionite by the method of acid retardation. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(4): 547-554. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3639> (In Russ.)

10. Brutskus E.B. Fosfaty zheleza. in the collection Proceedings of NIUIF. 1943; 153: 110-115.

11. Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F. Solubility in the system aluminum phosphate-phosphoric acid-water. *J. Am. Ceram. Soc.* 1954; 76(23); 5951-5956. <https://doi.org/10.1021/ja01652a016>

12. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N., Ravnovesie v sisteme voda-elektrolitsshityj polielektrolit. *Teoriya i eksperiment. Theory and practice of sorption processes*. Voronezh: VSU. 1999; 25: 74-82. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**М.А. Казначеев** – аспирант кафедры математики, физический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**Н.А. Тихонов** – д.ф.-м.н., профессор кафедры математики, физический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**Р.Х. Хамизов** – д.х.н., исполняющий обязанности директора Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

**M.A. Kaznacheev** – postgraduate student, department of mathematics, Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [kaznacheev.michael@mail.ru](mailto:kaznacheev.michael@mail.ru)

**N.A. Tikhonov** – prof., grand Ph.D. (Phys.-Math.), department of mathematics, Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [niktandr@yandex.ru](mailto:niktandr@yandex.ru)

**R.Kh. Khamizov** – grand Ph.D. (Chemistry), acting director of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: [khamiz@mail.ru](mailto:khamiz@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 24.04.2022; одобрена после рецензирования 07.06.2022; принята к публикации 24.10.2022.*

*The article was submitted 24.04.2022; approved after reviewing 07.06.2022; accepted for publication 24.10.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.726

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10683

### Энергии активации ионообменных процессов

**Владимир Алексеевич Шапошник**<sup>1✉</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, v.a.shaposhnik@gmail.com✉

**Аннотация.** Были измерены контактно-разностным методом температурные зависимости удельных электропроводностей гетерогенных катионообменных мембран МК-41 и анионообменных мембран МА-41 в формах ионов различного заряда. Измерения проведены в интервале температур 20-50°C и получены экспоненциально возрастающие зависимости удельных электропроводностей от температуры. По измеренным величинам с помощью уравнения Аррениуса были рассчитаны энергии активации.

Для расчета величин энергий активации мы предположили, что они являются суммой энергии кулоновского взаимодействия противоионов с фиксированными ионами и энергии разрыва водородных связей, образуемых гидратными молекулами воды противоионов и фиксированных ионов. Энергии разрыва водородных связей были рассчитаны неэмпирическим методом квантовой химии и по уравнению Планка для деформационных колебаний молекулы воды. Электростатическое взаимодействие противоионов и фиксированных ионов было рассчитано по интегральному виду закона Кулона. Для расчета расстояний между фиксированными ионами и противоионами, эффективных величин зарядов ионов были использованы результаты квантово-химических расчетов, а для расчета диэлектрической проницаемости теория полярных молекул Дебая. Анализ полученных результатов показал, что при ионном обмене однозарядных ионов определяющим величины энергий активации фактором является энергия разрыва водородных связей. Установлено, что при возрастании зарядов противоионов увеличивается кулоновское взаимодействие противоионов и фиксированных ионов и для трехзарядных ионов величины энергий кулоновского взаимодействия сравниваются с энергиями разрыва водородных связей. Рассчитанные нами величины энергий активации удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

**Ключевые слова:** энергии активации, ионообменники, электропроводность, кулоновское взаимодействие, водородная связь, квантово-химический расчет.

**Для цитирования:** Шапошник В.А. Энергии активации ионообменных процессов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 622-629. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10683>

Original article

### Activation energies of ion exchange processes

**Vladimir A. Shaposhnik**<sup>1✉</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, v.a.shaposhnik@gmail.com✉

**Abstract.** The temperature dependences of the electrical conductivity of МК-41 heterogeneous cation-exchange membranes and МА-41 anion-exchange membranes in the form of ions of different charges were measured by the contact-difference method. The measurements were carried out in the temperature range of 20-50°C and exponentially increasing dependences of electrical conductivity on temperature were obtained. The activation energies were calculated based on the measured values using the Arrhenius equation.



For the calculation of the activation energies, we assumed that they are the sum of the energy of the Coulomb interaction of counterions with fixed ions and the energy of breaking hydrogen bonds formed by hydrated water molecules of counterions and fixed ions. The breaking energies of hydrogen bonds were calculated using non-empirical method of quantum chemistry and by Planck equation for the bending vibrations of the water molecule. The electrostatic interaction of counterions and fixed ions was calculated using the integral form of Coulomb's law. The results of quantum chemical calculations were used for the calculation of the distances between fixed ions and counterions, the effective values of the charges of the ions, and Debye's theory of polar molecules was used for the calculation of permittivity. The analysis of the obtained results showed that, in the case of ion exchange of singly charged ions, the factor determining the values of activation energies is the energy of breaking hydrogen bonds. It was established that as the charges of counterions increased, the Coulomb interaction of counterions and fixed ions increased, and for triply charged ions, the values of the Coulomb interaction energies were comparable with the energies of breaking hydrogen bonds. The calculated activation energies were in satisfactory agreement with the experimental results.

**Keywords:** activation energies, ion exchangers, electrical conductivity, Coulomb interaction, hydrogen bond, quantum chemical calculation.

**For citation:** Shaposhnik V.A. Activation energies of ion exchange processes. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 622-629. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10683>

## Введение

Понятие энергия активации было введено Аррениусом в 1889 году при обобщении результатов исследования кинетики гидролиза тростникового сахара в кислой среде [1]. Согласно представлениям Аррениуса, в реакциях участвуют только те молекулы, которым при тепловой флуктуации удастся преодолеть потенциальный барьер. Величина этого барьера определяет энергию активации  $E_a$ . Для измерения энергии активации Аррениус предложил использовать температурную зависимость скоростей реакции. В уравнении (1) для расчета энергии активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $K$  – константы скорости реакции

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (1)$$

В работе [2] приведены результаты измерений температурной зависимости удельных электропроводностей катионообменника Дауэкс-50 в различных ионных формах в контакте в бидистиллированной водой. По полученным результатам были рассчитаны энергии активации. Их величины находились в интервале от 21.4 кДж/моль для натриевой формы до 25.6 кДж/моль для тетраэтиламмония. В монографии [3] приведены результаты измерения величин энергий активации самодиффузии воды в ионообменнике

Дауэкс-50 при содержании 4% кросс-агента дивинилбензола 19.2 кДж/моль, при 16% 21.8 кДж/моль. В работе [4] методом ЯМР были измерены энергии активации катионов в перфторированных мембранах и получены величины в интервале 18.4-27.7 кДж/моль. В монографии Ю.А. Кокотова и В.А. Пасечника [5] приведены результаты измерений энергий активации при различном содержании дивинилбензола в катионообменнике Дауэкс-50. Для катионообменника с содержанием 8% кросс-агента их величины варьировались от 21.4 кДж/моль для рубидиевой формы до 31.4 кДж/моль для катионообменника в форме ионов иттрия.

## Экспериментальная часть

Нами проведены измерения удельных электропроводностей катионообменных мембран с помощью контактно-разностного метода [6]. Он заключается в том, что между электродами помещалась сначала одна мембрана, а затем две, проводили измерения электросопротивлений, а истинным принимали электросопротивление разности двух и одной мембран. Полученная разность не содержит электросопротивления слоев жидкости между мембраной и электродами, что дает ей преимущество по сравнению с контактным методом. В контактно-разностном методе необходимо находить истинное электросопротивление

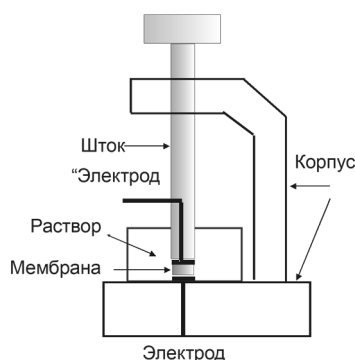


Рис. 1. Схема ячейки для измерения электропроводности мембран контактно-разностным методом

Fig. 1. Scheme of a cell for measuring the electrical conductivity of membranes by the contact-difference method

тивление вычитанием гораздо меньших величин, чем в разностном, что особенно важно при измерениях электропроводности мембран в разбавленных растворах, когда отсутствует в мембране доннановски сорбированный электролит и проявляются истинные свойства противоионов.

Рисунок 1 показывает ячейку для кондуктометрического измерения мембран разностно-контактным методом. Один платиновый электрод находился в основании ячейки, а второй на подвижном штоке. Поднимая верхний шток, мы помещали пинцетом между электродами исследуемые мембраны. Измерения одной мембраны можно рассматривать как измерение контактным методом. Измерения двух мембран, затем одной и вычитание одной из двух является спецификой контактно-разностного метода. Была исследована зависимость электросопротивления мембраны от частоты переменного тока, и установлено, что электросопротивление одной мембраны зависит от частоты переменного тока, а разность двух и одной мембран остается постоянной величиной во всем исследованном интервале частот от 100 Гц до 20 кГц. Особенностью данной ячейки является наличие термостатируемого цилиндра, заполненного раствором, в который помещали

стеклянный теплообменник, концы которого были соединены с ультратермостатом. Измерения были проведены импедансметром низкой частоты TESLA BM 507, который позволял задавать частоты в интервале от 5 до 500 кГц. Значения модуля  $Z$  и фазового угла  $\phi$  были получены непосредственно с помощью импедансметра. Полученные величины импедансов и фазовых углов для двух и одной мембраны позволяли найти активную составляющую импеданса векторным вычитанием, которое мы рассматривали как истинное электросопротивление мембраны

$$|\bar{Z}| = \sqrt{(Z_1 \cos \phi_1 - Z_2 \cos \phi_2)^2 + (Z_1 \sin \phi_1 - Z_2 \sin \phi_2)^2} \quad (2)$$

Величины активных электросопротивлений затем были переведены в удельные электропроводности  $\chi$ :

$$\chi = \frac{d}{|\bar{Z}|S}, \quad (3)$$

где  $S$  – поверхность мембраны,  $d$  – толщина мембраны, определяемая микрометром. Удельная электропроводность является кинетическим коэффициентом, соответствующим в линейной неравновесной термодинамике феноменологическому коэффициенту проводимости  $L_{ik}$ . Величина потока ионов  $J_i$  определяется суммой произведений феноменологических коэффициентов проводимости на обобщенные термодинамические силы

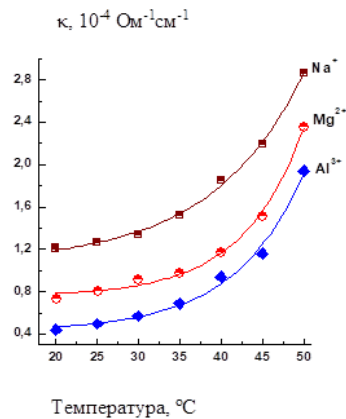


Рис.2. Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 в формах натрия, магния и алюминия от температуры

Fig.2. Dependence of the specific electrical conductivity of the MK-40 membrane in the form of sodium, magnesium, and aluminium on temperature

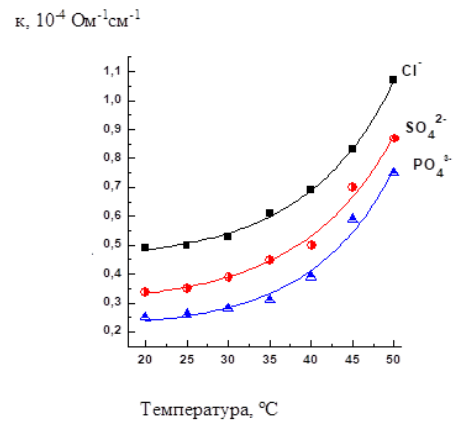


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в форме ионов хлорида, сульфата и фосфата от температуры

Fig. 3. Dependence of the specific electrical conductivity of the MA-41 anion-exchange membrane in the form of chloride, sulphate, and phosphate ions on temperature

$X_k$ , вызывающие потоки  $J_i = \sum_{n=1}^f L_{in} X_n = \sum_{n=1}^f k X_k = \sum_{k=1}^f U_n C_n X_k$  (4)

$U_n$  – подвижности ионов,  $C_m$  – концентрации ионов)

Для определения энергий активации проводили измерения удельной электропроводности мембран в равновесии с дистиллированной водой при частоте 1 кГц в диапазоне температур от 20 до 50°C с интервалом в 5°C. Рис. 2 показывает зависимости величин удельных электропроводностей от температуры для катионообменных мембран МК-40 в формах ионов натрия, магния и алюминия. Рис. 3 показывает зависимости удельной электропроводности мембраны МА-41 в формах ионов хлорида, сульфата и фосфата от температуры.

По полученным результатам мы рассчитали энергии активации с помощью уравнение Аррениуса.

$$E_a = \frac{R \ln(\kappa_2 - \kappa_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

Экспериментальные величины энергий активации приведены в табл. 1. Проведение экспериментов требует больших затрат времени и материальных ресурсов. Отсюда следует, что любая возможность

обобщить результаты и создать неэмпирическую теорию для проведения быстрых вычислительных экспериментов является закономерным результатом исследования. Так как первой стадией ионного обмена является разрыв связи фиксированный ион - противоион, то для расчета его энергии можно применить интегральный вид закона Кулона

$$E_i = \frac{|z_+||z_-|e^2}{\epsilon r}, \quad (5)$$

$z$  – числа зарядов ионов,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $r$  – расстояние между центрами зарядов фиксированного иона и противоиона). Впервые расчет кулоновского взаимодействия в ионообменнике был проведен Полеем [7], который использовал для расчета постоянную величину диэлектрической проницаемости воды, а в качестве расстояния между ионами брал сумму радиусов противоиона и фиксированного иона. Им был сделан выбор из трех различных наборов радиусов гидратированных таким образом, чтобы рассчитанная термодинамическая константа равновесия лучше согласовалась с экспериментальной. Нами для расчета чисел зарядов и расстояния между ионами был

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные данные энергий активации ионообменных мембран

Table 1. Experimental and calculated data on activation energies of ion-exchange membranes

Противоион	r, Å	ε	z	Энергии, кДж/моль		
				exp	el	calc
Na <sup>+</sup>	4.36	17.5	0.55	21.7	3.8	23.1
Ca <sup>2+</sup>	4.70	21.2	0.85	27.2	9.5	28.8
Al <sup>3+</sup>	4.84	20.2	1.36	38.4	20.8	40.1
Cl <sup>-</sup>	5.36	24.8	0.73	20.4	1.2	20.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.80	19.9	1.01	24.6	4.6	23.9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4.51	17.9	1.23	28.8	9.9	29.2

применен неэмпирический метод квантовой химии, использующий приближение МО ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей). Величина диэлектрической проницаемости была рассчитана по теории полярных молекул Дебая [8]. Результаты расчета энергии электростатического взаимодействия (*el*), чисел зарядов и расстояний между ионами приведены в таблице 1.

Сравнивая результаты расчета электростатического взаимодействия ионов в ионообменнике можно сделать вывод, что для однозарядных вклад кулоновского взаимодействия в величину потенциального барьера, который необходимо преодолеть противоиону мал и необходимо продолжить анализ химических связей в ионообменнике. Нами с Е.В. Бутырской было показано, что между молекулами гидратной воды противоиона и фиксированного иона возникает водородная связь [9]. Удовлетворительной теории водородной связи не существует, поэтому необходимо ввести допущения, которые бы позволили сделать приближенные расчеты. Попытка найти разность энергий образования репрезентативного фрагмента с его составляющими в виде гидратированного противоиона и гидратированной ионогенной группы не дали положительного результата в связи с большими ошибками при вычитании двух больших величин. В связи с этим мы приняли допущение о постоянстве энергии водородной связи в простой струк-

туре димера воды и в ионообменнике. Неэмпирический квантово-химический расчет разности энергий димера воды и двух молекул воды дал величину 19.3 кДж/моль. Особенно важно обратить внимание на то, что полученная величина тождественна величинам энергий активации энергиям активаций вязкого течения воды, самодиффузии молекул воды и диэлектрической релаксации [10]. В результате сложения величин энергий водородной связи и кулоновского взаимодействия мы получили данные, показанные в таблице 1 как рассчитанные (*calc*). Они удовлетворительно согласуются с полученными нами экспериментальными величинами энергий активации.

М.И. Шапаронов предположил показал, что для спиртов величины энергий активации могут быть рассчитаны как энергии возбуждения наименьших колебательных энергетических переходов [11]. Для воды минимальным значением для нормальных колебаний воды является деформационное и это позволило нам построить контуры нелинейной теории растворов [12]. Энергия фононов деформационных колебаний воды при возбуждении первого энергетического уровня была рассчитана нами по уравнению Планка

$$E = hc\sigma_2, \quad (6)$$

*h* – постоянная Планка, *c* – скорость света,  $\sigma_2$  – волновое число деформационных колебаний воды). Расчет дал величину 19.3 кДж/моль.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных величин энергий активации в катионообменнике с экспериментом

Table 2. Comparison of the calculated values of activation energies in a cation exchanger with experimental data

Противоион	Энергии активации, кДж/моль			Ошибки	
	Эксперимент	Расчет *	Расчет **	*	**
Натрий	21.7	23.1	7.7	6.5	64.5
Кальций	27.2	28.8	13.2	5.9	51.5
Алюминий	38.4	40.2	24.4	4.4	36.5

\* наши результаты, \*\* результаты, приводимые в работе [13]

При расчете вклада энергии водородной связи учитывался только разрыв одной водородной связи, в то время как гидратированные ионы в растворах электролитов и ионообменников связаны между собой многими водородными связями. Для объяснения выбора для расчета одной водородной связи следует использовать концепцию солитонов. Солитоны представляют собой коллективные возбуждения, перемещающиеся вдоль цепочки молекул воды со скоростью, меньшей скорости продольных волн. Эти возбуждения являются комбинациями деформационных и внутримолекулярных колебаний. Солитоны при движении не затрачивают свою энергию на излучение фононов. Это явление напоминает сверхпроводимость металлов. При ионном обмене разрыв энергией флуктуации одной водородной связи вызывает трансляцию энергии по цепи молекул воды, приводящую к последовательному разрыву и образованию водородных связей. Этот процесс можно также рассматривать также как перенос по однородной цепи молекул воды энергии водородной связи, что позволяет качественно объяснить выбор нами для расчета энергии разрыва только одной водородной связи.

А.М. Долгонос в своей публикации [13] предложил модифицированное уравнение Аррениуса, в котором из натурального логарифма отношения удельных электропроводностей ионообменника вычитаются такое же отношение для растворов (liq)

$$E_a = \frac{R \left( \ln \frac{k_2}{k_1} - \ln \frac{k_{liq2}}{k_{liq1}} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (7)$$

Критерием истинности теории является эксперимент, но, как показывают результаты, приводимые в таблице 2, рассчитанные величины по уравнению (7) не согласуются с экспериментальными результатами, в то время как вычисленные нами по уравнению Аррениуса, удовлетворительно соответствуют экспериментальным результатам, причем не только нашим, но и других авторов.

### Заключение

Проведенные нами контактно-разностным методом измерения удельных электропроводностей ионообменных мембран демонстрируют возрастающую экспоненциальную зависимость от температуры. По полученным результатам с помощью уравнения Аррениуса были рассчитаны энергии активации ионообменных мембран в формах ионов разного заряда. Для расчета энергий активации нами было принято, что их величины являются суммами энергий электростатического взаимодействия фиксированных ионов и противоионов с энергией водородной связи. Установлено, что для однозарядных ионов вклад кулоновского взаимодействия в энергию активации мал и в основном определяется энергией водородной связи. При увеличении заряда противоионов вклад электростатического взаимодействия в величины энергий активации увеличивается и вклады энергий ионной и водородной связи близки





между собой. Полученные теоретические результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

### Список литературы

1. Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1889. Band 4. P. 226-248.

2. Puri R.P., Duke F.R., Lomnes J. Electrical Conductance Studies on an Ion Exchange Resin // *Iowa State College Journal of Science*. 1956. Vol. 31. No. 1. P. 25-31.

3. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.

4. Volkov V.I., Chernyak A.V. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR // *Membranes*. 2021. Vol. 11. pp. 1-71.

5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.

6. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. Electrical Conductance on Ion Exchange Membrane using Contact-Difference Method // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 231. P. 453-459.

7. Pauley J.I. Prediction on of Cation-exchange Equilibria // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. P. 1422-1425.

8. Дебай П. Полярные молекулы. М.-Л.: ГНТИ 1931. 247 с.

9. Шапошник В.А., Бутырская Е.В. Компьютерное моделирование структуры катионообменной мембраны и элементарный акт транспорта гидратированных ионов // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. № 7. С. 880-883.

10. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975. 280 с.

11. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа. 1980. 352 с.

вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

12. Шапошник В.А. Диффузия и электропроводность в водных растворах сильных электролитов // *Электрохимия*. 1994. Т.30. № 5. С. 638-643.

13. Долгонос А.М. К дискуссии о природе селективности сильных ионитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 606-609.

### References

1. Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1889; 4; 226.

2. Puri R.P., Duke F.R., Lomnes J. Electrical Conductance Studies on an Ion Exchange Resin. *Iowa State College Journal of Science*. 1956; 31(1): 25-31.

3. Nikolaev N.I. Diffusion in membranes. M. Khimia. 1980. 232 p.

4. Volkov V.I., Chernyak A.V. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR. *Membranes*. 2021; 11: 1-71.

5. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Khimia 1970. 336 p.

6. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. Electrical Conductance on Ion Exchange Membrane using Contact-Difference Method. *Electrochimica Acta*. 2017.; 231: 453-459.

7. Pauley J.I. Prediction on of Cation-exchange Equilibria. *J. Amer. Chem. Soc.* 1954; 76: 1422-1425.

8. Debye P. Polar molecules. N.Y. 1929. 247 p.

9. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V. Computer modeling of the structure of the cation exchange membrane and the elementary act of transport of hydrated ions. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004; 40(7): 880-883.



10. Eisenberg H., Kauzmann W. Structure and properties of water. L.: Hydrometeoizdat. 1975. 280 p.
11. Shakhparonov M.I. Mechanisms of fast processes in liquids. M.: Higher School. 1980. 352 p.
12. Shaposhnik V.A. Diffusion and electrical conductivity in aqueous solutions of strong electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 1994; 30(5): 638-643.
13. Dolgonosov A.M. To the discussion on the nature of selectivity of strong ionites. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2021; 21(4): 606-609. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3646> (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

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

**V.A. Shaposhnik** – DSci in chemistry, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e- mail: [v.a.shaposhnik@gmail.com](mailto:v.a.shaposhnik@gmail.com)

*Статья поступила в редакцию 14.07.2022; одобрена после рецензирования 11.10.2022; принята к публикации 24.10.2022.*

*The article was submitted 14.07.2022; approved after reviewing 11.10.2022; accepted for publication 24.10.2022.*

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10684

### **Исследование сорбции ионов Sr и Ni из природной воды на ферритизированном цеолитсодержащем туфе Холинского месторождения**

**Валентина Алексеевна Никашина<sup>1</sup>✉, Инна Борисовна Серова<sup>1</sup>,  
Татьяна Георгиевна Кузьмина<sup>1</sup>, Владислав Евгеньевич Огнев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН Москва, Россия,  
nikashina\_v@mail.ru ✉

**Аннотация.** Цель исследования- оценить сорбционные свойства ферритизированного цеолитсодержащего туфа (ФЦСТ) Холинского месторождения (Бурятия, Читинская обл.) по отношению к ионам Sr<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>-элементам различной природы- из растворов, моделирующих минерализацию природных вод. Определен химический и фазовый состав исследуемых образцов ЦСТ и ФЦСТ. Определены изотермы сорбции Sr<sup>2+</sup> из модельного раствора питьевой воды на природной и аммонийной формах ЦСТ и ФЦСТ. Исследована кинетика сорбции Sr<sup>2+</sup> на ЦСТ и ФЦСТ из поверхностной питьевой воды и выходные кривые Sr<sup>2+</sup> из модельного раствора артезианской воды. Показано, что ФЦСТ работает намного эффективнее.

Исследована сорбция Ni<sup>2+</sup> как наименее сорбируемого иона из семейства тяжелых переходных металлов из 0.003 н раствора CaCl<sub>2</sub> (модельный раствор питьевой воды) в равновесных и неравновесных условиях при pH=6.1-6.7. Показано, что в этих условиях сорбция Ni<sup>2+</sup> невелика, выходные кривые Ni<sup>2+</sup> имеют внешнедиффузионный характер. По-видимому, в этих условиях Ni<sup>2+</sup> взаимодействует только с ОН-группами магнетита и его производными (маггемит и т.д.). Показано также, что при pH=8.0-8.3 сорбция Ni<sup>2+</sup> резко возрастает.

**Ключевые слова:** ферритизированный цеолитсодержащий туф, сорбция стронция, никеля, речная вода, артезианская вода, изотермы, кинетика сорбции, влияние pH.

**Для цитирования:** Никашина В.А., Серова И.Б., Кузьмина Т.Г. Огнев В.Е. Исследование сорбции ионов Sr и Ni из природной воды на ферритизированном цеолитсодержащем туфе Холинского месторождения // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 630-637.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10684>

Original article

### **Studying the sorption of Sr and Ni ions from natural water on a ferritized zeolite-containing tuff of the Kholinskoe deposit**

**Valentina A. Nikashina<sup>1</sup>✉, Inna B. Serova<sup>1</sup>, Tatyana G. Kuzmina<sup>1</sup>, Vladislav E. Ognev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, nikashina\_v@mail.ru ✉

**Abstract.** The purpose of our study was to assess the sorption properties of a ferritized zeolite-containing tuff (FZCT) of the Kholinskoe deposit (Republic of Buryatia, the Chita region) towards Sr<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions, i.e. elements of different nature, from solutions simulating the mineralisation of natural water. We determined the chemical and physical composition of the studied samples of ZCT and FZCT. Isotherms were obtained for the sorption of Sr<sup>2+</sup> from the model solution of drinking water on a natural and ammonium forms of ZCT and FZCT. We also studied the kinetics of sorption of Sr<sup>2+</sup> on ZCT and FZCT from the surface drinking water and



output curves of  $\text{Sr}^{2+}$  from the model solution of artesian water. FZCT appeared to be significantly more effective.

We also investigated the sorption of  $\text{Ni}^{2+}$  as an ion having the smallest sorption activity of all the heavy transition metals from a 0.003 n solution of  $\text{CaCl}_2$  (model solution of drinking water) under equilibrium and non-equilibrium conditions with  $\text{pH}=6.1-6.7$ . The study demonstrated that under these conditions the sorption of  $\text{Ni}^{2+}$  is low and the output curves of  $\text{Ni}^{2+}$  are of an external diffusion nature. Apparently,  $\text{Ni}^{2+}$  interacts only with OH-groups of magnetite and its derivatives (maghemite, etc.) under the said conditions. When  $\text{pH}=8.0-8.3$ , the sorption of  $\text{Ni}^{2+}$  increases dramatically.

**Keywords:** ferritized zeolite-containing tuff, strontium sorption, nickel sorption, river water, artesian water, sorption isotherms and kinetics, effect of the pH.

**For citation:** Nikashina V.A., Serova I.B., Kuzmina T.G., Ognev V.E. Studying the sorption of Sr and Ni ions from natural water on a ferritized zeolite-containing tuff of the Kholinskoe deposit. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 630-637. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10684>

## Введение

Получению магнитоактивных сорбентов путем их ферритизации последние десятилетия уделяется все большее внимание и главным компонентом при этом является магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [1-6]. Способов получения магнетита и магнитоактивных сорбентов описано очень много, но главное внимание уделяется получению наночастиц магнетита, т.к. они характеризуются уникальными свойствами, такими как супермагнетизм, большой поверхностью и отношением поверхность/объем, низкой токсичностью, возможностью разделения фаз с помощью магнитного поля, что позволяет извлекать загрязнения, например, радионуклиды из почв различной природы, очищать высокоомутные растворы и т.д. В работах [3-4] показана способность оксидов Fe сорбировать соединения различной природы вследствие наличия на их поверхности OH-групп. В зависимости от pH среды поверхность оксидов может быть заряжена положительно (+) или отрицательно (-). Ферритизируют природные и синтетические сорбенты [7-8], магнетит используют как ядро, покрытое оболочкой из органических полимеров, имеющих ионообменные свойства, а также как самостоятельный сорбент [9-10]. Ранее в наших исследованиях были представлены результаты извлечения из почв, илов радионуклидов (Sr, Cs) ферритизированным магнитоактивным природным клиноптилолитсодержащим туфом. Была показана

эффективность использования ферритизированных природных цеолитов для очистки загрязненных почв различной природы [12-13]. Большой интерес представляет более широкое и детальное исследование сорбционных свойств ферритизированных природных цеолитов в динамических условиях, что может значительно расширить области их применения [14-15]. Нами детально были исследованы физико-химические свойства цеолитсодержащих туфов, модифицированных магнетитом [16].

Цель представляемого исследования – оценить сорбционные свойства ферритизированного цеолитсодержащего туфа Холинского месторождения (Бурятия, Читинская обл.) по отношению к ионам стронция и никеля – элементам различной природы – из растворов, моделирующих минерализацию природных вод (например, артезианская вода, содержащая значительные количества стабильного стронция и поверхностная московская вода, загрязненная тяжелыми металлами).

## Экспериментальная часть

Ферритизацию (намагничивание) цеолитсодержащего туфа (ЦСТ) осуществляли двумя методами. Первый – с использованием солей 2-х и 3-х валентного железа, подробно описанный в патенте [12]. Второй метод, более экономичный, с использованием 2-х валентного железа, растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , нагревания на

водяной бане и барботирования полученной смеси воздухом. Методы подробно описаны в статье [16]. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) определены размеры частиц магнетита и равномерность их распределения на поверхности ЦСТ. Более равномерное «напыление» магнетитом имеет место на ЦСТ, модифицированном по первому методу – частицы магнетита имеют размеры (30 и более нм), по второму – 25-30 нм. Зафиксировано присутствие в пробах свободного магнетита. Все это необходимо учитывать при анализе результатов по сорбции  $Sr^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  на ферритизированных ЦСТ.

Химический состав исходного и намагниченного ЦСТ получен методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгено-флуоресцентном спектрометре Axios Advanced PANalytical (Нидерланды) и приведен в табл. 1. Фазовый состав исследуемых образцов определен на дифрактометре PANalytical Empyrean и приведен в табл. 2.

Для понимания механизма сорбции ионов различной природы на ферритизированных ЦСТ (ФЦСТ) были предприняты следующие исследования:

– исследование сорбции  $Sr^{2+}$  из 0.003 н раствора  $CaCl_2$ , моделирующего природную питьевую воду, и 0.006 н  $CaCl_2$ , моделирующего артезианскую воду, на природном и ферритизированном ЦСТ в равновесных и неравновесных условиях;

– исследование сорбции  $Ni^{2+}$ , как наименее сорбируемого иона из семейства тяжелых переходных металлов, из раствора 0.003 н  $CaCl_2$  в равновесных и неравновесных условиях.

Для оценки сравнительной сорбционной способности исходного и ферритизированного ЦСТ были получены изотермы сорбции  $Sr^{2+}$  из 0.003 н раствора  $CaCl_2$  на исходном природном ЦСТ, на  $NH_4^+$ -форме ЦСТ, на ЦСТ, ферритизированном двумя методами, описанными выше. Время контакта раствора и сорбента 30 суток. Исследованы динамические выходные кривые сорбции  $Sr^{2+}$  из 0.006 н раствора  $CaCl_2$  на исходном природном и ферритизированном ЦСТ в зависимости от условий (скорость фильтрации раствора, масса сорбента и т.д.). Исследована кинетика сорбции  $Sr^{2+}$  из 0.003 н раствора  $CaCl_2$  методом «тонкого слоя» [17] на исходном природном и ферритизированном ЦСТ. Получены изотермы сорбции  $Ni^{2+}$  на Na-форме ЦСТ Холинского месторождения и ферритизированном

Таблица 1. Химический состав исходного и ферритизированного цеолитсодержащего туфа (ФЦСТ) Холинского месторождения (масс.%)

Table 1. Chemical composition of the initial and ferritized zeolite-containing tuff (FZCT) of the Kholinskoe deposit (wt. %).

Образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sr	ппп*	Сумма.%
ЦСТ	67.95	0.18	12.92	0.89	0.096	0.39	1.58	1.89	4.59	0.04	0.01	9.36	99.89
ФЦСТ	65.30	0.31	9.54	7.24	0.10	0.34	1.70	0.87	3.83	0.059	0.16	10.5	99.94

\*ппп-потери при прокаливании

Таблица 2. Фазовый состав исходного природного и ферритизированного ЦСТ Холинского месторождения

Table 2. Phase composition of the initial natural and ferritized zeolite-containing tuff of the Kholinskoe deposit

Образец	Клиноптилолит, масс. %	Другие минералы	Магнетит, масс. %
ЦСТ	49	кристобалит, кварц	–
ФЦСТ	44	кристобалит, кварц	7.1

ЦСТ при pH=6.1-6.2. Исследованы динамические выходные кривые сорбции  $Ni^{2+}$  из модельных растворов поверхностных вод на ЦСТ, намагниченных двумя методами. Исследована сорбция  $Ni^{2+}$  в зависимости от pH раствора.

### Обсуждение результатов

Полученные изотермы сорбции  $Sr^{2+}$  представлены на рис. 1. Как видно из представленных данных, необработанный природный ЦСТ показывает наименьшую сорбцию  $Sr^{2+}$  из модельного раствора, имитирующего состав питьевой воды. Наилучшие результаты по сорбции получены на аммонийной форме ЦСТ. Ферритизированный ЦСТ занимает

промежуточное положение, т.к. в процессе ферритизации он частично перешел в Na-форму, произошла его активация. Сорбция стронция на образцах ЦСТ, ферритизированных разными методами, практически одинакова, т.е. способ ферритизации ЦСТ никак не влияет на сорбцию стронция.

Результаты исследования динамики сорбции стронция из модельного раствора артезианской воды ( $0.0065$  н  $CaCl_2 + 47$  мг/дм<sup>3</sup>  $Sr^{2+}$ ) на природном и ферритизированном по 1-му методу ЦСТ 2-х фракций -  $0.5+0.25$  мм и -  $0.25+0.10$  мм представлена на рис. 2. Как видно, активированный в процессе ферритизации ЦСТ работает эффективнее природного,

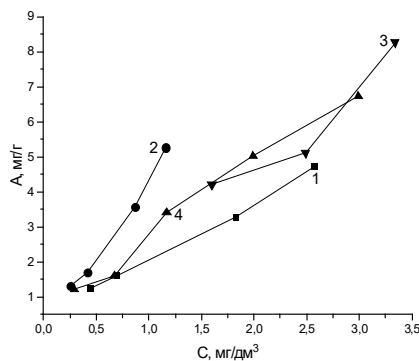


Рис. 1. Изотермы сорбции  $Sr^{2+}$  из модельного раствора природной питьевой воды ( $0.003$  н  $CaCl_2$ ) на ЦСТ Холинского месторождения в различных исходных катионных формах и ферритизированном ЦСТ (ФЦСТ) по 1-му и 2-му методу:

1 – природная форма, 2 – аммонийная форма, 3 – ферритизированный по 1-му методу, 4 – ферритизированный по 2-му методу

Fig. 1. Isotherms of sorption of  $Sr^{2+}$  from the model solution of natural drinking water ( $0.003$  N  $CaCl_2$ ) on the ZCT of the Kholinskoe deposit in various initial cation forms and on ferritized ZCT according to the first and the second method

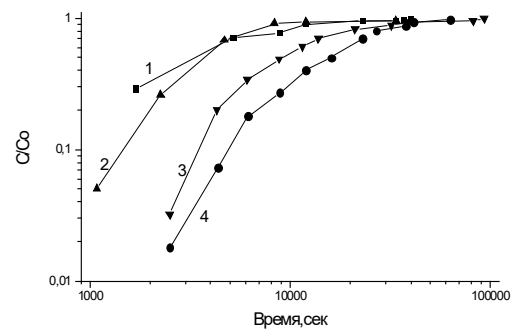


Рис. 2. Выходные кривые сорбции  $Sr^{2+}$  из модельного раствора артезианской воды состава  $0.001$  н  $SrCl_2 + 0.0065$  н  $CaCl_2$  на природном и ферритизированном ЦСТ:

1 – природный ЦСТ, фракция –  $0.5+0.25$  мм, высота слоя сорбента  $1.4$  см, диаметр колонки  $0.9$  см, скорость фильтрования раствора  $0.59$  см<sup>3</sup>/мин; 2. – ФЦСТ, фракция –  $0.5+0.25$  мм, высота слоя сорбента  $1.6$  см, диаметр колонки  $0.9$  см, скорость фильтрования раствора  $0.60$  см<sup>3</sup>/мин; 3 – природный ЦСТ, фракция –  $0.25+0.10$  мм, высота слоя сорбента  $1.30$  см, диаметр колонки  $0.9$  см, скорость фильтрования раствора  $0.30$  см<sup>3</sup>/мин; 4 – ФЦСТ, фракция –  $0.25+0.10$  мм, высота слоя сорбента  $1.52$  см, диаметр колонки  $0.9$  см, скорость фильтрования раствора  $0.40$  см<sup>3</sup>/мин.

Fig. 2. Breakthrough curves of  $Sr^{2+}$  from the model solution of artesian water with the composition  $0.001$  N  $SrCl_2 + 0.0065$  N  $CaCl_2$  on a natural and ferritized ZCT.

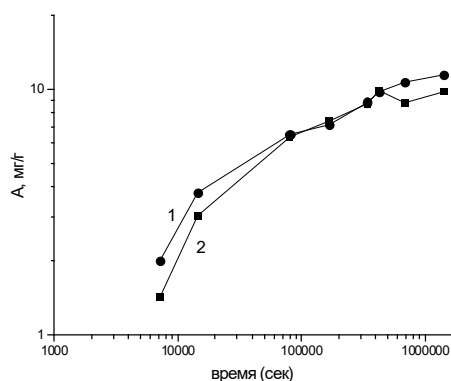


Рис. 3. Кинетика сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  из поверхностной питьевой воды на аммонийной форме и ферритизированном ЦСТ Холинского месторождения (метод «тонкого слоя» [17]): 1 –  $\text{NH}_4$ -форма ЦСТ, 2 – ФЦСТ.

Fig. 3. Kinetics of the sorption of  $\text{Sr}^{2+}$  from the surface drinking water on the ammonium form and ferritized ZCT of the Kholinskoe deposit (thin layer method [17]): 1 –  $\text{NH}_4$ -form of ZCT, 2 – FZCT

но характер кинетики остается неизменным – внутридиффузионным. Исследование кинетики сорбции стронция из водопроводной воды осуществляли методом «тонкого слоя» на ранее предложенной авторами установке [17], позволяющей изучать кинетику, не используя «радиоактивные метки». Результаты сравнительных кинетических исследований сорбции стронция из водопроводной воды на ферритизированном ЦСТ и аммонийной форме ЦСТ приведены на рис. 3. Как следует из анализа полученных данных, кинетический характер сорбции стронция не меняется, т.е.  $\text{Sr}^{2+}$  не взаимодействует с поверхностью ферритизированного ЦСТ и замещает способные к обмену катионы ЦСТ практически также, как если бы этот процесс протекал на неферритизированном ЦСТ.

Ион  $\text{Ni}^{2+}$  является наименее сорбируемым ионом при сорбции на ЦСТ среди тяжелых металлов в исследуемых растворах (поверхностная питьевая вода и модельные раствора поверхностной питьевой воды). На рис. 4 приводятся изотермы сорбции  $\text{Ni}^{2+}$  на Na-форме ЦСТ

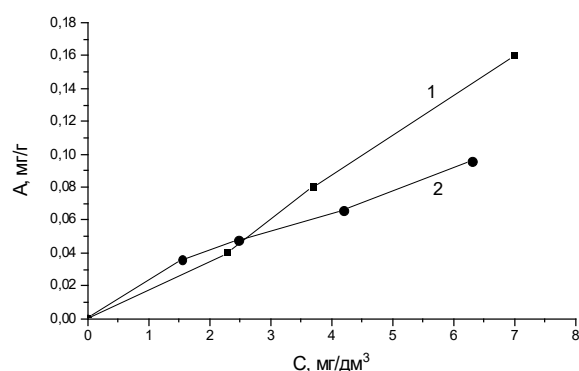


Рис. 4. Изотермы сорбции  $\text{Ni}^{2+}$ : 1 – на Na-форме ЦСТ Холинского месторождения и 2 – на ферритизированном ЦСТ по методу 2,  $\text{pH}=6.1-6.2$ .

Fig. 4. Sorption isotherms of  $\text{Ni}^{2+}$ : 1 – on the Na-form of ZCT of the Kholinskoe deposit 2 – on the ZCT ferritized using the second method,  $\text{pH}=6.1-6.2$ .

Холинского месторождения и ферритизированном ЦСТ (по методу 2),  $\text{pH}=6.1-6.2$ . Как видно из представленных данных, сорбция  $\text{Ni}^{2+}$  при  $\text{pH} 6.1-6.2$  невелика и коэффициент распределения  $\text{Ni}^{2+}$  составляет не более  $20 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Динамические эксперименты по сорбции  $\text{Ni}^{2+}$  из модельных растворов поверхностных вод на ЦСТ, намагниченных двумя методами, представлены на рис. 5. Характер выходных кривых  $\text{Ni}^{2+}$  на ФЦСТ отличается от характера выходных кривых  $\text{Sr}^{2+}$  на том же сорбенте. Он имеет внешнедиффузионный механизм лимитирования скорости сорбции, что связано с невысокой концентрацией  $\text{Ni}^{2+}$  в исходном растворе. Сопоставление выходных кривых  $\text{Ni}^{2+}$  с теоретическим решением для внешнедиффузионной динамики сорбции и линейной изотермы позволило рассчитать внешнедиффузионные коэффициенты в зависимости от скорости фильтрования. Результаты представлены на рис. 6. Для расчета динамических выходных кривых  $\text{Ni}^{2+}$ , полученных на других образцах ФЦСТ и при других скоростях фильтрации, в работе использована модель для однокомпонентной системы, линейной

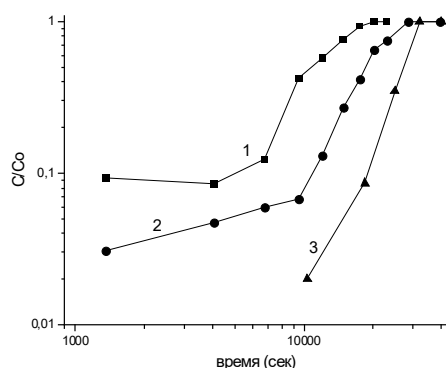


Рис. 5. Выходные кривые  $Ni^{2+}$  на ФЦСТ Холинского месторождения из модельного раствора природной воды ( $0.003$  н  $CaCl_2 + 1.5$  мг/дм<sup>3</sup>  $Ni^{2+}$ ) в зависимости от скорости фильтрации, массы сорбента и метода ферритизации. 1 – масса сорбента 2 г,  $V=2.5 \cdot 10^{-2}$  см/с; 2 – масса сорбента 2 г,  $V=1.45 \cdot 10^{-2}$  см/с; метод ферритизации №2; 3 – масса сорбента 4 г, скорость фильтрации  $1.4 \cdot 10^{-2}$  см/с; метод ферритизации №1,  $pH=6.5-6.7$ .

Fig. 5. Breakthrough curves for  $Ni^{2+}$  on FZCT of the Kholinskoe deposit from the model solution of natural water ( $0.003$  N  $CaCl_2 + 1.5$  mg/dm<sup>3</sup>  $Ni^{2+}$ ) depending on the filtration speed, the mass of the sorbent, and the ferritization method

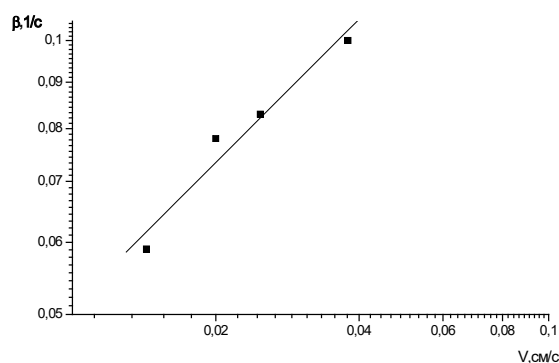


Рис. 6. Внешне-диффузионный коэффициент  $\beta Ni^{2+}$  в зависимости от скорости фильтрации при сорбции  $Ni^{2+}$  из раствора состава:  $0.003$  н  $CaCl_2 + 1.3$  мг/дм<sup>3</sup>  $Ni^{2+}$  на ФЦСТ, рассчитанный из динамических выходных кривых

Fig. 6. Film diffusion coefficient  $\beta Ni^{2+}$  depending on the speed of filtration during the sorption of  $Ni^{2+}$  from the solution:  $0.003$  N  $CaCl_2 + 1.3$  mg/dm<sup>3</sup>  $Ni^{2+}$  on FZCT calculated using dynamic output curves

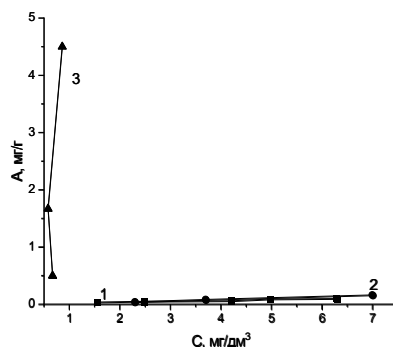


Рис. 7. Изотермы сорбции  $Ni^{2+}$  на Na-форме и ФЦСТ Холинского месторождения из поверхностной питьевой воды в зависимости от pH раствора: 1 – Na-форма,  $pH=6.1-6.3$ ; 2 – ФЦСТ,  $pH=6.1-6.3$ ; 3 – ФЦСТ,  $pH=8.0-8.3$ , время контакта 20 дней

Fig. 7. Isotherms of sorption of  $Ni^{2+}$  on an Na-form and FZCT of the Kholinskoe deposit from the surface drinking water depending on the pH of the solution.

изотермы и внешнедиффузионной динамики сорбции. Расчет показал хорошее соответствие с экспериментом. Однако следует отметить, что после перерыва в фильтрации (несколько недель) и ее последующего возобновления процесс

сорбции  $Ni^{2+}$  продолжается, но уже, как можно предположить, на самом ЦСТ. Высказывается предположение – 1-ый этап сорбции  $Ni^{2+}$  – это взаимодействие с магнетитом, описываемое моделью



внешнедиффузионной динамики сорбции для линейной изотермы, 2-этап – это сорбция, описываемая внутридиффузионной моделью уже на самом ЦСТ. Но такое взаимодействие  $Ni^{2+}$  с сорбентом проявляется только после весьма длительного контакта раствора с намагниченным ЦСТ при перерыве в фильтрации.

Отмечена зависимость сорбции ионов  $Ni^{2+}$  на ФЦСТ от рН раствора (рис. 7). Как видно из представленных данных, увеличение рН исходного раствора резко увеличивает сорбцию никеля на ферритизированном ЦСТ.

### Заключение

Как следует из представленных данных, ферритизация ЦСТ активизирует сорбент, создавая условия для более глубокой диффузии ионов  $Sr^{2+}$  в цеолитсодержащий туф, и тем самым увеличивает его рабочую ионообменную емкость. Магнетит, покрывающий поверхность ЦСТ не взаимодействует со  $Sr^{2+}$  или взаимодействует в незначительной степени. Харак-

### Список литературы/References

1. Gubin S.P., Koksharov YU.A., Khomutov G B., Yurkov G.YU. Magnitnye nanochasticy : metody polucheniya, stroenie i svoystva. *Uspekhi khimii*. 2005; 74(6): 539-574. (In Russ.)
2. Egunova O.R., Konstantinova T.A., Shtykov S.N. Magnitnye nanochasticy magnetita v razdelenii i koncentrirovanii. *Izv.Sarat. un-ta .Nov.ser. Khimiya. Biologiya. Ehkologiya*. 2014; 14(4): 27-34. (In Russ.)
3. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties reactions, occurrences and uses. Weinheim(Germany). Wiley-VCH. 2003. 664 p.
4. Jolstera R. Gunneriusson L., Holmgren A. Surface complexation modeling of  $Fe_3O_4-H^+$  and magnesium (II) sorption on tomaghemite and magnetite. *J.Colloid. Interf. Sci*. 2012; 386: 260-267.

тер кинетики сорбции  $Sr^{2+}$  на ферритизированном ЦСТ такой же, как на ЦСТ в аммонийной форме.

На первом этапе сорбции  $Ni^{2+}$  взаимодействует с магнетитом, или другими оксидами Fe, которые могут присутствовать на поверхности ферритизированного ЦСТ. Сорбция  $Ni^{2+}$  при рН=6.1-6.3 невелика, и кинетика сорбции  $Ni^{2+}$  на этом этапе описывается внешнедиффузионным механизмом. При увеличении рН сорбция  $Ni^{2+}$  на ферритизированном ЦСТ резко возрастает. Следует отметить также, что после весьма длительного перерыва процесс сорбции  $Ni^{2+}$  на ФЦСТ возобновляется, это связано с взаимодействием ионов металла с основным сорбентом – ЦСТ.

### 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.

5. Ambashta R.D., Sillanpaa M. Water purification using magnetic assistance: A review. *J. of Hazardous Materials*. 2010; 180: 38-49.
6. Du G., Li Zh., Hanson R., Li Zh., Luok S., Hoeffler N., Wei-The-Jiang. Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite. *J. Hazardous Materials*. 2012; 221-222.
7. Behrens S. Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: recent progress and future directions. *Nanoscale*. 2011; 3: 877-892.
8. Xu P., Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu Z.F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci.Total Environ*. 2012; 424: 1-10.
9. Kiseleva M.S., Pryazhnikov D.V., Kurbakova I.V. Magnitnyj sorbent s mezoporistoj obolochkoj dlya odnovenennogo koncentrirovaniya ehkotoksikantov



razlichnoj prirody. *ZH. A KH.* 2018; 73(1): 14-21. (In Russ.)

10. Fan L., Luo Ch., Lv Zh., Lu F., Qiu H. Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces.* 2011; 574-581.

11. Sankevich N.A., Bozhko O.V., Mechkovskij S.A. Osobennosti kationnogo obmena na gibridnykh sorbentakh silikagel'-magnetit. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2006; 6(6): 954-959. (In Russ.)

12. Nikashina V.A., Serova I.B., Rudenko B.A. Kompozitsiya dlya prigotovleniya ferromagnitnogo ionoobmennika. Patent RF №94011364/26, 1994.

13. Serova I.B., Nikashina V.A. Ochistka pochv ot radionuklidov ceziya i stronciya ferromagnitnymi prirodnyimi i sinteticheskimi ceolitami. Trudy Mezhd. Konf. «Radioaktivnost' posle yadernykh vzryvov i aviarij», Gidrometeoizdat. Sankt-Peterburg. 2006; 455-460.

14. Oliveira L.C.A., Petkowicz D.I., Smaniotto A., Pergher S.B.C. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research.* 2004; 38; 3699-3704.

15. Huang Y., Wang W., Feng Q., Dong F. Preparation of magnetic clinoptilolite/ $CoFe_2O_4$  composites for removal of  $Sr^{2+}$  from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic Studies. *J. of Saudi Chemical Society.* 2017; 21: 58-66.

16. Nikashina V.A., Novakova A.A., Dem'yanenko A.V., Serova I.B., Katasonova O.N. Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv ceolitsoderzhashchikh tufov, modifitsirovannykh magnetitom. *Geokhimiya.* 2021; 66(1): 81-88.

17. Nikashina V.A., Serova I.B., Kuzmina T.G., Lihareva N.I., Petrov O.E., Gromyak I.N. Kinetics of  $Sr^{2+}$  sorption on clinoptilolite-containing tufts of different deposits from the surface drinking water. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2017; 17(6): 886-892. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/449> (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**В.А. Никашина** – с.н.с., канд. хим. наук, лаборатория сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; Москва, Россия

**И.Н. Серова** – научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**Т.А. Кузьмина** – старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, ЦЛАВ, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**В.Е. Огнев** – мл. науч. сотрудник, ЦЛАВ, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**V.A. Nikashina** – Senior Researcher, PhD (Chemistry), the sorption methods laboratory, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow, Russian Federation; e-mail: nikashina\_v@mail.ru; nikashina@geokhi.ru

**I.B. Serova** – Researcher, the sorption methods laboratory, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow, Russian Federation

**T.G. Kuzmina** – Senior Researcher, PhD (Phys.-Math.), Central laboratory of substances analysis, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow, Russian Federation

**V.E. Ognev** – Researcher Central laboratory of substances analysis, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 13.04.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 25.07.2022.

The article was submitted 13.04.2022; approved after reviewing 18.07.2022; accepted for publication 25.07.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10685

### **Энантиоселективность жидкостно-хроматографического разделения профенов на хиральных сорбентах с иммобилизованными производными эремомицина и оритаванцином**

**Никита Андреевич Сарвин<sup>1</sup>, Руслан Валерьевич Пузанков<sup>1</sup>,  
Павел Николаевич Нестеренко<sup>1</sup>, Сергей Михайлович Староверов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

p.nesterenko@phys.chem.msu.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>Биохиммак СТ, Москва, Россия

**Аннотация.** Изучены закономерности хроматографического удерживания и возможности разделения энантиомеров лекарственных препаратов флурбипрофена, ибупрофена, кетопрофена, индопрофена и фенопрофена в варианте гидрофильной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием 5 новых сорбентов. В качестве хиральных неподвижных фаз (ХНФ) использовали сорбенты на основе силикагеля (Kromasil KR-100-7-SIL (Akzo Nobel, Швеция) с диаметром частиц 7 мкм, размером пор 10 нм и удельной поверхностью 313 м<sup>2</sup>/г) с привитыми макроциклическими гликопептидными антибиотиками, включая оритаванцин (O-CSP), эремомицин (E-CSP) и его производные хлор-эремомицин (Chloro-E-CSP), амидо-эремомицин (Amide-E-CSP), адамантиламидо-эремомицин (Adamantylamide-E-CSP). Эффективность хроматографических колонок длиной 250 мм и внутренним диаметром 4.0 мм, использованных в работе, составила от 14 до 20 тысяч теоретических тарелок на метр. Сравнение сорбентов проводили при использовании 100%-ного метанола с добавками ацетата триэтиламмония в качестве элюента. Полученная энантиоселективность разделения профенов уменьшалась в ряду O-CSP>Chloro-E-CSP>Adamantylamide-E-CSP>E-CSP>Amide-E-CSP. Наиболее высокая разрешающая способность хроматографических пиков ( $R_s > 2.0$ ) получена при разделении энантиомеров флурбипрофена, индопрофена и кетопрофена на сорбентах с привитым оритаванцином и хлорэремомицином.

В работе обсуждается механизм хирального распознавания энантиомеров производных 2-фенилпропионовой кислоты или профенов макроциклическими гликопептидными антибиотиками, структурно родственными эремомицину. Найдено, что карбоксильная группа в молекуле эремомицина играет незначительную роль в хиральном распознавании, поскольку её конверсия в амидную (сорбент Amide-E-CSP) лишь незначительно снижает энантиоселективность по сравнению с E-CSP. Изменение стерических затруднений в хиральном распознавании профенов за счет введения адамантильного заместителя в амидную группу повышает энантиоселективность сорбента Adamantylamide-E-CSP относительно E-CSP. Наиболее выраженное влияние на энантиоселективность хирального распознавания для изученных сорбентов вызвало изменение структуры ароматических фрагментов эремомицина. Введение атома хлора в бензольное кольцо (сорбент Chloro-E-CSP) и добавление пара-фенил-пара-бензильного заместителя (сорбент O-CSP) обеспечило наиболее высокую энантиоселективность этим сорбентам среди всех изученных ХНФ.

**Ключевые слова:** жидкостная хроматография, хиральные неподвижные фазы, энантиомеры, профены, эремомицин, хлорэремомицин, оритаванцин.

**Для цитирования:** Сарвин Н.А., Пузанков Р.В., Нестеренко П.Н., Староверов С.М. Энантиоселективность жидкостно-хроматографического разделения профенов на хиральных сорбентах с иммобилизованными производными эремомицина и оритаванцином // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 638-649.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10685>



Original article

## Enantioselectivity of liquid chromatographic separation of profens on chiral sorbents with immobilized eremomycin derivatives and oritavancin

Nikita A. Sarvin<sup>1</sup>, Ruslan V. Puzankov<sup>1</sup>, Pavel N. Nesterenko<sup>1✉</sup>, Sergey M. Staroverov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, p.nesterenko@phys.chem.msu.ru✉

<sup>2</sup>CJSC BioChemMack S&T, Moscow, Russian Federation

**Abstract.** The patterns of chromatographic retention and the possibility of separating the enantiomers of drugs flurbiprofen, ibuprofen, ketoprofen, indoprofen, and fenoprofen using a hydrophilic high-performance liquid chromatography (HPLC) variant with 5 new sorbents were studied. Sorbents based on silica gel (Kromasil KR-100-7-SIL (Akzo Nobel, Sweden) with a particle diameter of 7  $\mu\text{m}$ , a pore size of 10 nm, and a specific surface area of 313  $\text{m}^2/\text{g}$ ) with grafted macrocyclic glycopeptide antibiotics, including oritavancin (O-CSP), eremomycin (E-CSP) and its derivatives chloreremomycin (Chloro-E-CSP), amido-eremomycin (Amide-E-CSP), adamantylamido-eremomycin (Adamantylamide-E-CSP) were used as chiral stationary phases (CSP). The efficiency of chromatographic columns with the length of 250 mm and inner diameter of 4.0 mm used in the study ranged from 14 to 20 thousand theoretical plates per metre. Comparison of sorbents was carried out using 100% methanol with the addition of triethylammonium acetate as an eluent. The obtained enantioselectivity of profen separation decreased in the series O-CSP>Chloro-E-CSP>Adamantylamide-E-CSP>E-CSP>Amide-E-CSP. The highest resolution of chromatographic peaks ( $R_s > 2.0$ ) was obtained by separating the enantiomers of flurbiprofen, indoprofen, and ketoprofen on sorbents with grafted oritavancin and chloreremomycin.

The study discusses the mechanism for the chiral recognition of enantiomers of 2-phenylpropionic acid derivatives or profens by macrocyclic glycopeptide antibiotics structurally related to eremomycin. It was found that the carboxyl group in the eremomycin molecule plays an insignificant role in chiral recognition, since its conversion to the amide group (Amide-E-CSP sorbent) only slightly reduces enantioselectivity compared to E-CSP. Change of the steric hindrance in the chiral recognition of profens by introduction of an adamantyl substituent into the amide group increases the enantioselectivity of the Adamantylamide-E-CSP sorbent with respect to E-CSP. The most pronounced effect on the enantioselectivity of chiral recognition for the studied sorbents caused a change in the structure of aromatic fragments of eremomycin. The introduction of a chlorine atom into the benzene ring (Chloro-E-CSP sorbent) and addition of pair-phenyl-pair-benzyl substituent (O-CSP sorbent) provided the highest enantioselectivity for these sorbents among all studied CSP.

**Keywords:** liquid chromatography, chiral stationary phases, enantiomers, profens, eremomycin, chloreremomycin, oritavancin.

**For citation:** Sarvin N.A., Puzankov R.V., Nesterenko P.N., Staroverov S.M. Enantioselectivity of liquid chromatographic separation of profens on chiral sorbents with immobilized eremomycin derivatives and oritavancin. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 638-649. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10685>

### Введение

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) оптических изомеров с использованием хиральных сорбентов или хиральная хроматография является одним из наиболее востребованных методов разделения стереоизомеров и определения оптической чистоты лекарственных препаратов. Это связано с необходимостью индивидуального изучения фармакологических свойств всех возможных оптических изомеров каждого лекарственного препарата, которые часто

оказывают побочное действие на организм человека. В основе разделения оптических изомеров или энантиомеров органических соединений лежит принцип трехточечного взаимодействия Далглиша, сформулированный в 1952 году для объяснения разделения D- и L-изомеров ароматических кислот методом бумажной хроматографии [1]. Согласно этому принципу для успешного разделения энантиомеров хирального лиганда необходимы три взаимодействия с хиральным селектором. Из-за структурного

разнообразия рацемических лигандов не существует универсального хирального селектора, способного обеспечить трехточечное взаимодействие и, соответственно, разделение энантиомеров различных классов соединений. Среди наиболее известных хиральных селекторов, закрепляемых на поверхности носителей для приготовления хиральных неподвижных фаз (ХНФ), можно выделить полисахариды [2] циклодекстрины [3], изомеры хинина [4], краун-эфиры [5], синтетические лиганды Пиркла [6], макроциклические антибиотики [7] и другие лиганды [8].

Первой ХНФ, содержащей макроциклический гликопептидный антибиотик в качестве хирального селектора, является силикагель с ковалентно закрепленным ванкомицином, предложенный Армстронгом с соавт. в 1994 году [9]. Позже было найдено, что другие макроциклические антибиотики также являются эффективными хиральными селекторами, при этом они обеспечивают энантиоселективность по отношению к разным группам соединений. Это привело к созданию многочисленных ХНФ с иммобилизованными гликопептидными антибиотиками ванкомицином, тейкопланином, ристомицина А и их производными [7].

Один из наиболее удачных типов ХНФ представлен сорбентами с иммобилизованным гликопептидным антибиотиком эремомицином, позволяющим разделение энантиомеров широкого круга соединений, включая альфа-аминокислоты [10-12], альфа-оксикислоты [13], профены [13-16], пиррохинолоны [17], бета-блокаторы и др. Такая энантиоселективность обусловлена совокупностью 22 хиральных центров, что обеспечивает многовариантность хирального распознавания различных соединений. В настоящее время данный тип ХНФ является одним из наиболее эффективных, поэтому интересным представляется понять механизм

хирального распознавания селектора посредством целевого изменения структуры антибиотика.

В структурах гликопептидных антибиотиков есть общий элемент: агликон, который представляет собой гептапептид с ароматическими остатками, которые, соединяясь друг с другом, образуют объёмную «корзину» с карманами для образования комплексов включения с лигандами. Образование таких комплексов в условиях ОФ ВЭЖХ обусловлено совокупностью водородных связей,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, гидрофобных (дисперсионных) взаимодействий и стерических затруднений. Представляло интерес изучить влияние структурных изменений в эремомицине на энантиоселективность соответствующих ХНФ. Кроме того, данные исследования помогут идентифицировать центры хирального распознавания для профенов, что для хиральных лигандов с множеством оптически активных центров является сложной задачей.

### Теоретическая часть

Известно, что ХНФ с ванкомицином проявляет умеренную способность к разделению 2-арилпропионовых кислот [18], известных как профены. При получении новых ХНФ на основе его структурного аналога эремомицина важно идентифицировать функциональные группы и фрагменты, которые отвечают за хиральное распознавание и могут быть модифицированы. Структура эремомицина (рис. 1), отличается от ванкомицина отсутствием атома хлора в бензольном кольце (группа Y на рисунке), наличием дополнительного остатка аминсахара эремозамина в боковом заместителе аминокислоты (группа W) и строением аминсахара (4'-эпиванкозамина, группы Z1 и Z2) при остатке D-глюкопиранозы. В составе молекулы эремомицина имеется

Антибиотик	Y	Z1	Z2	A	X	W
Ванкомицин	Cl	OH	H	OH	H	H
Оритаванцин	Cl	OH	H	OH	R <sub>2</sub>	
Эремомицин	H	H	OH	OH	H	
Хлорэремомицин	Cl	OH	H	OH	H	
Амидоэремомицин	Cl	OH	H	NH <sub>2</sub>	H	
Адамантиламидоэремомицин	Cl	OH	H	NHR <sub>1</sub>	H	

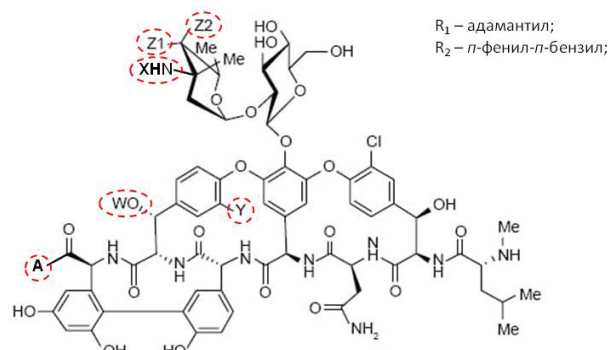


Рис. 1. Структура гликопептидных антибиотиков, использованных в качестве хиральных селекторов для ХНФ.

Fig. 1. Structure of glycopeptide antibiotics used as chiral selectors for CSP.

одна карбоксильная группа, две первичных и одна вторичная аминогруппы и три углеводных остатка (одна глюкоза и 2 эремозамина), которые могут быть использованы для ковалентного закрепления на поверхности силикагеля, а также отвечают за образование водородных связей при хиральном распознавании.

Природный антибиотик хлорэремомицин является более близким аналогом ванкомицина, различающейся только наличием углеводного фрагмента (группа W). Полусинтетический антибиотик оритаваинцин представляет собой производное хлорэремомицина, получаемое восстановительным алкилированием хлорэремомицина. Наличие заместителя *N*-*n*-хлорфенил-*n*-бензила (группа X) придает более гидрофобные свойства данному антибиотику и может быть дополнительным фактором при хиральном распознавании, создавая стерические затруднения для взаимодействия лигандов с хиральными центрами. Дополнительно, в данной работе были получены амидные производные по карбоксильной группе (группа A) для выяснения роли единственной кислотной группы эремомицина в хиральном распознавании.

Ранее было показано [13], что сорбенты на основе силикагеля с привитым эремомицином (E-CSP) и его агликоном (EA-CSP), отличающимся от молекулы эремомицина отсутствием трех углеводных остатков, проявляют различную селективность в варианте ОФ ВЭЖХ. Сорбент E-CSP хорошо разделяет энантимеры аминокислот и профенов, но не проявляют энантиоселективности к бета-блокаторам. Наоборот, сорбент EA-CSP разделяет энантимеры бета-блокаторов и практически не проявляет энантиоселективности к аминокислотам и профенам. В связи с этим, представляло интерес изучить сорбенты с модифицированными антибиотиками с целью идентификации центров связывания, отвечающих за разделение оптических изомеров профенов.

Относительно простой возможностью является получение сорбентов с закрепленными аналогами эремомицина. С этой целью были синтезированы ХНФ на основе силикагеля с закрепленными хлорэремомицином (Chloro-E-CSP) и оритаваинцином (O-CSP). В качестве второго варианта химической модификации молекулы эремомицина был выбран путь

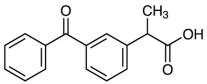
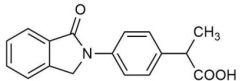
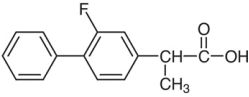
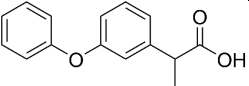
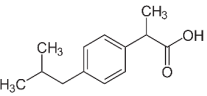
трансформации карбоксильной группы молекулы эремомидина в амидную. В использованной схеме синтеза карбоксильная группа антибиотиков не участвует в процессе ковалентного закрепления на эпокси-активированном силикагеле, однако, как было показано ранее, участвует в хиральном распознавании [13]. Трансформация карбоксильной группы в амидную должна приводить к изменению энантиоселективных свойств соответствующих ХНФ за счет исключения возможных электростатических взаимодействий (отталкивание) с профенами, в составе которых также имеется карбоксильная группа. Кроме того, синтез сорбентов с простым амидным производным (Amide-E-CSP) и с замещенным адамантильным амидным производным (Adamantylamide-E-CSP) позволяет оценить возможный вклад стерического эффекта объемного адамантильного заместителя амидной группы в сравнении с незначительным по объему атомом водорода на способность этих ХНФ к хиральному распознаванию различных профенов.

### Экспериментальная часть

Для приготовления элюентов использовали хроматографически чистые метанол и ацетонитрил (Panreac, Испания), кислота уксусная ледяная ХЧ («Вектон», Россия), кислота фосфорная ОСЧ («Химмед», Россия), аммиак («Химмед», Россия), триэтиламин (Sigma-Aldrich, США), хлорная кислота ОСЧ («Реахим», Россия), дигидрофосфат натрия (Sigma-Aldrich, США). Элюенты и растворы готовили с использованием деионизованной воды, очищенной на установке Werner (Лeverкузен, Германия). Объектами исследования были 5 профенов, структурные формулы и свойства которых представлены в табл. 1. Аналиты растворяли в соответствующих данному режиму подвижных фазах.

Гликопептидные антибиотики в виде культуральных жидкостей или готовых лигандов были предоставлены АО «Биохимик» и НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе РАМН. Синтез сорбентов проводили согласно незначительно измененным известным методикам химического модифицирования [11,

Таблица 1. Структурные формулы и свойства исследованных профенов  
 Table 1. Structural formulas and properties of the investigated profens

Аналит	Структурная формула	logP	pK <sub>a</sub>
Кетопрофен		3.12	4.20
Индопрофен		2.77	4.40
Флурбипрофен		4.16	4.39
Фенопрофен		3.90	4.30
Ибупрофен		3.97	4.50

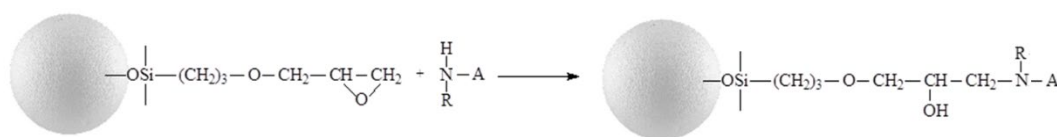


Рис. 2. Схема синтеза ХНФ, где А-гликопептидный антибиотик.  
 Fig. 2. Scheme for the synthesis of CSP, where A is a glycopeptide antibiotic.

Таблица 2. Результаты элементного анализа и концентрация привитых молекул в синтезированных сорбентах.

Table 2. Results of elemental analysis and concentration of grafted molecules in the synthesized sorbents.

Антибиотик	Сорбент	C, %	ΔC, %	мкмоль/г	групп/нм <sup>2</sup>
Эремомицин	E-CSP	12.23	7.03	80.3	0.20
Амид эремомицина	Amide-E-CSP	11.65	6.45	73.6	0.18
Адамантиламид эремомицина	Adamantylamide-E-CSP	12.82	7.65	76.8	0.19
Оритаванцин	O-CSP	10.93	5.13	64.9	0.15
Хлорэремомицин	Chloro-E-CSP	15.07	9.26	91.5	0.22

13], включающим первоначальную активацию силикагеля с 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана с последующим закреплением гликопептидного антибиотика (рис. 2). 30 г силикагеля Kromasil KR-100-7-SIL (Akzo Nobel, Швеция) с диаметром частиц 7 мкм, размером пор 10 нм и удельной поверхностью 313 м<sup>2</sup>/г суспендировали в 250 мл 0.1 М раствора ацетата натрия с рН 5.5. К полученной суспензии добавили 40 см<sup>3</sup> 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана и полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 2 часов, а затем оставили при комнатной температуре на 4 суток. По окончании реакции модифицированный силикагель последовательно промыли водой, этанолом, ацетоном и отфильтровали. Полученный силикагель, модифицированный эпокси группами, сушили на воздухе при 150°C. Затем 15 г хлорэремомицина растворили в 230 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Довели рН до значения 8.58, используя 1 М водный раствор КОН. Полученный раствор смешали с 26 г эпокси-силикагеля при комнатной температуре, периодически перемешивая, в течение 1 недели. После окончания реакции сорбент отфильтровали и промыли

последовательно водой, метанолом и ацетоном. Сорбент с привитым хлорэремомицином (Chloro-E-CSP) сушили в сушильном шкафу при 50°C в течение 20 часов. Аналогичные методики использовали для синтеза остальных ХНФ.

Концентрации закрепленных на поверхности антибиотиков (табл.2), рассчитывали по данным элементного анализа согласно известной методике расчета [19] по исправленным (за вычетом углерода в эпокси-силикагеле) содержаниям ΔC% углерода в сорбентах. Поверхностная концентрация привитых антибиотиков варьировалась от 64.9 до 91.5 мкмоль/г, что соответствует 0.15-0.22 группам/нм<sup>2</sup>. С учетом больших размеров молекул макроциклических гликопептидных антибиотиков данные значения свидетельствуют о плотной прививке хиральных селекторов к поверхности силикагеля.

В работе использовали жидкостной хроматограф, включающий насос Smart-line 1000, спектрофотометрический детектор модель 2500, кран-дозатор с петлей для ввода пробы объемом 20 мкл (Knauer, Германия). Управление прибором, сбор и обработку данных осуществ



ляли с помощью программного обеспечения Eurochrom (Knauer, Германия). Упаковку аналитических колонок из нержавеющей стали длиной 250 мм и внутренним диаметром 4.0 мм синтезированными сорбентами проводили суспензионным способом. Мертвое время колонок ( $t_0$ ) определяли по времени выхода толуола при использовании метанола качестве элюента. Эффективность хроматографических колонок составила от 14 до 20 тысяч теоретических тарелок на метр.

### Обсуждение результатов

Производные 2-арилпропионовой кислоты или профены широко используются в качестве нестероидных противовоспалительных лекарственных препаратов как жаропонижающие и болеутоляющие агенты. В структуре данной группы препаратов имеется оптический центр относительно атома углерода, соседнего с карбоксильной группой (см. структуры в табл. 1). Известно, что терапевтическим действием обладает только один энантиомер профена, поэтому существует необходимость в их разделении и определении энантиомерного состава синтетических субстанций.

Разделение рацематов профенов изучали в варианте гидрофильной хроматографии (HILIC) с использованием в качестве элюента метанола с добавками ацетата триэтиламмония (ТЭАА). Данный элюент позволяет подавить нежелательные ионообменные взаимодействия

между карбоксильными группами сорбатов и аминогруппами в составе E-CSP, Chloro-E-CSP и O-CSP в отличие от варианта ОФ ВЭЖХ, а также подавляет образование прочных водородных связей, что приводит к улучшению формы хроматографических пиков профенов. Селективность сорбентов по отношению к профенам показана в табл. 3.

Сравнение энантиоселективности для разных сорбентов показывает, что сорбент E-CSP проявляет наименьшую селективность, а разделение до базовой линии наблюдается только для флурбипрофена ( $R_s=1.64$ ). Для сорбента Chloro-E-CSP с хлорэремомицином наблюдали увеличения энантиоселективности, равной соотношению факторов удерживания разделяемых энантиомеров ( $k_2/k_1$ ), для всех профенов. Для кетопрофена, индопрофена и флурбипрофена получено разрешение хроматографических пиков до базовой линии, а для фенопрофена и ибупрофена наблюдается разрешение близкое к 1.0, что достаточно для аналитического контроля энантиомерной чистоты синтетических препаратов этих профенов (рис. 3).

Как было отмечено ранее, при изучении механизма сорбционного взаимодействия профенов с ХНФ необходимо рассмотреть возможное влияние карбоксильных групп, ароматических и гидрофобных фрагментов, стерических факторов и образования водородных связей. Учитывая, отсутствие корреляции между

Таблица 3. Разрешение хроматографических пиков ( $R_s$ ) и селективность разделения ( $k_2/k_1$ ) энантиомеров профенов, полученные для изученных ХНФ (элюент: 100% метанол с добавлением 0.1% ТЭАА)

Table 3. Resolution of chromatographic peaks ( $R_s$ ) and separation selectivity ( $k_2/k_1$ ) of profen enantiomers obtained for the studied CSP (eluent: 100% methanol with 0.1% TEAA)

Аналит	E-CSP		Chloro-E-CSP		Amide-E-CSP		Adamantyl-amide-E-CSP		O-CSP	
	$k_2/k_1$	$R_s$	$k_2/k_1$	$R_s$	$k_2/k_1$	$R_s$	$k_2/k_1$	$R_s$	$k_2/k_1$	$R_s$
Кетопрофен	1.92	0.84	2.84	2.05	2.82	0.72	3.36	0.94	3.20	2.20
Индопрофен	2.62	1.12	4.00	2.24	3.53	1.08	3.87	1.31	4.56	2.98
Флурбипрофен	1.30	1.64	1.13	2.09	2.23	1.49	2.68	1.76	2.37	3.30
Фенопрофен	1.14	0.68	1.71	0.99	2.07	0.47	2.37	0.46	2.04	1.21
Ибупрофен	1.67	0.77	1.80	0.97	1.28	0.35	1.53	0.47	1.91	0.93

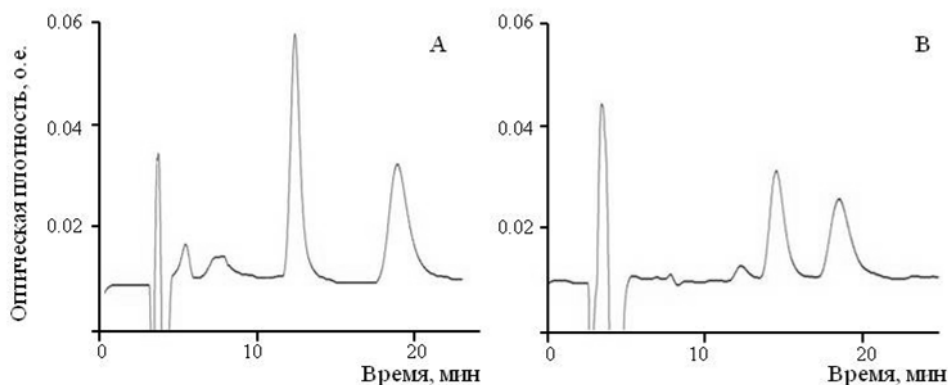


Рис. 3. Разделение энантимеров флурбипрофена на колонке O-CSP (A) и кетопрофена на колонке Chloro-E-CSP (B). Элюент: 99.9% метанола с добавлением 0.1% ТЭАА, скорость потока 0.7 см<sup>3</sup>/мин, спектрофотометрическое детектирование при 210 нм.

Fig. 3. Separation of the enantiomers of flurbiprofen on an O-CSP column (A) and ketoprofen on a Chloro-E-CSP column (B). Eluent: 99.9% methanol with 0.1% TEAA, flow rate 0.7 cm<sup>3</sup>/min. spectrophotometric detection at 210 nm.

энантиоселективностью и кислотностью карбоксильных групп (см. рK<sub>a</sub>, табл.1) можно утверждать, что электростатическое взаимодействие не вносит определяющего вклада в энергию образования сорбционных комплексов между профенами и ХНФ. Незначительная роль электростатических взаимодействий также подтверждается самой низкой среди изученных сорбентов энантиоселективностью Amide-E-CSP с простой амидной группой, блокирующей отрицательно заряженную карбоксильную группу в молекуле эремомидина. С другой стороны, сорбент Adamantylamide-E-CSP с объемным адамантильным заместителем в амидной группе демонстрирует более высокую селективность по сравнению с Amide-E-CSP, что свидетельствует о положительной роли стерических затруднений со стороны заместителя амидной группы. Следует отметить, что добавки ТЭАА в элюент экранируют отрицательно заряженные карбоксильные группы, как в привитых антибиотиках в сорбентах O-CSP, E-CSP и Chloro-E-CSP, так и в профенах.

При использовании 100% метанола в качестве элюента реализуется вариант гидрофильной ВЭЖХ, при котором сле-

дует ожидать полного подавления гидрофобных взаимодействий между сорбатами и ХНФ. Данный факт косвенно подтверждается отсутствием корреляции между липофильностью профенов (logP, табл. 1) и наблюдаемой селективностью разделения оптических изомеров.

В тоже время сорбенты Chloro-E-CSP и O-CSP, содержащие атом хлора в бензольном кольце и дополнительный ароматический *n*-фенил-*n*-бензильный заместитель в структуре привитого антибиотика, проявляют самую высокую энантиоселективность среди изученных ХНФ при разделении профенов (табл. 3). Это может быть связано с усилением вклада видоизмененных ароматических фрагментов этих сорбентов в хиральное распознавание производных фенилпропионовой кислоты. Действительно, наибольшее время удерживания профенов наблюдается для O-CSP, имеющего гидрофобный ароматический лиганд в углеводной части молекулы. Наименьшая селективность на сорбенте с O-CSP наблюдается для ибупрофена ( $k_2/k_1=1.19$ , табл. 3). Возможно, это связано с тем, что в отличие от других профенов, молекула ибупрофена имеет только одно ароматическое кольцо, а наличие заместителя в пара-положении осложняет ориентацию

молекулы для взаимодействия с ароматическими фрагментами в составе О-CSP.

Высокую энантиоселективность наблюдали для Chloto-E-CSP, но по разрешающей способности именно сорбент О-CSP превосходит все другие сорбенты. Примеры разделения энантиомеров флурбипрофена и кетопрофена представлены на рис. 3.

Таким образом установлено, что лучшими характеристиками для разделения энантиомеров профенов обладает сорбент О-CSP. Селективность разделения энантиомеров профенов в варианте гидрофильной ВЭЖХ составляет от 1.91 до 4.56, а разрешающая способность от 0.98 до 3.3. Для некоторых профенов достигнутые показатели достаточны для использования в препаративной жидкостной хроматографии для выделения и очистки энантиомеров.

### Заключение

Для понимания механизма хирального распознавания сорбента с привитыми гликопептидным синтезировано 4 новых хиральных сорбента на основе производных антибиотиков близких по структуре к эремомицину и ванкомицину и изучены их хроматографические свойства при

### Список литературы

1. Dalglish C.E. The optical resolution of aromatic amino-acids on paper chromatograms // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 3916-3922.
2. Scriba G.K.E., Chiral recognition in separation sciences. Part I: Polysaccharide and cyclodextrin selectors. // *TrAC - Trends in Anal. Chem.* 2019. Vol. 120. 115639.
3. Armstrong D.W., DeMond W. Cyclodextrin bonded phases for the liquid chromatographic separation of optical, geometrical, and structural isomers // *J. Chromatogr. Sci.* 1984. Vol. 22. no. 9. P. 411-415.
4. Nesterenko P.N., Krotov V.V., Staroverov S.M. Effect of mobile phase composition on the enantioselectivity of

разделении оптических изомеров производных 2-фенилпропионовой кислоты или профенов.

Наиболее высокая энантиоселективность при разделении энантиомеров профенов обнаружена для сорбентов О-CSP с привитыми оритаванцином и Chloto-E-CSP с хлорэремомицином. Ароматический заместитель *пара*-фенил-*пара*-бензил в молекуле оритаванцина и дополнительный атом хлора в бензольном кольце хлорэремомицина способствуют повышению энантиоселективности соответствующих хиральных неподвижных фаз по сравнению с сорбентом с привитым эремомицином. Определенное повышение энантиоселективности отмечено для сорбента с адамантильным заместителем в амидной группе производного эремомицина, что связано со стерическими затруднениями при хиральном распознавании профенов.

### 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.

chromatographic separation on a quinine-bonded silica stationary phase // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol. 667. no. 1-2. P. 19-28.

5. Hyun M.H. Liquid chromatographic enantioseparations on crown ether-based chiral stationary phases // *J. Chromatogr. A.* 2016. Vol. 1467. P. 19-32.

6. Welch C.J. Evolution of chiral stationary phase design in the Pirkle laboratories // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol. 666. P. 3-26.

7. Berkecz R., Tanács D., Péter A., Ilisz I. Enantioselective liquid chromatographic separations using macrocyclic glycopeptide-based chiral selectors // *Molecules.* 2021. Vol. 26. no. 11. 3380.

8. Shamshurin D.V., Zavarzin I.V., Yarovenko V.N., Chernoburova E.I., Krayushkin M.M., Volgin Y.V.,



Sharovalova E.N., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Thiooxamide chiral stationary phase for liquid chromatography // *Mendeleev Comm.* 2005. Vol. 15. no. 4. P. 143-145.

9. Armstrong D.W., Tang Y., Chen S., Zhou Y., Bagwill C., Chen J.R. Macrocyclic antibiotics as a new class of chiral selectors for liquid chromatography // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. no. 9. P. 1473-1484.

10. Кузнецов М.А., Нестеренко П.Н., Васяров Г.Г., Староверов С.М. Высокоэффективная жидкостная хроматография энантиомеров  $\alpha$ -аминокислот на силикагеле с иммобилизованным эремомицином // *Ж. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 1. С. 64-72.

11. Staroverov S.M., Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., Vasiarov G.G., Katrukha G.S., Fedorova G.B. New chiral stationary phase with macrocyclic glycopeptide antibiotic eremomycin chemically bonded to silica // *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1108. P. 263-267.

12. Федорова И.А., Шаповалова Е.Н., Староверов С.М., Шпигун О.А. Разделение энантиомеров производных аминокислот на силикагеле, модифицированном макроциклическим антибиотиком эремомицином // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15. № 6. С. 769-775.

13. Кузнецов М.А., Нестеренко П.Н., Васяров Г.Г., Староверов С.М. Сорбенты с иммобилизованными гликопептидными антибиотиками для разделения оптических изомеров методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // *Прикл. биохим. микробиол.* 2006. Т. 42. № 6. С. 615-623.

14. Решетова Е.Н., Аснин Л.Д. Хроматографическое поведение и термодинамика адсорбции энантиомеров профенов на силикагеле с привитым антибиотиком эремомицином // *Ж. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 4. С. 643-648.

15. Решетова Е.Н., Аснин Л.Д. Влияние ионного состава подвижной фазы на хроматографическое

удерживание энантиомеров профенов на хиральном адсорбенте с привитым антибиотиком эремомицином // *Ж. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 8. С. 1552-1557.

16. Prosuntsova D.S., Plodukhin A.Y., Ananieva I.A., Beloglazkina E.K., Nesterenko P.N. New composite stationary phase for chiral high-performance liquid chromatography // *J. Porous Mater.* 2020. Vol. 28. no. 2. P. 407-414.

17. Степанова М.В., Аснин Л.Д., Ботева А.А., Кудинов А.В. Хроматографическое поведение и термодинамика адсорбции хиральных пиррохинолонов на силикагеле с привитым антибиотиком эремомицином // *Вестн. Пермского национального исслед. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология.* 2018. № 4. С. 20-34.

18. Bouchair N., Righezza M., Hamdi A. Reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of some 2-arylpropionic acids using vancomycin as chiral stationary phase // *J. Iranian Chem. Soc.* 2015. Vol. 12. no. 6. P. 921-928.

19. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений. 2003. М.: Физматлит, 592 с.

## References

1. Dalgliesh C.E., The optical resolution of aromatic amino-acids on paper chromatograms. *J. Chem. Soc.* 1952; 3916-3922. <https://doi.org/10.1039/JR9520003940>

2. Scriba G.K.E., Chiral recognition in separation sciences. Part I: Polysaccharide and cyclodextrin selectors. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2019; 120: 115639. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115639>

3. Armstrong D.W., DeMond W. Cyclodextrin bonded phases for the liquid chromatographic separation of optical, geometrical, and structural isomers. *J. Chromatogr. Sci.* 1984; 22(9): 411-415. <https://doi.org/10.1093/chromsci/22.9.411>

4. Nesterenko P.N., Krotov V.V., Staroverov S.M. Effect of mobile phase



- composition on the enantioselectivity of chromatographic separation on a quinine-bonded silica stationary phase. *J. Chromatogr. A.* 1994; 667(1-2): 19-28. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)89047-1](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)89047-1)
5. Hyun M.H., Liquid chromatographic enantioseparations on crown ether-based chiral stationary phases, *J. Chromatogr. A.* 2016, Vol. 1467, pp. 19-32. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.07.049
6. Welch C.J. Evolution of chiral stationary phase design in the Pirkle laboratories. *J. Chromatogr. A.* 1994; 666(1-2): 3-26. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)80367-6](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)80367-6)
7. Berkecz R., Tanács D., Péter A., Ilisz I. Enantioselective liquid chromatographic separations using macrocyclic glycopeptide-based chiral selectors. *Molecules.* 2021; 26(11): 3380. <https://doi.org/10.3390/molecules26113380>
8. Shamshurin D.V., Zavarzin I.V., Yarovenko V.N., Chernoburova E.I., Krayushkin M.M., Volgin Y.V., Shapovalova E.N., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Thiooxamide chiral stationary phase for liquid chromatography. *Mendeleev Comm.* 2005; 15(4): 143-145. <https://doi.org/10.1070/MC2005v015n04A-BEH002110>
9. Armstrong D.W., Tang Y., Chen S., Zhou Y., Bagwill C., Chen J.R. Macrocyclic antibiotics as a new class of chiral selectors for liquid chromatography. *Anal. Chem.* 1994; 66(9): 1473-1484. <https://doi.org/10.1021/ac00081a019>
10. Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., Vasiyarov G.G., Staroverov S.M. High-performance liquid chromatography of  $\alpha$ -amino acid enantiomers on eremomycin-modified silica. *J. Anal. Chem.* 2008; 63(1): 57-64. <https://doi.org/10.1007/s10809-008-1011-x>
11. Staroverov S.M., Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., Vasiyarov G.G., Katrukha G.S., Fedorova G.B. New chiral stationary phase with macrocyclic glycopeptide antibiotic eremomycin chemically bonded to silica. *J. Chromatogr. A.* 2006; 1108(2): 263-267. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.01.073>
12. Fedorova I.A., Shapovalova E.N., Staroverov S.M., Shpigun O.A. Enantioseparation of derivatives of amino acids on silica modified by macrocyclic antibiotic eremomycin, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2015; 15(6): 769-775. (In Russ.)
13. Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., Vasiyarov G.G., Staroverov S.M. Sorbents with immobilized glycopeptide antibiotics for separating optical isomers by high-performance liquid chromatography. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006; 42(6): 536-544. <https://doi.org/10.1134/S0003683806060020>
14. Reshetova E.N., Asnin L.D. The chromatographic behavior and thermodynamic characteristics of adsorption of profen enantiomers on silica gel with grafted eremomycin antibiotic. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009; 83(4): 547-551. <https://doi.org/10.1134/S0036024409040062>
15. Reshetova E.N., Asnin L.D. Effect of the ionic composition of a mobile phase on the chromatographic retention of profen enantiomers on a chiral adsorbent with grafted eremomycin antibiotic. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2011; 85(8): 1434-1439. <https://doi.org/10.1134/S0036024411080280>
16. Prosuntsova D.S., Plodukhin A.Y., Ananieva I.A., Beloglazkina E.K., Nesterenko P.N. New composite stationary phase for chiral high-performance liquid chromatography. *J. Porous Mater.* 2020; 28(2): 407-414. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00985-y>
17. Stepanova M.V., Asnin L.D., Boteva A.A., Kudinov A.V. Chromatographic behavior and adsorption thermodynamics of chiral pyrroloquinolones on silica grafted with antibiotic eremomycin. *Vestnik Permskogo nazional'nogo issledovatel'skogo polytehnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya.* 2018; 4: 20-34. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.4.02>
18. Bouchair N., Righezza M., Hamdi A., Reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of some 2-



arylpropionic acids using vancomycin as chiral stationary phase. *J. Iranian Chem. Soc.* 2015; 12(6): 921-928.

19. Lisichkin G.V., Fadeev Y.A., Serdan A.A., Nesterenko P.N., Mingalev P.G.z

Furman D.B. Chemistry of grafted surface compounds (Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedinenii). M.: Fizmatlit; 2003. 592 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**Н.А. Сарвин** – аспирант, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**Р.В. Пузанков** – аспирант, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**П.Н. Нестеренко** – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**С.М. Староверов** – д.х.н., генеральный директор АО «БиоХимМак СТ», зав. лаб. «Новые химические технологии для медицины», химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**N.A. Sarvin** – PhD Student, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [nsarvin@list.ru](mailto:nsarvin@list.ru)

**P.V. Puzankov** – PhD Student, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [puzankov@chemistry.msu.ru](mailto:puzankov@chemistry.msu.ru)

**P.N. Nesterenko** – prof., grand PhD, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [p.nesterenko@phys.chem.msu.ru](mailto:p.nesterenko@phys.chem.msu.ru)

**S.M. Staroverov** – grand PhD (chemistry), CEO SC “BioChemMack S&T”, Head of Laboratory “New chemical technologies for medicine”, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [staroverov@bcmt.ru](mailto:staroverov@bcmt.ru)

*Статья поступила в редакцию 27.11.2022; одобрена после рецензирования 06.12.2022; принята к публикации 07.12.2022.*

*The article was submitted 27.11.2022; approved after reviewing 06.12.2022; accepted for publication 07.12.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.72

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10686

### **Композиционные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа, для сорбции тяжёлых и редкоземельных металлов из растворов сложного состава**

**Александр Викторович Бабкин<sup>1,2</sup>, Елена Александровна Захарченко<sup>3</sup>,  
Елена Анатольевна Нескоромная<sup>1,3</sup>, Мария Александровна Рыженкова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия, A.V.Babkin93@yandex.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию перспективной технологии получения эффективных сорбционных материалов на основе модифицированных графеновых структур с использованием доступных и экологически чистых реагентов. В качестве исходного сырья для получения наночастиц оксидов железа использован доступный хлорид железа (III). Смешением растворов ацетата железа с дисперсией оксида графена с дальнейшим восстановлением гидроксидов железа до оксидов и оксида графена до графена аскорбиновой кислотой, получена устойчивая структура гидрогеля. С применением методов сушки в сверхкритическом изопропанолу синтезирован высокопористый аэрогель, модифицированный наночастицами оксидов железа. Полученный композиционный материал охарактеризован методами СЭМ, ПЭМ, XRD, БЭТ. Установлено, что в структуре аэрогеля наночастицы железа присутствуют в форме ферромагнитных оксидных фаз –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Методом ПЭМ показано, что частицы равномерно распределены в углеродной матрице аэрогеля, средний размер идентифицированных наночастиц оксидов железа не превышает 100 нм. Методом XRD подтверждено восстановление оксида графена в процессе синтеза, а также наличие оксидов железа в структуре аэрогеля в предполагаемых ферромагнитных формах. Методом адсорбции/десорбции азота установлено, что структура аэрогеля представлена преимущественно микропорами. Величина удельной поверхности синтезированного аэрогеля составила – 670 м<sup>2</sup>/г. При адсорбции широкого ряда ионов металлов из слабокислых растворов сложного состава показана возможность эффективного комплексного извлечения редкоземельных элементов синтезированным аэрогелем. Суммарная степень извлечения превышает 80%, а по некоторым актинидам – 95%, при этом суммарная степень извлечения щелочноземельных элементов около 10%.

**Ключевые слова:** оксид графена, наночастицы железа, сверхкритическая сушка, изопропиловый спирт, аэрогель, сорбционные свойства, тяжёлые и редкоземельные металлы.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых Российских учёных – кандидатов наук (проект № МК-4249.2021.4).

**Для цитирования:** Бабкин А.В., Захарченко Е.А., Нескоромная Е.А., Рыженкова М.А. Композиционные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа, для сорбции тяжёлых и редкоземельных металлов из растворов сложного состава // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 650-658. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10686>



Original article

## Composite aerogels based on reduced graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles for the sorption of heavy and rare earth metals from multicomponent solutions

Alexander V. Babkin<sup>1,2</sup>✉, Elena A. Zakharchenko<sup>3</sup>,  
Elena A. Neskromnaya<sup>1,3</sup>, Maryia A. Ryzhenkova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, A.V.Babkin93@yandex.ru✉

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

**Abstract.** The study is devoted to the development of a promising technology for obtaining effective sorption materials based on modified graphene structures using available and environmentally friendly reagents. Iron (III) chloride was used as feedstock for the production of iron oxide nanoparticles. By mixing solutions of iron acetate with a dispersion of graphene oxide with further reduction of iron hydroxides to oxides and graphene oxide to graphene with ascorbic acid, a stable hydrogel structure was obtained. Using drying methods in supercritical isopropanol, a highly porous aerogel modified with iron oxide nanoparticles was synthesized. The resulting composite material was characterized by SEM, TEM, XRD, and BET methods. It has been established that iron nanoparticles are present in the aerogel structure in the form of ferromagnetic oxide phases –  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The TEM method showed that the particles are uniformly distributed in the carbon matrix of the aerogel; the average size of the identified iron oxide nanoparticles did not exceed 100 nm. The XRD method confirmed the reduction of graphene oxide during synthesis, as well as the presence of iron oxides in the aerogel structure in the proposed ferromagnetic forms. It has been established by nitrogen adsorption/desorption method that the structure of the aerogel is represented mainly by micropores. The specific surface area of the synthesized aerogel was 670 m<sup>2</sup>/g. The possibility for the efficient complex extraction of rare earth elements by the synthesized aerogel was shown for the adsorption of a wide range of metal ions from weakly acidic solutions of complex composition. The total degree of extraction exceeded 80%, and for some actinides - 95%, while the total degree of extraction of alkaline earth elements was about 10%.

**Keywords:** graphene oxide, iron nanoparticles, supercritical drying, isopropyl alcohol, aerogel, sorption properties, heavy and rare earth metals.

**Acknowledgments:** this study was supported by a grant of the President of the Russian Federation for the support of research by young Russian scientists with a PhD Degree (project no. MK-4249.2021.4).

**For citation:** Babkin A.V., Zakharchenko E.A., Neskromnaya E.A., Ryzhenkova M.A. Composite aerogels based on reduced graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles for the sorption of heavy and rare earth metals from multicomponent solutions. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 650-658. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10686>

### Введение

Проблемы загрязнения водных ресурсов в последнее время становятся особенно актуальными в связи со значительным увеличением темпов развития урбанизации, объёмов промышленного производства и сельского хозяйства [1]. Количество потребляемых водных ресурсов и темпы загрязнения окружающей среды постоянно возрастают, что приводит к необходимости разработки усовершен-

ствованных технологий очистки загрязнённых вод. Одним из основных типов загрязнителей водных ресурсов являются тяжёлые и редкоземельные металлы [2]. Многие из них имеют очень низкую величину предельно допустимой концентрации, а их повышенное содержание может быть крайне опасно при попадании в окружающую среду, организм животного или человека [3].

Одним из перспективных методов повышения качества водоподготовки явля-



ется разработка новых типов сорбционных материалов с улучшенными характеристиками. Особенно активно развиваются направления, связанные с использованием в качестве функциональных материалов оксида графена (ОГ) и различных типов композиционных структур на его основе [4]. В сравнении с другими адсорбентами, ОГ обладает рядом преимуществ: высокой удельной поверхностью, обилием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, возможностью образовывать устойчивые дисперсии в водной среде и др. [5]. Именно перечисленные выше характеристики делают этот материал перспективным для извлечения тяжёлых и редкоземельных элементов из водных растворов.

В процессах сушки, образованию высокопористой структуры из исходной дисперсии ОГ, значительно препятствуют силы Ван-дер-Ваальса и гидрофобные взаимодействия между графеновыми плоскостями [6]. Всё это приводит к агрегации малослойных частиц ОГ, существенному снижению величины его удельной поверхности и сорбционных свойств.

Для решения обозначенной проблемы существует несколько подходов, позволяющих сохранить показатели удельной поверхности материала в процессах получения композиционных структур. Одним из таких методов является частичное восстановление ОГ различными реагентами [7]. Однако, это может способствовать повышению гидрофобности поверхности и как следствие, снижению сорбционных свойств.

Допирование поверхности ОГ частицами металлов – простой и доступный способ улучшения физико-химических характеристик получаемых композиционных материалов [8]. Взаимодействуя с отдельными фрагментами ОГ, частицы металлов могут выступать в роли связующего и образовывать устойчивые структуры (гели), дополнительно способствуя

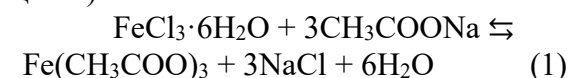
развитию поверхности и росту сорбционных свойств.

В представленной работе показана доступная технология синтеза композиционного аэрогеля на основе восстановленного ОГ, допированного наночастицами оксидов железа. Синтезированный композиционный материал представляет собой высокопористую углеродную структуру. Полученный аэрогель обладает высокими показателями удельной поверхности и объёма пор, магнитоактивностью. Исследованы его характеристики при адсорбции тяжёлых и редкоземельных металлов из низкоконцентрированных слабокислых растворов сложного состава (при pH=3).

#### Экспериментальная часть

Для получения композиционного аэрогеля на основе ОГ, модифицированного наночастицами оксидов железа использовали: ОГ (водная дисперсия концентрацией 1 масс. % производства ООО «НаноТехЦентр», Тамбов), хлорид железа (III) 6-водный –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (марки Ч по ГОСТ 4147-74), ацетат натрия 3-водный –  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (марки ХЧ по ГОСТ 2080-76), аскорбиновую кислоту –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  производства «Лаверна-Лаб», калий углекислый –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (марки ХЧ по ГОСТ 4221-76), изопропиловый спирт –  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (марки ХЧ ТУ 6-09-402-87).

Исходную суспензию ОГ предварительно диспергировали при постоянном охлаждении с помощью ультразвукового воздействия с погружным зондом. Процесс проводили в течение 30 минут. Отдельно готовили растворы хлорида железа (III) и ацетата натрия в дистиллированной воде. Затем растворы смешивали, при этом, в соответствии с представленным ниже уравнением, образовывался ацетат железа (раствор тёмно-красного цвета):



Полученный раствор вносили в предварительно диспергированный ОГ при

постоянном перемешивании. В процессе внесения наблюдается значительное повышение вязкости смеси и мгновенное гелеобразование, связанное с взаимодействием ацетатных комплексов железа с функциональными группами на поверхности ОГ. Реакция проходит с понижением pH раствора (так как в процессе диссоциации ацетатных комплексов в водном растворе образуется уксусная кислота в качестве побочного продукта). Избыточное количество кислоты нейтрализовали раствором гидроксида натрия (NaOH) в эквимолярном соотношении. Затем, в полученную систему при постоянном перемешивании на водяной бане (при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$ ) вносили избыточное количество аскорбиновой кислоты для инициации процессов восстановления ОГ. Полученный гидрогель переносили на фильтр и многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата. Затем погружали в изопропиловый спирт для замещения воды в пористой структуре материала. Из полученной смеси воду удаляли карбонатом калия с образованием водных кристаллогидратов различного состава (инициировали осушение геля). Процесс проводили в течении 72 часов с 2 кратной заменой изопропилового спирта. Затем полученный материал загружали в автоклав высокого давления и сушили в сверхкритическом изопропаноле (при температуре  $\sim 250^\circ\text{C}$  и давлении 60 атмосфер) для получения аэрогеля. В данном случае использование изопропилового

спирта позволяет восстанавливать в процессах сверхкритической сушки ОГ до графена и наночастиц гидроксидов железа до оксидов железа, имеющих магнитные свойства [9].

Схематично процесс синтеза композиционного аэрогеля на основе ОГ, модифицированного наночастицами оксидов железа, представлен на рисунке 1.

Структуру и морфологию синтезированного композиционного материала оценивали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «Merlin» (Carl Zeiss). Для идентификации наночастиц оксидов железа была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), прибор JEM 2010 («JEOL») с приставкой для энергодисперсионного анализа. Кристаллическую структуру синтезированного композиционного аэрогеля и состав наночастиц оксидов железа оценивали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (XRD) на дифрактометре D8 DISCOVER («Bruker»), анод Cu K $\alpha$ , при длине волны  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ . Для сравнения был также исследован аэрогель, полученный по методике, исключаяющей стадию модификации ОГ наночастицами железа. Величину удельной поверхности и объёма пор измеряли с помощью адсорбции/десорбции азота при 77K на приборе Autosorb-iQ («Quantachrome Instruments»). Для расчёта распределения пор по размерам использовали модель DFT, площадь удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ.

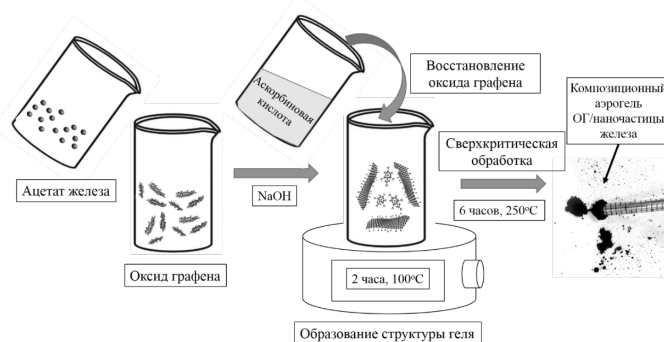


Рис. 1. Схема получения аэрогеля ОГ/Fe

Fig. 1. The scheme for the production of the GO/Fe aerogel

Сорбционные исследования проводили с использованием следующих растворов. Многокомпонентный стандартный раствор (pH=3). Состав раствора: Al, Ba, Be, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Mn, Nb, Sm, Sr, Th, V, Zr, Ca, K, Mg, Na, Cu, Ni, Co, U с концентрацией 0.1 мг/дм<sup>3</sup> по каждому элементу. Модельные растворы: природной поверхностной воды (pH=7.5): HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 156.8; Cl<sup>-</sup> – 4.6; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 29.4; Ca<sup>2+</sup> – 42.1; Mg<sup>2+</sup> – 9.96; K<sup>+</sup> – 3.91; Na<sup>+</sup> – 6.44 мг/дм<sup>3</sup> и техногенно-загрязненной поверхностной воды (pH=8.0): NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 4400; Cl<sup>-</sup> – 32.2; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 86.0; Ca<sup>2+</sup> – 8.5; Mg<sup>2+</sup> – 8.8; K<sup>+</sup> – 7.9; Na<sup>+</sup> – 1697 мг/дм<sup>3</sup>. В модельные растворы поверхностных вод были введены следующие элементы: Al, Ba, Ce, Eu, La, Mn, Sr, Th, V, Zr, U так, чтобы их концентрация в растворе составляла 0.1 мг/дм<sup>3</sup>. Для установления необходимой величины pH использовали раствор трис(гидроксиметил)аминометана (трис-буфер). Объем раствора для сорбции V=10 см<sup>3</sup>, m<sub>сорбента</sub> – 20 мг. Навеску сорбента контактировали с раствором при постоянном перемешивании

в течение 60 минут. После сорбции для отделения жидкой фазы от сорбента растворы центрифугировали в течение 20 минут при скорости 8000 об/мин. Степень извлечения компонентов из растворов рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%$$

где C<sub>нач</sub> – начальная концентрация определяемого элемента в растворе, мг/дм<sup>3</sup>; C<sub>кон</sub> – концентрация элемента в растворе после сорбции, мг/дм<sup>3</sup>, R – степень извлечения. Определение содержания элементов проводили в растворах до и после сорбции с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) на приборе X Series II (Thermo Fisher Scientific, США).

### Обсуждение результатов

Структура и морфология исходного ОГ и синтезированного композиционного аэрогеля (ОГ/Fe) были оценены методами СЭМ и ПЭМ (рисунок 2).

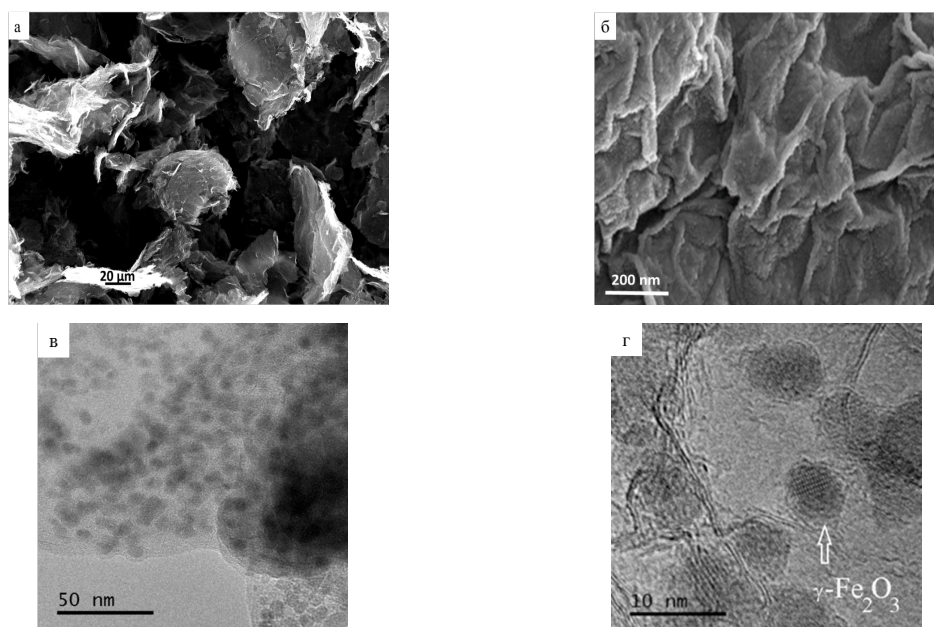


Рис.2. Микрофотографии исследуемых образцов аэрогелей: СЭМ-изображение исходной плёнки ОГ (а) и поверхности синтезированного аэрогеля ОГ/ Fe (б); ПЭМ-изображения поверхности аэрогеля ОГ/Fe и идентификация наночастиц железа в аэрогеле (в, г).

Fig. 2. Micrographs of the studied aerogel samples: SEM image of the initial GO film (a) and the surface of the synthesized GO/Fe aerogel (b); TEM images of the GO/Fe aerogel surface and the identification of iron nanoparticles in the aerogel (c, d).

На рисунке 1 (а) представлена микрофотография сухой плёнки ОГ. Наблюдается множество хаотично расположенных пластинок различного размера. Их структуры дефектны, плоскости графена искажены. Присутствуют локальные расслоения, графеновые слои дезориентированы, расстояние между ними различно. По анализу представленной микрофотографии можно предположить, что длина пластинок лежит в диапазоне 100-200 мкм. Возможно, это связано с тем, что в процессе сушки исходной дисперсии слои ОГ значительно агломерируют, образуя агрегаты больших размеров. На рисунке 1(в) отчётливо видно хаотично расположенные друг относительно друга наночастицы оксидов железа. При этом очевидно, что практически все частицы размером менее 50 нм. Частицы расположены равномерно в структуре материала. На рисунке 1(г) обнаруженные частицы идентифицированы как  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Полученные микрофотографии соответствуют представлениям о формировании структуры композиционного аэрогеля ОГ/Fe. Следует отметить, что в процессе синтеза удаётся добиться относительно равномерного распределения наночастиц железа в структуре материала, идентифицированная кубическая гамма-фаза железа является ферромагнетиком.

Структура синтезированного материала была оценена методами рентгеновской дифракции и адсорбции-десорбции

азота. Результаты представлены на рисунке 3.

Рентгенограмма аэрогеля, не содержащего наночастиц оксидов железа, представлена двумя характеристическими пиками. В малоугловой области пик (002) при  $2\theta \sim 25^\circ$  соответствует структуре восстановленного ОГ. Пик (100) при  $2\theta \sim 43^\circ$  соответствует наличию недоокисленных слоёв ОГ, которые при восстановлении могут приводить к формированию структуры аморфного углерода [10]. В спектре аэрогеля ОГ/Fe (рисунок 3а) идентифицированы характеристические пики, подтверждающие присутствие железа в структуре материала в форме оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [11-13]. На рисунке 3 (б) представлено распределение пор по размерам для аэрогеля ОГ/Fe. Структура синтезированного композиционного материала преимущественно микропористая, значительный объём пор лежит в диапазоне от 1 до 5 нм (рисунок 3б). Суммарный объём пор достигает значений  $\sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (рисунок 3б). Величина удельной поверхности для аэрогеля ОГ/Fe составила  $670 \text{ m}^2/\text{g}$ . Здесь также стоит отметить, что используемый метод определения удельной поверхности не учитывает наличие макропор, доля которых в синтезированном аэрогеле может быть значительна (рисунок 1, б).

Таким образом установлено, что в процессах синтеза удаётся частично восстановить структуру ОГ до графена, поверхность синтезированного аэрогеля ОГ/Fe

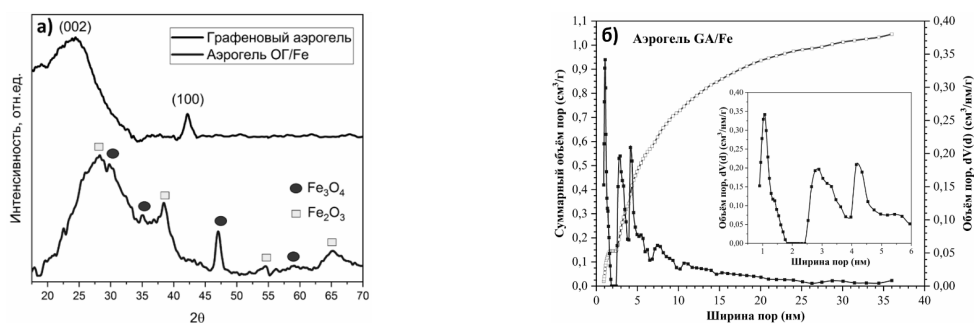


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных аэрогелей (а), распределение пор по размерам для аэрогеля ОГ/Fe (б)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of synthesized aerogels (a), pore size distribution for the GO/Fe aerogel (b)

Таблица 1. Степень извлечения элементов аэрогелями на основе ОГ и ОГ/Fe  
 Table 1. The degree of extraction of elements by aerogels based on GO and GO/Fe

Элемент	Степень извлечения, %		Элемент	Степень извлечения, %	
	аэрогель ОГ	аэрогель ОГ/Fe		аэрогель ОГ	аэрогель ОГ/Fe
Ce	41	88	Ba	4	0*
Dy	43	77	Be	5	32
Er	41	72	Co	0*	7
Eu	46	85	Cu	88	69
Gd	43	83	Mg	0*	0*
La	32	88	Mn	0*	0*
Sm	49	87	Ni	0*	0*
Yb	42	83	Sr	0*	11
Th	95	97	V	83	99
U	89	96	Zr	98	96

\*данные элементы вымываются с сорбента во время сорбции

равномерно модифицирована наночастицами оксидов железа (размером 10-50 нм). Пористая структура представлена значительным количеством микро- и транспортных пор.

Сравнительные данные по степени извлечения ряда элементов исходным аэрогелем на основе ОГ и аэрогелем ОГ/Fe, синтезированными в представленной работе, отражены в таблице 1.

Анализ представленных в таблице данных позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, полученный авторами композиционный аэрогель может эффективно сорбировать редкоземельные элементы из слабокислых растворов (суммарная степень извлечения более 80%). При этом для РЗЭ наблюдается эффект присутствия в материале оксида железа. Так, в среднем, сорбент с оксидом железа сорбирует на 40% больше РЗЭ, чем аналог без оксида железа. Высокая степень

извлечения (более 95%) также наблюдается для некоторых типов актинидов – урана и тория. Переходные и тяжелые металлы сорбируются с различной степенью эффективности, что скорее всего, определяется их индивидуальными свойствами, сродством к структуре сорбента и способностью к комплексообразованию с функциональными группами, при этом щелочноземельные элементы (Be, Mg, Ba) практически не извлекаются.

Аэрогель ОГ/Fe был также дополнительно апробирован в качестве сорбента на модельных растворах природных вод: природной поверхностной воды (pH=7.5), характеризующейся высоким содержанием гидрокарбонатов и техногенно-загрязненной воды (pH=8.0), в которой присутствуют макроколичества нитратов. Данные по степени извлечения элементов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Степень извлечения элементов из природных поверхностных вод аэрогелем ОГ/Fe

Table 2. Degree of extraction of elements from natural surface waters by the GO/Fe aerogel

Модельный раствор	Степень извлечения, %
Природная поверхностная вода (pH=7.5)	Ce, La, Eu, Th, U, Ba, Zr, Cu, V, Al – 95-100; Mn – 45; Ni – 51; Co – 78; Sr – 62
Техногенно-загрязненная вода (pH=8.0)	Ce, La, Eu, Th, U, V, Zr – 100; Cu – 93; Co – 89; Mn – 53; Ni – 75; Al – 58; Ba – 60; Sr – 24



Полученные данные показали, что аэрогель ОГ/Fe характеризуется высокой эффективностью извлечения РЗЭ, урана и тория в водных растворах, содержащих макроколичества солей, и может быть использован для извлечения радиоактивных и токсичных элементов из природных поверхностных вод.

### Заключение

Авторами работы предложена легко реализуемая и экологически чистая методика синтеза композиционного аэрогеля на основе ОГ, модифицированного наночастицами оксидов железа. Использование сушки в сверхкритическом изопропиловом спирте позволяет получать аэрогель с высокой удельной поверхностью ( $670 \text{ м}^2/\text{г}$ ). В структуре композиционного материала идентифицированы наночастицы оксидов железа (преимуществен-

ным размером до 50 нм). Кристаллическая структура наночастиц оценена методами просвечивающей микроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что наночастицы железа присутствует в форме оксидов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Методами сорбции из растворов сложного состава показано, что синтезированный аэрогель ОГ/Fe может быть эффективно использован для селективного извлечения редкоземельных металлов и актинидов из слабокислых растворов, а также из растворов природных поверхностных 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.

### Список литературы/References

1. Zamora-Ledezma C., Negrete-Bolagay D., Figueroa F., Zamora-Ledezma E., Ni M., Alexis F., Guerrero V.H. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*. 2021; 22: 101504. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>
2. Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chemical Society Reviews*. 2019; 48: 463-487. <https://doi.org/10.1039/C8CS00493E>
3. Neskornaya E.A., Khamizov R.K., Melezhyk A.V., Memetova A.E., Mkrtychan E.S., Babkin A.V. Adsorption of lead ions ( $\text{Pb}^{2+}$ ) from wastewater using effective nanocomposite GO/CMC/FeNPs: Kinetic, isotherm, and desorption studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022; 655: 130224. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130224>
4. Ali I., Neskornaya E.A., Melezhyk A.V. et al. Magnetically active nanocomposite aerogels: preparation, characterization

and application for water treatment. *J Porous Mater*. 2022; 29: 545-557. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01175-0>

5. Liu X., Ma R., Wang X., Ma Ya., Yang Yo., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. *Environmental Pollution*. 2019; 252(A): 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.050>

6. Zhan W., Gao L., Fu X., Siyal S.H., Sui G., Yang X. Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high performance heavy metal ions removal. *Applied Surface Science*. 2019; 467-46: 1122-1133. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.248>

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

8. Quan L.D., Dang N.H., Tu T.H., Linh V.N.Ph., Thy Lu Thi Mong, Nam H.M.,



Phong M.T., Hieu N.H. Preparation of magnetic iron oxide/graphene aerogel nanocomposites for removal of bisphenol A from water. *Synthetic Metals*. 2019; 255: 116106. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116106>

9. Neskornomnaya E.A., Burakov A.E., Melezhik A.V. et al. Synthesis and Evaluation of Adsorption Properties of Reduced Graphene Oxide Hydro- and Aerogels Modified by Iron Oxide Nanoparticles. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2020; 11: 467-475. <https://doi.org/10.1134/S2075113320020264>

10. Trinh Thi T.Phuong Nguyet Xuan, Quang D.T., Tu, T.H. Nguyen Minh Dat, Linh Vu Ngoc Phuong, Cuong Le Van, Nghia Le Tran Trung, Loan Tran Thi, Hang Pham Thuy, Phuong Nguyen Thi Lien, Phong Mai Thanh, Nam Hoang Minh, Hieu Nguyen Huu Fabrication, characterization, and adsorption capacity for cadmium ions of graphene aerogels. *Synthetic Metals*. 2019; 247: 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.11.020>

11. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A., Wexler D., Lukey C., Liu H.K. Effects of iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) on hydrogen storage properties of Mg-based composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006; 422(1-2); 299-304. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.074>

12. Jeyavenkatesh M., Arunodaya J., Sahoo T. One Pot Polyol Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nano Composites and Their Structural, Optical, Property Studies. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2022; 1219(1): 012043.

13. Prawit Nuengmatcha, Paweena Porrawatkul, Saksit Chanthai, Phitchan Sricharoen, Nunticha Limchoowong. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /graphene/ $\text{CuO}$  nanocomposites under visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019; 7(6): 103438. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103438>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.В. Бабкин** – к.т.н., с.н.с., Тамбовский государственный технический университет, н.с. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Тамбов, Россия, ORCID: 0000-0001-9786-1998

**Е.А. Захарченко** – к.х.н., с.н.с. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**Е.А. Нескоромная** – к.т.н., с.н.с. Тамбовский государственный технический университет, с.н.с. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Тамбов, Россия

**М.А. Рыженкова** – студентка ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**A.V. Babkin** – Ph.D., Senior Researcher, Tambov State Technical University, Researcher, Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry. Tambov, Russian Federation, ORCID: 0000-0001-9786-1998, e-mail: [A.V.Babkin93@yandex.ru](mailto:A.V.Babkin93@yandex.ru)

**E.A. Zakharchenko** – Ph.D., Senior Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Kosygina street 19, 119991 Moscow, Russian Federation, e-mail: [Elena.zakharchenko@gmail.com](mailto:Elena.zakharchenko@gmail.com)

**E.A. Neskornomnaya** – Ph.D., Senior Researcher, Tambov State Technical University, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Kosygina street 19, 119991 Moscow, Russian Federation, e-mail: [Lenok.n1992@mail.ru](mailto:Lenok.n1992@mail.ru)

**M.A. Ryzhenkova** – student, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: [flivay.mr@gmail.com](mailto:flivay.mr@gmail.com)

Статья поступила в редакцию 13.09.2022; одобрена после рецензирования 23.11.2022; принята к публикации 05.12.2022.

The article was submitted 13.09.2022; approved after reviewing 23.11.2022; accepted for publication 05.12.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.182.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10712

### Органоцеолиты – сорбенты для очистки растворов от микрокомпонентов катионов и анионов

Эсфирь Моисеевна Кац<sup>1✉</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской Академии Наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия, Kats@geokhi.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Исследуются ионообменные свойства новых сорбентов – органоцеолитов N1 и N2 - в сравнении со свойствами матрицы – природных клиноптилолитовых туфов (КЛТ) месторождений Тедзами и Холинское – применительно к очистке вод различного состава от катионных и анионных загрязнителей. В качестве модификаторов использованы: полигексаметиленгуаниды (ПГМГ) – органоцеолит N1 и полиэтиленимин (ПЭИ) – органоцеолит N2. Органоцеолиты получены путем пропитки КЛТ модификатором и сшивки ЭХГ. Сорбенты характеризуются комплексными свойствами – анионообменными и комплексообразующими за счет аминокислотных модификаторов и катионообменными свойствами за счет свойств матрицы – КЛТ.

При изучении сорбции катионов поверхностной воды найдено, что сорбция однозарядных ионов ( $\text{NH}_4^+$ ) практически не ухудшается на органоцеолитах по сравнению с данными на КЛТ. Сорбционные свойства двухзарядных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) резко падают. Вследствие этого повышается соотношение концентраций аммония к кальцию в десорбционном растворе (2N NaCl).

В нейтральных средах сорбционные свойства органоцеолита N2 по катионам тяжелых металлов (ТМ) резко повышаются по сравнению с данными на КЛТ за счет процессов комплексообразования с функциональными группами модификатора (ПЭИ). В слабощелочных средах коэффициенты распределения ТМ падают вследствие конкуренции в сорбции  $\text{H}^+$  ионов, но для ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  коэффициенты распределения составляют более  $\Gamma > 103 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Показана высокая селективность сорбции аниона  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  на органоцеолите N2 из карбонат содержащих разбавленных растворов  $\Gamma = 3.105 \text{ см}^3/\text{г}$ ; при повышении концентрации раствора до 0.5 N NaCl –  $\Gamma = 3.103 \text{ см}^3/\text{г}$ . В слабощелочных растворах селективность сорбции к  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  падает вследствие конкурентной сорбции  $\text{OH}^-$  ионов.

Для ряда микрокомпонентов получены зависимости коэффициентов распределения от ионной силы (от 0.001 до 0.5 N NaCl) и pH раствора от pH 3.6 до 9.

В различных растворах на органоцеолитах получены сорбционные характеристики (коэффициенты распределения, коэффициенты внешней и внутренней диффузии) по отношению к микрокомпонентам катиона  $\text{NH}_4^+$ , тяжелых металлов ТМ, а также анионам  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

Для различных растворов на органоцеолитах показана одновременная сорбция микрокомпонентов катионов и анионов. Показана возможность расчета динамики сорбции микрокомпонентов загрязнителей на органоцеолитах из различных растворов с использованием выбранных моделей динамики сорбции и полученных сорбционных характеристик.

**Ключевые слова:** клиноптилолиты, органоцеолиты, микрокомпоненты, сорбционные свойства, расчет динамики сорбции.

**Для цитирования:** Кац Э.М. Органоцеолиты – сорбенты для очистки растворов от микрокомпонентов катионов и анионов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 659-672. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10712>





Original article

## Organozeolites are sorbents for purification of solutions from cationic and anionic microcomponents

Esfir M. Katz<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, Kats@geokhi.ru✉

**Abstract.** The ion-exchange properties of new sorbents - organic zeolites N1 and N2 were studied in comparison with the properties of the matrix – natural clinoptilolite tuffs (CLT) from the Tedzami and Kholinskoye deposits in relation to the purification of waters of various compositions from cationic and anionic pollutants. The following modifiers were used: polyhexamethylene guanide (PHMG) – organic zeolite N1 and polyethyleneimine (PEI) – organic zeolite N2. Organozeolites were obtained by impregnating CLT with a modifier and ECH crosslinking. Sorbents are characterized by complex properties – anion-exchange and complex-forming due to amine-containing modifiers and cation-exchange properties due to the properties of the matrix – CLT.

When studying the sorption of surface water cations, it was found that the sorption of single-charged ions ( $\text{NH}_4^+$ ) practically did not deteriorate on organic zeolites compared to the data on CLT. The sorption properties of doubly charged cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) dropped sharply. As a result, the concentration ratio of ammonium to calcium in the desorption solution (2N NaCl) increased.

In neutral media, the sorption properties of organic zeolite N2 with respect to heavy metal (HM) cations sharply increased in comparison with the data on CLT due to the processes of complex formation with the functional groups of the modifier (PEI). In slightly acidic media, the HM distribution coefficients decreased due to competition in the sorption of  $\text{H}^+$  ions, but for  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ions distribution coefficients were higher than  $G > 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

The high selectivity of the sorption of the  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  anion on organic zeolite N2 from carbonate-containing diluted solutions  $G = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$  was shown; with an increase in the concentration of the solution to 0.5 N NaCl –  $G = 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . In weakly alkaline solutions, the selectivity of sorption to  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  decreased due to competitive sorption of  $\text{OH}^-$  ions. For a number of microcomponents, dependences of distribution coefficients on ionic strength (from 0.001 to 0.5 N NaCl) and pH of the solution from pH 3.6 to 9 were obtained.

In various solutions on organic zeolites, sorption characteristics (distribution coefficients, external and internal diffusion coefficients) in relation to the microcomponents of the  $\text{NH}_4^+$  cation, heavy metals HM, as well as  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  anions were obtained.

For various organic zeolites solutions, simultaneous sorption of cation and anion microcomponents was shown. The possibility of calculating the dynamics of sorption of microcomponents of pollutants on organic zeolites from various solutions using the selected models of sorption dynamics and the obtained sorption characteristics was shown.

**Keywords:** clinoptilolites, organic zeolites, microcomponents, sorption properties, calculation of sorption dynamics.

**For citation:** Katz E.M. Organozeolites are sorbents for purification of solutions from cationic and anionic microcomponents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 659-672. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10712>

### Введение

Очистка поверхностных вод, а также более сложных растворов от загрязняющих компонентов является важной экологической проблемой. Для очистки поверхностных вод от катионов используются дешевые, природные клиноптилолит содержащие туфы (КЛТ). Они проявляют в нейтральных средах высокую селективность к таким катионам, как  $\text{Sr}^{2+}$ ,

$\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Эффективность их использования уменьшается с ростом ионной силы раствора, концентрации макрокомпонентов, основных конкурентов в сорбции. Кроме того, они характеризуются ограниченной механической прочностью.

Для решения многих экологических проблем требуется сорбенты, способные одновременно поглощать катионы и анионы и характеризующиеся достаточными



емкостными характеристиками. Получение таких сорбентов возможно различными путями химического модифицирования природных алюмосиликатов.

Модифицирование КЛТ аминсодержащими сульфоктантами ГДТМА и ОДТМА за счет катионного обмена приводит к приобретению анионообменных свойств [1,2] и к уменьшению катионообменной емкости матрицы на 0.2-0.3 мг-экв/г [3]. Сорбция анионов – хромат ионов [4-8], а также многозарядных анионов тория и нептуния из карбонатсодержащих растворов исследована в работах [9,10]. В обзоре [1] изложены основные направления исследования таких сорбентов и варианты их использования. Способ получения больших количеств сорбентов приводится в работе [3].

Модифицирование природных глинистых алюмосиликатов полиэтиленимином (ПЭИ) за счет сорбции модификатора в межслоевом пространстве глин привело к получению анионообменных свойств. Он разработан в целях удаления урана из карбонат содержащих сточных вод [11]. Однако, известно, что катионообменная емкость глин существенно ниже емкости КЛТ и в результате модифицирования она будет еще снижаться. Модифицирование силикагелей ПЭИ приводит к получению сорбентов для одновременного определения ряда анионов ион-хроматографическим методом, однако сорбент не обладает катионообменными свойствами [12].

В течение многих лет лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ совместно с Институтом нефтехимического синтеза (ИНХС) проводились работы по получению и исследованию ионообменных свойств органоцеолитов, как сорбентов, способных одновременно поглощать катионы и анионы. Первоначально было показано, что пропитка поверхности КЛТ аминсодержащими полимерными соединениями – полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), октадецилметилenguанидин (ОДМЦ) и полиэтиленимином (ПЭИ) не

приводит к приобретению заметной анионообменной емкости. Модифицирование путем пропитки зерен КЛТ этими соединениями с последующей их сшивкой эпихлоргидрином (ЭХГ) представляется более перспективным для создания органоцеолитов. Модифицированный сорбент, полученный таким способом, приобретает анионообменную емкость  $A_{\text{анио}}$  за счет свойств модификатора и катионообменную емкость  $A_{\text{кат}}$  за счет матрицы КЛТ.

Выбор сорбентов проводился по величине анионообменной емкости и ограниченной набухаемости сорбента ( $V=1-2 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Были использованы КЛТ различных месторождений, рассмотрены варианты синтеза (природа модификаторов, их концентрации, время пропитки, условия сшивки и др.). Модификатор ПЭИ не только привносит в модифицированный сорбент анионообменные, но и комплексобразующие свойства по отношению к ряду металлов [13]. Для изучения ионообменных свойств и выявления особенностей их поведения по сравнению со свойствами КЛТ были выбраны два органоцеолита – N1 и N2.

Цель работы – получение значений сорбционных характеристик (равновесных и кинетических) ионов загрязнителей катионных и анионных форм, установить особенности их ионообменного поведения по сравнению со свойствами КЛТ. Оценить возможность расширения областей применения органоцеолитов – влияние ионной силы и pH раствора. Для различных растворов провести сопоставление расчета динамики сорбции микрокомпонентов катионов и анионов с экспериментом с использованием разработанных ранее в лаборатории решений динамики сорбции и полученных сорбционных характеристик.

### Экспериментальная часть

Предварительно сорбенты были переведены в NaCl форму путем последовательной обработки раствором 2 N NaCl в

Таблица 1 Основные характеристики органоцеолитов

Table 1. Main characteristics of organic zeolites

Органоцеолиты	%, КЛТ в матрице	Модификатор	Условия получения	Емкость, А <sub>о</sub> , мг-экв/г			Набухаемость, см <sup>3</sup> /г
				А <sub>анион.</sub>		А <sub>кат.</sub>	
				pH 2.0	pH 7.5		
1 [14, 15]	Тедзами 50-70% КЛТ [7]	Полигексаметиленгуанидин	1. Пропитка смесью (ПГМГ и ЭХГ). 2. Добавление NaOH	0.15	0.15	1.04	1.3
2 [16]	Холинское 50-70% КЛТ [7]	Полиэтиленмин	1. Пропитка ПЭИ 2. Сшивка ЭХГ	1.0	0.20	1.16	1.5

динамических, а затем в статических условиях до отрицательных данных по содержанию Са в растворе. Для десорбции катионов, анионов использовали различные растворы – (1-2) N NaCl, 0.2 N HCl, 2 N KCl, 0.5 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.

Основные ионообменные свойства органоцеолитов N1, N2 и образцов использованных природных КЛТ приведены в таблице 1 и в работах [14-16]. В качестве матрицы были использованы КЛТ месторождений Холинское (Россия) и Тедзами (Грузия). Катионообменные емкости природных клиноптилолит содержащих туфов определяются содержанием КЛТ в породе. Их значения для использованных месторождений КЛТ приведены в таблице 1. Элементным анализом по содержанию N, O и H в органоцеолитах N1 и N2 установлено, что расчетные значения анионообменных емкостей близки к экспериментальным данным [16].

Для исследования ионообменных свойств органоцеолитов N1 и N2 в разбавленных растворах с pH 6.7-8.5 были использованы: раствор 1 – водопроводная вода г. Москвы pH 7.5; раствор 2 – раствор, полученный разбавлением раствора 1 в 3 раза с pH 6.7.

При изучении органоцеолитов в растворах с pH от 3.6 до 9.5 и ионной силы до 0.5N NaCl были использованы: раствор 3 – слабокислые среды, полученные

подкислением раствора 2 до pH 3.6, раствор 4 – модельный раствор водоема N11, Челябинск, C<sub>Ca+Mg</sub>= 0.011N, pH 8.3, раствор 5 – модельный раствор сточной воды спецпрачечных (Новосибирский химкомбинат, μ=0.03N, pH 9.5), раствор 6 – модельный раствор 0.5 N NaCl.

В качестве исследуемых ионов выбраны микрокомпоненты поверхностной воды катионы Sr<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, катионы тяжелых металлов (ТМ) Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, макрокомпонент поверхностных вод двухзарядный катион Ca<sup>2+</sup>, а также анионы CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, встречающиеся в природных и сточных водах в различных комбинациях. Концентрации выбранных ионов для разбавленных растворов составляли C<sub>i</sub><1-2 мг/дм<sup>3</sup>, для более сложных растворов от 3 до 55 мг/дм<sup>3</sup>.

Для анализа концентраций выбранных ионов в растворах использовали спектрофотометрический метод (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>), АЭС-ИСП, ISP-MS (Sr, K, Ni, Zn, Cd, Cr, Cu), а также РФА метод для анализа содержания Al, Si, K, Ca, Sr, ТМ, а также S в исходных и отработанных пробах органоцеолитов и КЛТ.

Сорбционные характеристики (коэффициенты распределения микрокомпонентов Г<sub>i</sub> и коэффициенты внутренней

Таблица 2. Коэффициенты распределения катионов на органоцеолите N2 и КЛТ из различных растворов

Table 2. Distribution coefficients of cations on organic zeolite N2 and CLT from various solutions

Катионы	Коэффициенты распределения, Г, см <sup>3</sup> /Г						
	Органоцеолит N2			КЛТ			Органоцеолит N2
	pH 7.5	pH 6.7		pH 6.7		pH 3.6	pH 3.6
	динамика	динамика	тонкий слой	динамика	тонкий слой	динамика	динамика
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1200					870	1100
K <sup>+</sup>						1000	>2600
H <sup>+</sup>						1200	>1900
Sr <sup>2+</sup>		640*	900		3520		380
Ca <sup>2+</sup>		90-70		320	1200		185
Cd <sup>2+</sup>	4200	1900	1120**	900		670	280
Cu <sup>2+</sup>	31000	>12400	>49000	3640	5200	>1200	>1500
Pb <sup>2+</sup>							>4500
Ni <sup>2+</sup>	8000	4000	10000	303	4100	300	1400
Zn <sup>2+</sup>	9600	2400	10000	1000	1400	69	410

\*по результатам десорбции, \*\*статика.

диффузии  $D_i$ , а также зависимость кинетических коэффициентов  $\beta_i$  от линейной скорости  $V$ ) получали методами динамических выходных кривых и «тонкого слоя» сорбента [17-19]. Для сравнения свойств органоцеолитов и КЛТ проводили эксперимент в динамических условиях. Зависимости коэффициента распределения от pH и ионной силы раствора получены в статических условиях. Расчет сорбционных характеристик выполнен решением обратных задач [17, 18]. Адекватность установленной модели процессу проведена по сопоставлению расчета динамики сорбции с экспериментом с использованием полученных сорбционных характеристик по методике, приведенной в [19].

### Обсуждение результатов

Сорбция катионов. Сорбция катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и макрокомпонента Ca<sup>2+</sup>. Сорбция катионов микрокомпонентов Sr<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и макрокомпонента Ca<sup>2+</sup> исследована на органоцеолите N2 из разбавленных растворов в сравнении с данными на КЛТ. В таблице 2 приведены значения коэффициентов распределения, полученные из динамических опытов и данных

«тонкого слоя». Видно, что значения коэффициентов распределения катионов зависят от pH раствора. С уменьшением pH данные падают, в условиях «тонкого слоя» – возрастают до результатов статических опытов.

Сорбция катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> [20] происходит только на матрице органоцеолитов – на КЛТ. Поверхностный слой модификаторов органоцеолитов практически не влияет на значения коэффициентов распределения микрокомпонента NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Результаты для органоцеолита N1 несколько ниже, чем на органоцеолита N2, т.к. катионообменная емкость КЛТ месторождения Тедзами немного ниже емкости КЛТ Холинского месторождения, табл.1. Высокая селективность сорбции аммония согласуются с высокими и близкими для обоих сорбентов значениями концентрационных констант обмена и составляют  $K_{NH_4^+-Na^+}=9$  и 10, соответственно, для КЛТ и органоцеолита N2, полученные в статических условиях из смеси 0.001N NH<sub>4</sub>Cl и 0.004N NaCl.

Коэффициенты внутренней диффузии микрокомпонентов катионов на КЛТ и органоцеолитах получали из опытов в динамических условиях [20], а также из

Таблица 3. Коэффициенты внутренней диффузии катионов на КЛТ и органоцеолите N2  
 Table 3. Coefficients of internal diffusion of cations on CLT and organic zeolite N2

Катионы	Коэффициенты внутренней диффузии, D, см <sup>2</sup> /сек			
	КЛТ		Органоцеолит N2	
	Динамика	Тонкий слой	Динамика	Тонкий слой
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.9·10 <sup>-8</sup>	3.2·10 <sup>-8</sup>	3.1·10 <sup>-9</sup>	4.5·10 <sup>-9</sup>
Sr <sup>2+</sup>	7·10 <sup>-10</sup>	5.8·10 <sup>-10</sup>	0.8·10 <sup>-10</sup>	1·10 <sup>-10</sup>
Ca <sup>2+</sup>	3.1·10 <sup>-8</sup>	3·10 <sup>-8</sup>	5.3·10 <sup>-10</sup>	3·10 <sup>-10</sup>
Ni <sup>2+</sup>	-	4·10 <sup>-11</sup>	-	4·10 <sup>-11</sup>
Zn <sup>2+</sup>	-	2·10 <sup>-11</sup>	-	4·10 <sup>-12</sup>

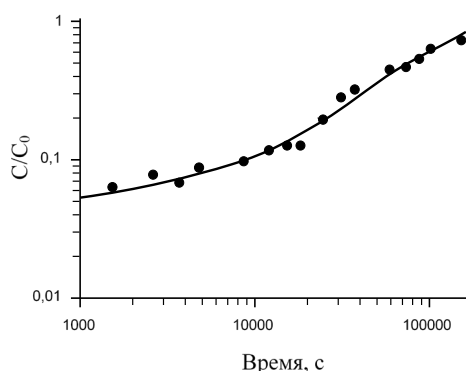


Рис. 1. Сравнение расчета динамики сорбции аммония из поверхностной воды (сплошная линия) с экспериментом (●) на органоцеолите N2 (M=1 г, S=0.7 см<sup>2</sup>, L=2.2 см, V=0.013 см<sup>3</sup>).

Fig. 1. Comparison of the calculation of the dynamics of ammonium sorption from surface water (solid line) with the experiment (●) on organic zeolite N2

опытов в «тонком слое». Видно, что метод определения практически не влияет на значение D. Данные по макрокомпоненту Ca<sup>2+</sup> на обоих сорбентах выше соответствующих данных по сорбции Sr<sup>2+</sup>, таблица 3.

Полученные значения сорбционных характеристик по катиону NH<sub>4</sub><sup>+</sup> позволили произвести расчет динамики сорбции и сопоставить его с экспериментом на органоцеолите N2, рис.1. При сорбции NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на органоцеолите N1 из более сложных растворов – сточных вод спецпрачечных (μ=0.03N, pH=9.5) – получен меньший коэффициент распределения Γ=1.6·10<sup>2</sup> см<sup>3</sup>/г, вследствие большей его концентрации в растворе (55 мг/дм<sup>3</sup>), а также из-за меньшей катионообменной емкости матрицы – КЛТ месторождения Тедзами в сравнении с данными на Холитском КЛТ (табл. 1). Значение D=2·10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с ниже данных, полученных в разбавленных растворах, возможно,

вследствие более высокого pH раствора pH=9.5 [21].

Коэффициенты распределения двухзарядных катионов – микрокомпонента Sr<sup>2+</sup> и макрокомпонента Ca<sup>2+</sup> на органоцеолитах в динамических условиях существенно ниже данных на КЛТ, табл.2. Особенно это заметно на органоцеолите N2, что, по-видимому, связано с природой и большим содержанием модификатора в сорбенте. Ухудшение сорбционных характеристик макрокомпонента Ca<sup>2+</sup> приводит к тому, что его динамические выходные кривые на органоцеолитах протекают при его проскоковой концентрации C<sub>проск</sub>/C<sub>0</sub> ~1, рис.2. Вследствие этого в циклах «сорбции-десорбции» аммония из поверхностной воды на органоцеолите N2 в десорбционных растворах соотношение концентраций C<sub>NH4</sub>/C<sub>Ca</sub>=1.91, а на КЛТ C<sub>NH4</sub>/C<sub>Ca</sub>=0.44 [22]. Условия, когда Ca<sup>2+</sup> на органоцеолитах практически не

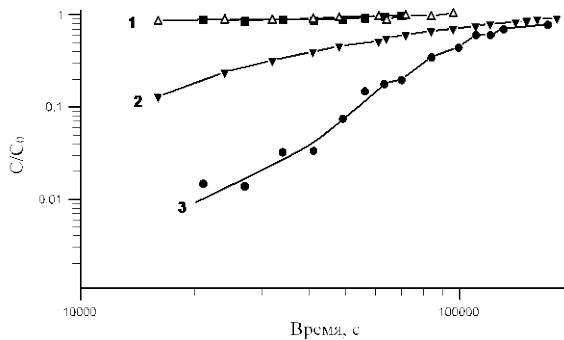


Рис. 2. Динамика сорбции смеси  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$  из поверхностной воды на органоцеолите N2. 1 –  $\text{Ca}^{2+}$  (pH 7.5 – ■; pH 3.8 –  $\Delta$ ), 2 –  $\text{NH}_4^+$ , pH 3.8; 3 –  $\text{NH}_4^+$ , pH 7.5.  
 Fig. 2. Sorption dynamics of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  mixture from surface water on organoцеолите N2

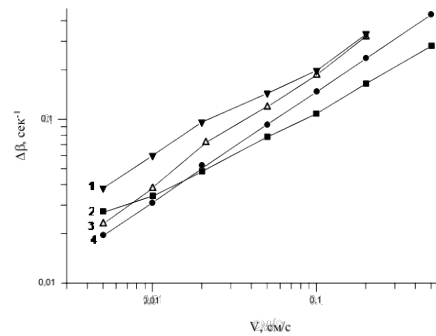


Рис. 3. Зависимость  $\Delta\beta$  от  $V$ :  
 1 –  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\blacktriangledown$ ); 2 –  $\text{NH}_4^+$  ( $\blacksquare$ );  
 3 –  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\Delta$ ); 4 –  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\bullet$ ).

Fig. 3. Dependence of  $\Delta\beta$  on  $V$

сорбируется, определяются гидродинамическими условиями опыта.

**Сорбция катионов ТМ.** Выбранные для исследования сорбции ТМ в отличие от катионов поверхностной воды склонны к процессам комплексообразования в растворах – образование гидроксокомплексов в нейтральных средах и аммиакатов в присутствии ионов аммония и др. Поэтому исследования сорбции ТМ были проведены в более широком интервале pH 3.6-8 [23, 24].

Из данных табл. 2 видно, что в нейтральных средах результаты сорбции ТМ на органоцеолите N2 существенно превышают соответствующие данные на КЛТ, что связано с преобладанием механизма комплексообразования ТМ с функциональными группами модификатора ПЭИ [13]. В динамических условиях при сорбции смеси ТМ из водопроводной воды pH=7.5 наиболее эффективно сорбируются катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Зависимости кинетических коэффициентов  $\beta$  от линейной скорости  $V$  для катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  из поверхностной воды и  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  из слабых кислотных сред на КЛТ и органоцеолите N2 характеризуются углом наклона близким к теоретическому значению для внешнедиффузионной кинетики. Зависимости  $\beta$  от  $V$  этих катионов на органоцеолите N2 располагаются ниже соответствующих данных, полученных на КЛТ

[19, 22]. Уменьшение значений  $\beta$  –  $\Delta\beta = \beta_{\text{КЛТ}} - \beta_{\text{орг}}$ , по-видимому, связаны с дополнительным препятствием – проникновением катионов через слой модификатора, рис. 3. Близкие значения  $\Delta\beta$  для различных катионов, по-видимому, отражают факт необходимости преодоления одного и того же модификатора ПЭИ на органоцеолите N2, природой его функциональных групп, толщиной слоя и др.

Для расширения областей применения органоцеолитов рассмотрено влияние ионной силы (таблица 4) и pH раствора на значения коэффициентов распределения (рис. 4). Из данных таблицы 4 видно, что за счет процессов комплексообразования коэффициенты распределения меди и других ТМ на органоцеолите N2 возрастают на порядок:  $\Gamma_{\text{Cu}} > 3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$  вплоть до концентрации  $C_{\text{NaCl}} \sim 0.2\text{N}$  по сравнению с данными на КЛТ и органоцеолите N1 [23]. Двухзарядный катион Sr, не склонный к процессам комплексообразования, сорбируется на органоцеолите N2 хуже, чем на КЛТ. Видно также, что за счет приобретенной анионообменной емкости хромат ион сохраняет  $\Gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} > 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  до концентрации  $C_{\text{NaCl}} \sim 0.1\text{N}$  (табл. 4).

На примере ионов Cd, Ni, Zn в статических условиях на органоцеолите N2 рассмотрена эффективность сорбции ТМ для различных значений pH раствора (от

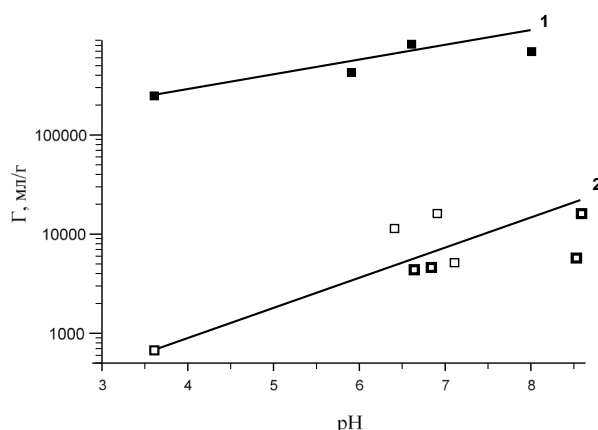


Рис. 4. Зависимость  $G_{Cu}$  от pH: 1 – органоцеолит N2; 2 – Холинский КЛТ (□) и органоцеолит N1 (■).

Fig. 4. Dependence of  $G_{Cu}$  on pH.

Таблица 4. Влияние ионной силы (NaCl) на коэффициенты распределения ТМ,  $CrO_4^{2-}$  и  $Sr^{2+}$  на КЛТ и органоцеолите N2, pH 7.5 ( $t_{cont}=24$  дня).

Table 4. Influence of ionic strength (NaCl) on distribution coefficients of HM,  $CrO_4^{2-}$  and  $Sr^{2+}$  on CLT and organic zeolite N2, pH 7.5 ( $t_{cont}=24$  days).

$\mu, N$	Коэффициенты распределения, Г, см <sup>3</sup> /Г										
	КЛТ					Органоцеолит N2					
	Cu	Zn	Ni	Cd	Sr	Cu	Zn	Ni	Cd	$CrO_4^{2-}$	Sr
0.001	7500	2100	650	650	10000	160000	3000	4200	1800	4200	3000
0.011	2700	420	200	-	10000	73000	2300	2100	1500	6800	2100
0.021	3400	620	-	120	4000	22000	-	1400	1400	4100	1000
0.051	4300	210	110	-	2000	11000	-	1000	1100	4100	1000
0.10	3400	200	110	60	1000	31000	1200	2000	1400	1600	400
0.20	-	-	-	-	-	29000	1200	1700	1200	560	400

pH 4 до 8). Наибольшие значения коэффициентов распределения наблюдаются в нейтральных средах. Так, при pH 7.9 эффективность сорбции ионов никеля в статических условиях составляет  $G=3400$  см<sup>3</sup>/г, а при pH 4.5 –  $G=960$  см<sup>3</sup>/г. При подкислении раствора до pH 3.6 происходит снижение сорбции ТМ за счет разрушения комплексов и конкуренции сорбции иона  $H^+$ .

На примере  $Cu^{2+}$ , наиболее эффективно сорбирующегося на органоцеолитах, рассмотрено влияние pH раствора на эффективность сорбции на органоцеолитах и на КЛТ месторождений Тедзами и Холинское. С уменьшением pH селективность сорбции ионов меди падает, максимальные значения соответствуют нейтральным средам; однако, во всем интервале pH данные на органоцеолите N2

существенно выше соответствующих результатов на органоцеолите N1 и на КЛТ (рис. 4).

Значения коэффициентов распределения ТМ и других ионов на органоцеолите N2 в динамических условиях из слабокислых сред с pH 3.7 приведены в таблице 2. Видно, что в слабокислых средах результаты сорбции ТМ ниже соответствующих данных для нейтральных сред вследствие конкуренции сорбции катиона  $H^+$  и разрушения комплексов. Однако в динамических условиях в растворах с pH 3.7 коэффициенты распределения ионов  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Pb^{2+}$  выше  $10^3$  см<sup>3</sup>/г [24].

Таким образом, из полученных данных видно, что модифицирование поверхности КЛТ аминокислотными модификаторами ПГМГ и ПЭИ приводит к



Таблица 5. Коэффициенты распределения  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  на органоцеолитах из поверхностной воды

Table 5. Distribution coefficients of  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  from surface water on organic zeolites

Органоцеолит	Коэффициенты распределения $\Gamma$ , $\text{см}^3/\text{г}$			A, мг-экв/г
	$\text{CrO}_4^{2-}$ , статика	$\text{CrO}_4^{2-}$ , динамика	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , динамика	
N1	1100	1150	11000	0.15
N2		1700	~300000	1.1

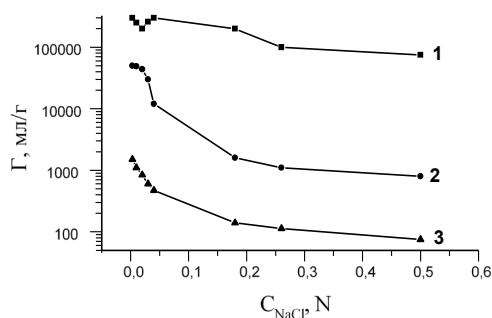


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения урана и хрома от концентрации  $\text{NaCl}$ . 1 – уран, органоцеолит N2; 2 – уран, органоцеолит N1; 3 – хром, органоцеолит N1.

Fig. 5. Dependence of distribution coefficients of uranium and chromium on  $\text{NaCl}$  concentration.

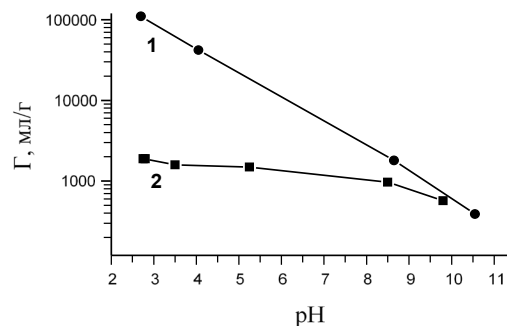


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) от pH раствора: 1 – органоцеолит N2; 2 – органоцеолит N1. ( $m=0.1$  г,  $V=50$   $\text{см}^3$ ,  $t_{\text{конт}}=27$  дней).

Fig. 6. Dependence of the distribution coefficient of  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) on the pH of the solution

сохранению катионообменных свойств  $\text{NH}_4^+$  по сравнению данными на КЛТ и к улучшению сорбционных свойств органоцеолитов по отношению к катионам ТМ в нейтральных средах за счет комплексообразования с функциональными группами модификатора ПЭИ. При этом наблюдается смещение кинетики сорбции из смешаннодиффузионной на КЛТ во внешнедиффузионную на органоцеолите N2. Сорбционные свойства органоцеолите N1, по-видимому, ближе к свойствам КЛТ, так как модификатор ПГМГ в меньшей степени склонен к процессам комплексообразования с ТМ, чем ПЭИ, а также сорбент имеет значительно меньшую анионообменную емкость, чем органоцеолит N2 (табл. 1).

**Сорбция анионов.** Сорбция исследованных анионов  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  на органоцеолитах происходит только на тонком слое модификатора и лимитиру-

ется величинами анионообменной емкости органоцеолитов (табл. 1). В нейтральных карбонат-содержащих средах по урану может быть реализована практически полная анионообменная их емкость (табл. 5).

Сорбция этих анионов микрокомпонентов изучена в статических и в динамических условиях. Результаты сорбции  $\text{CrO}_4^{2-}$  на органоцеолите N1 из разбавленных растворов приведены в работе [25]. Сорбция  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  в различных растворах рассматривается в работе [26], а также из модельного раствора вод спецпрачечных [27].

На рис. 5 представлены данные по зависимости селективности сорбции анионов  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  от концентрации  $\text{NaCl}$  (от 0.003 до 0.5N) на органоцеолиах N1 и N2. Данные по урану на органоцеолите N2 во всем интервале концентрации  $\text{NaCl}$  существенно выше данных на органоцеолите N1 из-за значительно большей



его анионообменной емкости. Зависимость коэффициента распределения ионов хрома от pH раствора на органоцеолитах приведена на рис.6. В интервале pH от 3.0 до 8 на органоцеолите N 1 селективность сорбции к Cr сохраняется практически на одном уровне, а по абсолютному значению ниже данных, полученных на органоцеолите N 2, из-за значительной разницы в анионообменной емкости органоцеолитов. При pH>8 на обоих сорбентах сорбция хрома резко падает из-за конкуренции сорбции OH<sup>-</sup> ионов на слабоосновных модификаторах.

Аналогичная картина наблюдается и при сорбции урана из слабощелочных растворов. На рис. 7 приведены результаты динамики сорбции урана на органоцеолите N 2 из модельного раствора сточной воды спецпрачечных (Новосибирский химкомбинат), pH 9.5. Отчетливо видно явление вытеснения урана [27]. В слабощелочных средах более эффективно процесс сорбции урана реализуется на органоцеолите N1, так как модификатор этого сорбента ПГМГ не проявляет таких ярко выраженных слабоосновных свойств, как модификатор ПЭИ. На рис.8 приводятся результаты статиче-

ского опыта по зависимости селективности сорбции урана от времени контакта органоцеолитов с модельным раствором водоема N11, Челябинск (pH 8.3). После 50 дней контакта наблюдается резкое снижение коэффициента распределения от  $\Gamma=10^4$  до  $\Gamma=3 \cdot 10^2$  см<sup>3</sup>/г.

Результаты сорбции этих анионов на органоцеолитах, полученные в статических и динамических условиях, совпадают, что свидетельствует о внешнедиффузионном механизме кинетики сорбции. Динамические опыты по сорбции CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> проведены на органоцеолитах N1 и N2 различного зёрнения и на различных растворах: раствор 1, 2, 4, 5 [24-26]. Зависимости кинетических коэффициентов  $\beta_u$  и  $\beta_{Cr}$  от линейной скорости V, необходимые для расчета динамики сорбции, представлены на рис. 9 для d=0.04см. Зависимость  $\beta_{Cr}$  от V располагается выше соответствующих данных для урана, по-видимому, в силу более простой структуры и большей подвижности в растворе, чем крупный многозарядный анион UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>. На примере UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> видно, что значения кинетических коэффициентов для различных сорбентов практически одинаковы, что

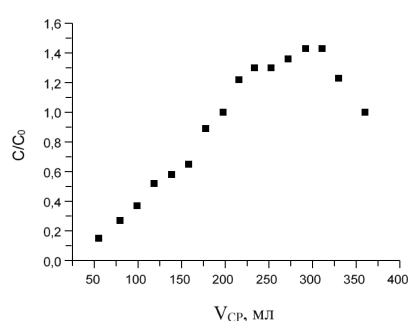


Рис. 7. Динамика сорбции урана на органоцеолите N2 из модельного раствора сточной воды спецпрачечных Новосибирского химкомбината.  $\mu=0.03N$ , pH 9.5.

Fig. 7. Dynamics of sorption of uranium on organic zeolite N2 from a model solution of waste water from special laundries of the Novosibirsk Chemical Plant.  
 $\mu=0.03N$ , pH 9.5

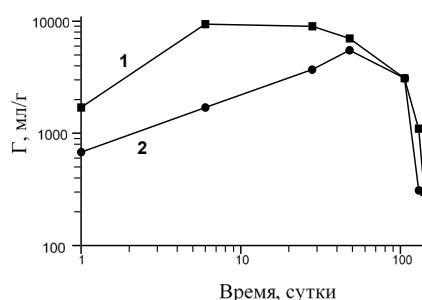


Рис. 8. Зависимость  $G_U$  от времени контакта органоцеолитов с модельным раствором водоема N11: 1 –органоцеолит N 2, 2 – органоцеолит N 1. Челябинск.  $CCa=0.011$  н, pH 8.3.

Fig. 8. Dependence of  $G_U$  from the time of contact of organic zeolites with the model solution of reservoir N11

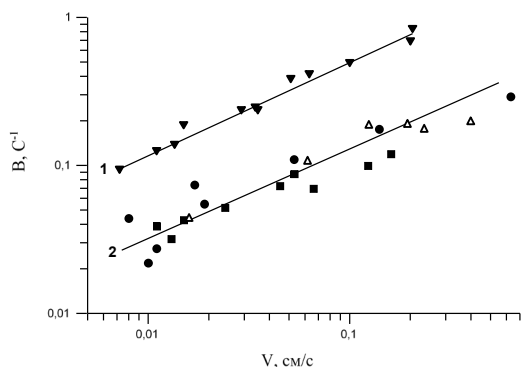


Рис. 9. Зависимость кинетических коэффициентов  $\beta$  от линейной скорости  $V$ .

1 –  $\text{CrO}_4^{2-}$ , органоцеолит N1, pH 7.5;  
 2 –  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ,  $d=0.04\text{см}$ . ■ – органоцеолит N2, pH 7.5; ● – сточная вода, органоцеолит N1;  $\Delta$  – сточная вода, органоцеолит N2.

Fig. 9. Dependence of the kinetic coefficients  $\beta$  on the linear rate  $V$

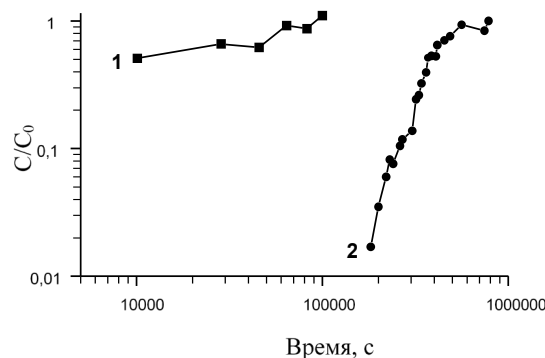


Рис. 10. Динамика сорбции  $\text{NH}_4^+$  и U из модельного раствора вод спецпрачечных на органоцеолите N1. 1 – сорбция  $\text{NH}_4^+$ ; 2 – сорбция  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

( $m=0.25\text{г}$ ,  $d=0.1-0.25\text{мм}$ ,  $S=0.78\text{см}^2$ ,  $V=0.012\text{см/с}$ ).

Fig. 10. Sorption dynamics of  $\text{NH}_4^+$  and U from a model solution of special laundry waters on organic zeolite N1.

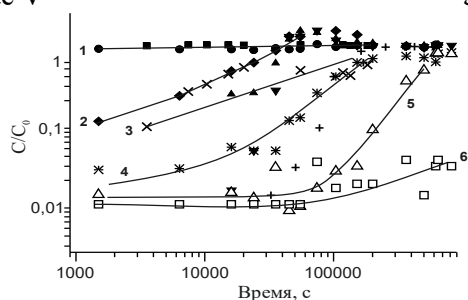


Рис. 11. Динамические выходные кривые смеси ТМ из слабокислых сред на органоцеолите N2. 1 –  $\text{Sr}^{2+}$  (■) и  $\text{Ca}^{2+}$  (●); 2 –  $\text{Ni}^{2+}$  (◆),  $\text{Cd}^{2+}$  (▼); 3 –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (X),  $\text{Zn}^{2+}$  (▲); 4 –  $\text{K}^+$  (\*),  $\text{H}^+$  (+); 5 –  $\text{Cu}^{2+}$  (Δ), 6 –  $\text{Pb}^{2+}$  (□).

Fig. 11. Dynamic output curves of a mixture of HM from slightly acidic media on organic zeolite N2

подтверждает внешнедиффузионный механизм кинетики их сорбции. Из полученных данных видно, что в различных растворах на органоцеолитах наблюдается одновременная сорбция катионов и анионов. Например, динамика сорбции  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  из модельного раствора вод спецпрачечных на органоцеолите N1, рис. 10, и сорбция аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) и катионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и катионов ТМ – из слабокислых сред на органоцеолите N2, рис. 11. При этом вытекающий из колонны раствор нейтрализуется и достигает исходной концентрации по иону  $\text{H}^+$  лишь в середине опыта.

Основные ионообменные свойства матрицы КЛТ и модификаторов органоцеолитов проявляются при изучении их

ионообменных свойств. Например, за счет высокой селективности сорбции катионов аммония и водорода к КЛТ эта селективность сохраняется на органоцеолитах. При подкислении раствора и сорбции иона  $\text{H}^+$  коэффициенты распределения ТМ снижаются по сравнению с данными в нейтральных средах. В слабощелочных растворах сродство к анионам к  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  резко падает вследствие конкуренции в сорбции  $\text{OH}^-$  на слабоосновном модификаторе ПЭИ. Было показано, что ионообменные свойства органоцеолита N2 сохраняются в течение порядка 20 лет. Показано также, что в результате модифицирования механические свойства органоцеолита N1 (измельчаемость и истираемость) значительно

Таблица 6. Сорбционные характеристики микрокомпонентов на органоцеолитах и математические модели для расчета динамики сорбции

Table 6. Sorption characteristics of microcomponents on organic zeolites and mathematical models for calculation of sorption dynamics

Органоцеолит	Исследуемый раствор	Исследуемые микрокомпоненты	Сорбционные характеристики	Модель для расчета динамики сорбции
N1	Сточная вода спецпрачечных (Новосибирск) $\mu=0.03N$ , pH 9.5	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=3.7 \cdot 10^4$ см <sup>3</sup> /г.	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [27]
		$NH_4^+$	$\Gamma=1.6 \cdot 10^2$ см <sup>3</sup> /г. $D=2 \cdot 10^{-10}$ см <sup>2</sup> /с	Линейная изотерма, смешаннодиффузионная кинетика [22]
N2	$\mu=0.5N$ NaCl, pH 7.5	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=3.2 \cdot 10^2$ см <sup>3</sup> /г.	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [27]
N2		$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=3 \cdot 10^3$ см <sup>3</sup> /г	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [26]
N2	Поверхностная вода, $\mu=0.0035N$ , pH 3.6	$H^+$ , $K^+$ , Cr, Cd, Cu, Zn	Табл.4	Линейная изотерма. Смешаннодиффузионная кинетика Cd, Zn [24]
	Поверхностная вода pH 7.5	$NH_4^+$	$\Gamma=1050$ см <sup>3</sup> /г $D=3.1 \cdot 10^{-9}$ см <sup>2</sup> /с	Линейная изотерма, смешаннодиффузионная кинетика [21]
		$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=300000$ см <sup>3</sup> /г	Прямоугольная изотерма внешнедиффузионная кинетика [26].
N1	Поверхностная вода pH 7.5	Cd, Ni, Zn	$\Gamma_{Cd}=1.9 \cdot 10^3$ см <sup>3</sup> /г $\Gamma_{Ni}=3.6 \cdot 10$ см <sup>3</sup> /г $\Gamma_{Zn}=2.3 \cdot 10^3$ см <sup>3</sup> /г	Линейная изотерма. внешнедиффузионная кинетика [23]
		$NH_4^+$	$\Gamma=640$ см <sup>3</sup> /г $D=3.2 \cdot 10^{-9}$ см <sup>2</sup> /с	Линейная изотерма, смешаннодиффузионная кинетика [28].
		$CrO_4^{2-}$	$\Gamma=1000$ см <sup>3</sup> /г	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [25]

улучшаются по сравнению со свойствами КЛТ [15], а также он обладает бактерицидными свойствами [28].

Для некоторых наиболее эффективных процессов на органоцеолитах были получены сорбционные характеристики, с помощью которых проведены расчеты динамики сорбции, сопоставленные расчетных данных с экспериментом. В табл. 6 приведены выбранные процессы, со-

ставы растворов, полученные сорбционные характеристики ( $\Gamma_{дин}$ ,  $D$ ) и использованные модели динамики сорбции.

Как видно из данных табл. 6, в интервале концентраций солевого фона от 0.003 до 0.5N и интервале pH от 3.6 до 9.2 органоцеолиты проявляют высокую эффективность сорбции к загрязняющим микрокомпонентам. Кинетика сорбции катионов ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ), сорбирующихся только на матрице органоцеолитов



– на КЛТ, характеризуется смешанно-диффузионным механизмом кинетики сорбции, в то время как сорбция анионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ) и ионов тяжелых металлов в нейтральных средах (Cr, Cd, Cu, Zn, Ni) – внешнедиффузионным механизмом кинетики сорбции. Для всех систем, приведенных в таблице 6, показано соответствие расчета динамики сорбции с экспериментом с использованием соответствующих моделей динамики сорбции и полученных сорбционных характеристик.

### Заключение

В ходе исследований установлено, что в различных растворах на оргоцеолитах наблюдается одновременная сорбция

катионов и анионов. Полученные сорбционные характеристики для ряда эффективных процессов, использованы математические модели динамики сорбции и показана адекватность расчета динамики сорбции микрокомпонентов и эксперимента.

### 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. Bowman R.S. Application of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003; 61; 43-57.
2. Haggert G.M., Bowman R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite. *Envir. Sci. Technology*. 1994; 28: 452-458.
3. Cappelletti P, Catalanotti L, Langella A, Mercurio M, B.de Gennaro, Rosella M, Darovic A. A new approach to fast modify the zeolite surfact. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties, and Utilization of Natural Zeolite*. 37-38.
4. Li Z., Bowman R.S. Counterion Effects on the Sorption of Cation Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.* 1997; 31: 2407-2412.
5. Warchoł J.K., Sobolewska P. Chromate sorption onto HDTMA-modified clinoptilolite *ZEOLITE 18, 2018, 10<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolite*. 108-109.
6. Brylewska K.M., Król M., Mozgawa W. Adsorption of inorganic anions on surfactant modified zeolite materials. *ZEOLITE 2018, 10<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence properties and Utilization of Natural Zeolite*. 101-102.
7. Chojnacka M., Warchoł J., Sobolewska P. Effect of pH on the Cr(VI) sorption onto катионов и анионов. Полученные сорбционные характеристики для ряда эффективных процессов, использованы математические модели динамики сорбции и показана адекватность расчета динамики сорбции микрокомпонентов и эксперимента.
8. Szala B., Bajda T., Jelen A. Chromate removal from water solution using surfactant-modified zeolite. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolite*. 225-226.
9. Misaelides P, Fellhauer D, Gaona X, Altmaier M, Geckeis H. Neptunium removal from carbonate solutions HEU-tipe zeolite containing tuff. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolite*. 157-158.
10. Misaelides P., Gaona X., Altmaier M., Geckeis H. Thorium removal from carbonate solutions by HDTMA-modified HEU-tipe zeolite-chabazite- and philipsite- bearing tuffs. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence properties and Utilization of Natural Zeolite*. 159-160.
11. Pshinko G.N. Montmorillonit (MM), modificirovannyj PEI dlya izvlecheniya U (V1) iz stochnyh vod. *Radiohimiya*. 2010; 52(3): 247-253. (In Russ.)
12. Loshin A.A, Glazkov, Zatiraha A.V. Spigun O.A. Hromatograficheskiye svojstva ionoobmennikov na osnove silikagelya , poverhnostno modificirovannogo PEI. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2015; 15(30): 390-402. (In Russ.)
13. Gembickij P.A, Zhuk D.S., Kargin V.A. Полиэтиленмин. М.: Наука. 1971. 202 p. (In Russ.)



14. Nikashina V.A., Gembickij P.A., Kac Je.M., Boksha L.F., Galuzinskaja A.H. Organomineral'nye sorbenty na osnove klinoptilolit-soderzhashchih tufov. *Izvestija AN SSSR, serija himicheskaja*. 1994; 9: 1550-1554. (In Russ.)
15. Nikashina V.A., Kac Je.M., Gembickij P.A. Izuchenie ionoobmennyh i tekhnologicheskikh svojstv organoceilitov. *Izvestija AN RAN, serija himicheskaja*. 1994; 9: 1555-1559. (In Russ.)
16. Nikashina V.A., Gembickij P.A., Kac Je.M., Boksha L.F., Galuzinskaja A.M. Sorbenty na osnove klinoptilolitsoderzhashchih tufov i polietilenimina. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2001; 74(9): 1410-1412. (In Russ.)
17. Senjavin M.M. Osnovy rascheta i optimizacii ionoobmennyh processov. Osnovy rascheta i optimizacii ionoobmennyh processov. M.: Nauka. 1972. 175 p. (In Russ.)
18. Bojd I., Adamson A., Majers L.S. Khromatograficheskij metod razdelenija ionov. M., II, 333-370.
19. Nikashina V.A., Galkina N.K., Senjavin M.M. Raschet sorbcii ionov metallov ionoobmennymi fil'trami. VINITI, Dep. N 3668-77.20.
20. Kac Je., Galkina N.K., Serova I.B. Osobennosti kationnogo obmena ionov ammoniya i kal'ciya na klinoptilolite, modificirovannom polietileniminom. iz poverhnostnoj vody. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(3): 363-369. (in Russ.)
21. Kac E.M., Nikashina V.A. Issledovanie sorbcii ammoniya organoceilitom iz stochnyh vod specprachechnyh i matematicheskoe modelirovanie processa. // VII Mezhdunarodnaya konferenciya. «Fiziko-himicheskie osnovy ionoobmennyh processov - IONITY-2004».
22. Kats E.M., Nikashina V.A. Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Sofia, Bulgaria 10-18 July 2010.
23. Kac Je.M., Nikashina V.A., Bychkova Ja.V. Kinetika sorbcii tyazhelyh metallov iz poverhnostnoj vody na prirodnom i modificirovannom polietileniminom klinoptilolite Holinskogo mestorozhdeiya. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(1): 36-43. (In Russ.)
24. Kac Je.M., Kuz'mina T. Gromjak I.N. Sorbcija tyazhelyh metallov iz slabokislyh sred na PEI-KLT. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19(6): 656-662.
25. Kats E.M., Nikashina V.A. Mathematical simulation of chromate ion-exchange process on organozeolite. In: Natural Zeolites for the Third Millennium. C Colela and F.A.Mumpton. 2000: 387-393.
26. Kac Je.M., Nikashina V.A., Serova I.B. Izuchenie sorbcii urana na ceolitah, modificirovannyh polietileniminom iz karbonatsoderzhashchih rastvorov i raschet dinamiki sorbcii. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(3): 406-412.
27. Kac Je.M., Serova I.B., Nikashina V.A. Izuchenie sorbcii urana organoceilitami iz stochnyh vod specprachechnyh i matematicheskoe modelirovanie processa. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2004; 4(6): 775-781.
28. Nikashina V.A., Kats E.M., Komarova I.V., Galkina N.K., Sheptovetskaja K.I. Study of cation-exchange properteis of an organozeolite. *Zeolites and Mezopous Materials at the dawn of the 21<sup>st</sup> century*. 2001; 135: Poster. 22-p-12.
29. Katz E.M., Nikashina V.A. Obezrazhivanie pit'evoy vody s pomoshch'yu modificirovannogo klinoptilolita. 2<sup>nd</sup> Int. Congress "Water, Ecology and Technology, Ecwatech-94, 17-21 Sept., M. 1994: 518-525.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Э.Ф. Каз** – научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**E.M. Kats** – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 27.01.2022; после доработки 9.10.2022, одобрена после рецензирования 17.10.2022; принята к публикации 26.10.2022.

The article was submitted 27.01.2022; after revision on 9.10.2022; approved after reviewing 17.10.2022; accepted for publication 26.10.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10713

### Сорбционно-спектрометрическое определение фенольных антиоксидантов в водах

Елена Алексеевна Подолина<sup>1✉</sup>,

Виктор Михайлович Мухин<sup>2</sup>, Миниса Абдуллаевна Ханина<sup>3</sup>,

Марина Георгиевна Лежнина<sup>3</sup>, Юлия Александровна Кузнецова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь), Электросталь, Россия, podolina70@mail.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

<sup>3</sup>Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия

**Аннотация.** Исследована адсорбция и десорбция фенольных антиоксидантов (ФА) из водных растворов на активном угле БАУ-А. В соответствии с теорией объемного заполнения пор (ТОЗМ) можно отметить особый механизм адсорбции фенольных антиоксидантов (фенола, крезолов, ионола, гидрокси-фенолов) в микропорах АУ БАУ-А, в процессе адсорбции происходит не покрытие поверхности пор, а их объемное заполнение. Для описания процессов поглощения фенольных антиоксидантов АУ БАУ-А использованы теория ТОЗМ (модифицированное уравнение Дубинина-Радушкевича) и теория мономолекулярной адсорбции (ТМА) (уравнение Ленгмюра). На основании полученных зависимостей рассчитаны константы адсорбционного равновесия и емкости монослоя.

ФА практически не десорбируются в статических условиях, поэтому их десорбцию из АУ БАУ-А осуществляли в динамических условиях. Полученные диаграммы десорбции ФА показывают, что при использовании в качестве элюента бинарной смеси вода – этанол, вода – ацетонитрил и метанол выход фенолов составляет 78-85%, а элюирование составляет 30 мин.

На основании проведенных экспериментальных данных предложена сорбционно-спектрометрическая методика определения ФА в очищенных сточных водах. Разработанная методика сорбционно-спектрометрического определения ФА характеризуется следующими параметрами: продолжительность единичного анализа 45-60 мин, предел обнаружения 0.1 ПДК «фенольного индекса».

**Ключевые слова:** активный уголь, адсорбция, десорбция, фенол, крезолы, ионол, гидроксифенолы.

**Для цитирования:** Подолина Е.А., Мухин В.М., Ханина М.А., Лежнина М.Г., Кузнецова Ю.А. Сорбционно-спектрометрическое определение фенольных антиоксидантов в водах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 673-683. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10713>

Original article

### Sorption-spectrometric determination of phenolic antioxidants in water

Elena A. Podolina<sup>1✉</sup>, Viktor M. Mukhin<sup>2</sup>, Minisa A. Khanina<sup>3</sup>,

Marina G. Lezhnina<sup>3</sup>, Yuliya A. Kuznetsova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Moscow Polytechnic University (Elektrostal branch), Elektrostal, Russian Federation, deineka@bsu.edu.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>ENPO "Neorganika", Elektrostal, Russian Federation

<sup>3</sup>State University of Humanities and Technology, Orekhovo-Zuevo, Russian Federation

**Abstract.** The adsorption and desorption of phenolic antioxidants (PA) from aqueous solutions on BAU-A activated carbon was studied. In accordance with the theory of micropore volumetric filling (TMVF), a special mechanism of adsorption of phenolic antioxidants (phenol, cresols, ionol, hydroxyphenols) in the micropores of BAU-A AC can be revealed; during the adsorption process, the filling of the volume of the pores rather than coverage of the surface of the pores occurs. The TMVF theory (modified Dubinin-Radushkevich equation) and



the monomolecular adsorption theory (MAT) (Langmuir equation) were used to describe the adsorption processes of phenolic antioxidants on BAU-A AU. Based on the dependences obtained, the constants of adsorption equilibrium and monolayer capacitance were calculated.

PA were practically not desorbed under static conditions; therefore, their desorption from BAU-A AC was carried out under dynamic conditions. The resulting PA desorption diagrams showed that when a binary mixture of water-ethanol, water-acetonitrile, and methanol was used as an eluent, the yield of phenols was 78-85%, and the elution time was 30 min.

Based on the experimental data, a sorption-spectrometric method for the determination of PA in purified waste water was proposed. The developed technique for the sorption-spectrometric determination of PA is characterized by the following parameters: the duration of a single analysis was 45-60 min, the detection limit was 0.1 MPC of the "phenol index".

**Keywords:** active carbon, adsorption, desorption, phenol, cresols, ionol, hydroxyphenols.

**For citation:** Podolina E.A., Mukhin V.M., Khanina M.A., Lezhnina M.G., Kuznetsova Yu.A. Sorption -spectrometric determination of phenolic antioxidants in water. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 673-683. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10713>

## Введение

Фенольные антиоксиданты (ФА) все чаще становятся приоритетными загрязнителями водных объектов. Так, очищенные сточные воды различных химических производств (черная и цветная металлургия, нефтепереработка и фармацевтика) содержат фенол, гидроксид-, алкилфенолы [1-4]. Одним из важнейших экологических показателей качества водных ресурсов является ПДК вредных (токсичных) индивидуальных веществ, а также интегральный показатель группы веществ, например, «фенольный индекс» [5,6].

Современные методики количественного определения фенола, гидроксид- и алкилфенолов на уровне ПДК включают стадию предварительного концентрирования (жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ), сорбция) и дальнейшего определения с помощью различных физико-химических и комбинированных методов анализа. ЖЖЭ фенола, алкил- и гидроксифенолов подробно изучена в [7-10], однако данные по сорбции алкил- и гидроксифенолов активными углями (АУ) практически отсутствуют [11,12]. Целью настоящей работы была разработка сорбционно-спектрометрической методики определения фенольных антиоксидантов в водах.

## Теоретическая часть

Активный уголь (АУ) БАУ-А имеет ячеисто-пористую структуру, напомина-

ющую неорганизованную паутину, поверхность которого образована боковыми фрагментами кристаллита и содержит различные функциональные группы: R-, H-, фенольные, хиноидные, карбоксильные, лактонные и карбонильные [13,14].

Для контроля качества АУ применяются различные химические методы, позволяющие определять основные физико-химические свойства: такие как, абсорбционная активность по йоду, по метиленовому голубому, суммарный объем пор [15]. В то же время для АУ, изготавливаемых из растительного сырья, можно применить так называемый fingerprint-метод идентификации – «метод отпечатков пальцев» – микроэлементный состав [16]. Определение микроэлементного состава АУ БАУ-А и древесины березы осуществляли по методике, описанной в [17,18]. В результате анализа обнаружено 60 элементов (кроме водорода, углерода, кислорода, азота и серы), для шести элементов (Se, Ge, Ru, Re, Tl, Pt) содержание оказалось ниже предела обнаружения.

Визуализация распределения химических элементов, входящих в состав АУ БАУ-А и древесины березы представлены в виде диаграммы (рис. 1), отражающей зависимость концентрации химических элементов в объектах исследования (АУ и древесина) от их порядкового номера в Периодической системе хими-

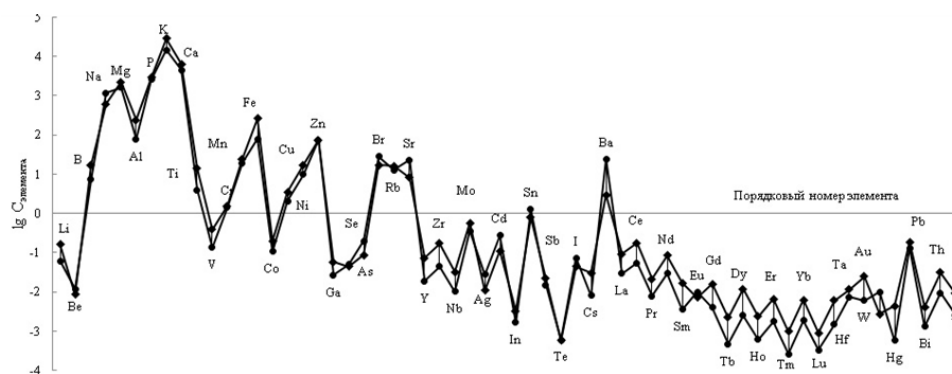


Рис. 1. Периодическая зависимость  $\lg C$  химических элементов в АУ БАУ-А и древесины березы от порядкового номера элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.  
 Fig. 1. Periodic dependence of the  $\lg C$  of chemical elements in AU BAU-A and birch tree on the ordinal number of the element in the periodic system of D.I. Mendeleev.

ческих элементов Д.И. Менделеева. Визуальный анализ диаграмм, отражающих периодическую зависимость в распределении химических элементов в объектах исследования, показывает их идентичность.

### Экспериментальная часть

Используемые в исследовании реактивы: этанол, х.ч., 95 об.% (ПХФК ОАО «Медхимпром»); ацетонитрил, (хром. ч), метанол, х.ч., 99.5 масс.%; 4-аминобензолсульфокислота (сульфаниловая кислота) (ч.д.а.), карбамид (мочевина) (ч.д.а.),  $\text{NaNO}_2$  (х.ч.),  $\text{NaOH}$  (х.ч.),  $\text{HCl}$  (х.ч.); ФА: фенол (ФЛ), 2-метилфенол (о-крезол), 3-метилфенол (м-крезол), 4-метилфенол (п-крезол), 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (ионол), 2-гидроксифенол (пирокатехин), 3-гидроксифенол (резорцин), 4-гидроксифенол (гидрохинон) (табл. 1) квалификации х.ч.; состав элюирующих растворов: вода – этанол ( $\varphi_2=50\%$ ); вода – ацетонитрил ( $\varphi_2=80\%$ ), метанол. Сорбент АУ БАУ-А (ГОСТ 6217-74) изготовлен в НПО «Неорганика» (Электросталь, Московской области).

Оборудование. Количественное определение ФА осуществляли на спектрофотометре UNICO, модель 2800; перемешивание сорбционной системы в статических условиях осуществляли на смеси-


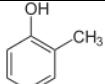
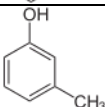
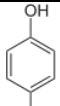
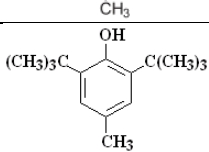
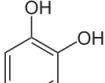
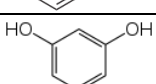

теле типа Vortex, скорость перемешивания 1500 об/мин. Сорбцию и десорбцию ФА осуществляли по методикам, описанным в [21]. Водные растворы ФА проявляют слабокислотные свойства ( $\text{pK}_a$  принимают значения от 9.32 (резорцин) до 12.33 (ионол)), поэтому адсорбцию и десорбцию этих соединений осуществляли при pH 3-5.

Определение ФА в контактных растворах (сорбции и десорбции) осуществляли методом спектрометрии по реакции ФА с диазотированной сульфаниловой кислотой (ДСК). Методика приготовления раствора ДСК для определения индивидуальных фенолов и «фенольного индекса» описана в [22-24].

Полученные азокрасители (продукты взаимодействия ФА с ДСК) поглощают в интервале от 360 до 410 нм, минимальный сигнал внутригрупповой селективности наблюдается при 380 нм, поэтому для всех исследуемых фенолов количественное определение осуществляли при аналитической длине волны 380 нм [22]. Коэффициенты линейной корреляции градуировочных зависимостей  $R=0.98-0.99$  (рис. 2), минимально определяемая концентрация 0.1-0.4 мкмоль/дм<sup>3</sup>.



Таблица 1. Физико-химические параметры исследуемых фенольных антиоксидантов [19,20]  
 Table 1. Physicochemical parameters of the studied phenolic antioxidants [19,20]

ФА	pK <sub>a</sub>	c <sub>с</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	d, Å	μ, Д	lg P	ПДК в воде, мг/дм <sup>3</sup>
	9.89	67.0	5.7	1.6	1.46	0.001
	10.29	58.66	6.51	1.35	2.13	0.002
	10.09	58.57	6.52	1.61	2.00	0.004
	10.26	58.48	6.53	1.58	2.13	0.004
	12.33	55.34	6.9	1.66	5.54	ПДК в воздухе 10 мг/м <sup>3</sup>
	9.34	59.39	6.43	2.62	0.88	0.1
	9.15	58.67	6.4	2.07	0.8	0.1
	9.85	59.76	6.39	0	0.59	0.2

ПДК «фенольный индекс» – 0.1 мг/дм<sup>3</sup>

Расчет величины адсорбции и десорбции, а также обработку полученных изотерм и физико-химических параметров сорбции ФА проводили с учетом компьютерных программ «Statisticafor» Windows 10.

### Обсуждение результатов

В таблице 2 приведены экспериментально определенные времена достижения сорбционного равновесия ФА, степени их сорбции. Полученные результаты статистически обработаны, (δс) относительная погрешность определения при доверительной вероятности (P) не превышает 10%. Как показывают исследования, проведенные в [21] при турбулентном перемешивании сорбционной системы (сорбат – сорбент) наиболее полное сорбирование исследуемых фенолов достигается за 4-6 мин. Для выяснения

механизма сорбции ФА построены изотермы сорбции и их линеаризация (рис. 3-5).

Сорбция всех изученных ФА на АУ БАУ-А протекает по механизму физической сорбции и соответствуют изотермам Ленгмюра (начальные участки изотермы прямолинейны, а при увеличении концентрации наблюдается эффект насыщения) [25]. О-крезол, ионол и пирокатехин образуют с ОН-группой фенола внутримолекулярные водородные связи, поэтому сорбируются лучше, чем ФА у которых метильный или гидроксильный радикал расположен в *m*- или *p*-положениях. В соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ) можно отметить особый механизм адсорбции ФА в микропорах АУ БАУ-А, в

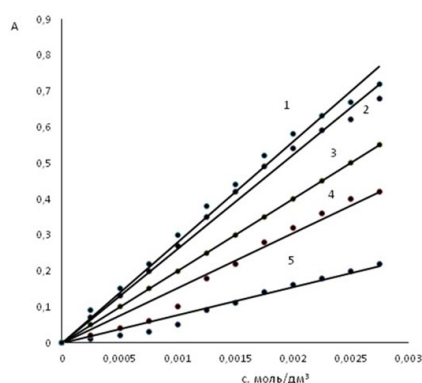


Рис. 2. Вееры градуировок при определении фенольных антиоксидантов по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой  $\lambda=380$  нм, pH=8: 1 – о-крезол, 2 – м-крезол, 3 – фенол, 4 – резорцин, 5 – пирокатехин.

Fig. 2. Fans of graduations in the determination of phenolic antioxidants by reaction with diazotized sulfanylic acid  $\lambda = 380$  nm, pH=8

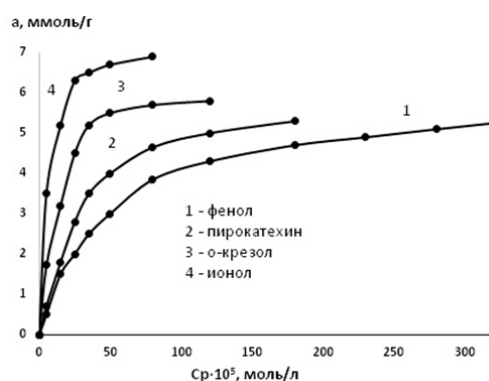


Рис. 3. Изотермы сорбции фенола, алкил- и гидроксифенолов на АУ БАУ-А

Fig. 3. Isotherms of sorption of phenol, alkyl- and hydroxyphenols on AU BAU-A

Таблица 2. Время достижения (t, мин) сорбционного равновесия, и величина степени сорбции R, % растворов ФА на АУ БАУ-А; размер частиц АУ – 2.8-2.0 мм; n=5, P=0.95; S<sup>2</sup>=0.0019-0.010; S=0.04-0.11; Sr =0.04-0.11;  $\delta c=4-9$  %

Table 2. Time to reach (t, min) sorption equilibrium, and the degree of sorption R, % of PA solutions on BAU-A AC; AC particle size was 2.8-2.0 mm; n=5, P=0.95

ФА	t=2 мин	R, %	t=4 мин	R, %	t=6 мин	R, %
фенол		87.9±1.2		94.5±0.7		98.2±1.3
о-крезол		91.3±1.1		96.2±0.8		99.1±0.9
м-крезол		89.1±1.3		95.8±1.0		98.7±0.8
п-крезол		88.5±1.2		95.2±1.1		98.7±0.7
ионол		93.9±1.1		97.1±0.9		99.2±0.6
пирокатехин		92.9±0.9		96.5±0.9		99.1±0.6
резорцин		91.3±0.8		95.8±1.6		98.9±0.9
гидрохинон		89.9±0.7		95.1±0.8		98.5±0.8

процессе адсорбции происходит не покрытие поверхности пор, а их объемное заполнение. Плато на изотермах сорбции соответствует заполнению пор в процессе, аналогичном капиллярной конденсации, а не послойному образованию адсорбционной пленки на стенках пор.

Для описания процессов поглощения ФА АУ БАУ-А использованы ТОЗМ (модифицированное уравнение Дубинина-Радускевича) и теория мономолекулярной адсорбции (ТМА) (уравнение Ленгмюра). На основании полученных зависимостей рассчитаны константы адсорбционного равновесия и емкости монослоя (табл. 3).

Изменение энергии Гиббса имеет отрицательный характер, что свидетельствует о самопроизвольности процесса адсорбции, максимальное значение емкости монослоя характерно для ионола.

На рис. 5 представлены изотермы ФА в координатах уравнения Дубинина-Радускевича. На основании полученных уравнений прямых рассчитаны параметры сорбции (табл. 4). Согласно ТОЗМ, можно предположить, что адсорбция ФА осуществляется в микропорах, поэтому в процессе адсорбции происходит не покрытие пор, а их объемное заполнение.

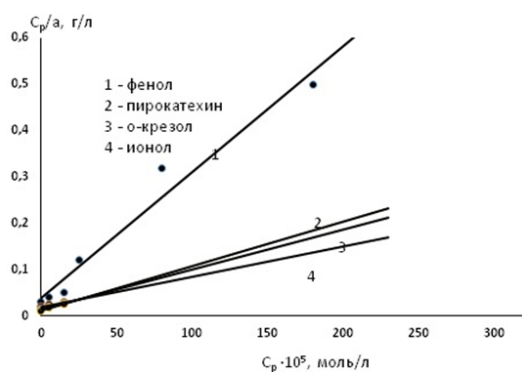


Рис. 4. Спрямоленные изотермы адсорбции фенола, алкил- и гидроксифенолов в координатах уравнения Ленгмюра  
 Fig. 4. Linearized adsorption isotherms of phenol, alkyl- and hydroxyphenols in the coordinates of the Langmuir equation

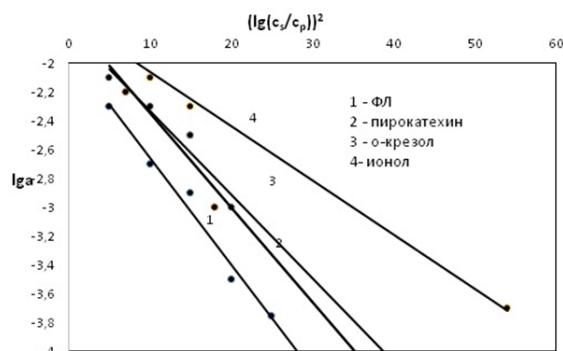


Рис. 5. Спрямоленные изотермы адсорбции фенола, алкил- и гидроксифенолов в координатах Дубинина-Радушкевича  
 Fig. 5. Linearized adsorption isotherms of phenol, alkyl- and hydroxyphenols in Dubinin-Radushkevich coordinates

Таблица 3. Сорбционные параметры ФА на АУ БАУ-А, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича  
 Table 3 Sorption parameters of PA on BAU-A AC, calculated using the Langmuir and Dubinin-Radushkevich equations

сорбат	$-\Delta G$ , кДж/моль	$a_m$ , ммоль/г	K	$r^2$	E, кДж/моль	$\alpha_{\infty}$ , ммоль/г	R, %
фенол	$21 \pm 1$	$2.6 \pm 0.1$	5940	0.98	$16.0 \pm 0.8$	$7.1 \pm 0.4$	98
о-крезол	$21.6 \pm 1$	$5.6 \pm 0.2$	18800	0.99	$12.0 \pm 0.7$	$16.2 \pm 0.6$	98
м-крезол	$21,3 \pm 1$	$5.1 \pm 0.2$	4330	0.99	$13.2 \pm 0.9$	$4.8 \pm 0.3$	97
п-крезол	$21.2 \pm 1$	$4.9 \pm 0.1$	4450	0.98	$15.5 \pm 0.8$	$5.2 \pm 0.4$	97
ионол	$29.5 \pm 1$	$13.5 \pm 0.2$	43580	0.99	$4.8 \pm 0.2$	$21.6 \pm 0.2$	98
пирокатехин	$19.2 \pm 1$	$2.2 \pm 0.1$	6850	0.98	$17.0 \pm 0.5$	$6.5 \pm 0.6$	97
резорцин	$20.3 \pm 1$	$2.4 \pm 0.2$	6680	0.98	$16.5 \pm 0.3$	$6.4 \pm 0.3$	98
гидрохинон	$20.5 \pm 1$	$2.6 \pm 0.2$	6430	0.99	$15.9 \pm 0.4$	$6.2 \pm 0.4$	98

ФА практически не десорбируются в статических условиях, поэтому их десорбцию из АУ БАУ-А осуществляли в динамических условиях. Полученные диаграммы десорбции ФА показывают, что при использовании в качестве элюента бинарной смеси вода – этанол, вода – ацетонитрил и метанол выход фенолов составляет 78-85%, а время элюирования составляет 30 мин.

На основании проведенных экспериментальных данных предложена сорбционно-спектрометрическая методика определения ФА в очищенных сточных

водах. Методика количественного определения ФА в очищенных сточных водах заключается в том, что анализируемую пробу очищенной сточной воды (5.00 см<sup>3</sup>) помещали в центрифужную пробирку, вместимостью 50 см<sup>3</sup>, подкисляли 2 моль/дм<sup>3</sup> раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH=2-3, добавляли навеску АУ (~0.025 г) БАУ-А, помещали на платформу смесителя Vortex и перемешивали в турбулентном режиме в течение 6 мин. Далее сорбент отделяли от контактного раствора и помещали в колонку длиной 180 мм, диаметром 15 мм и элюировали ФА бинарными

Таблица 4. Метрологические характеристики сорбционно-спектрометрического определения ФА.  
 Table 4 Metrological characteristics of the sorption-spectrometric determination of PA.

аналиты	$X_{cp}$	$S^2$	$S$	$P$	$t(P, f)$	$\Delta X$	$\Delta, \%$
фенол	1.97	0.000125	0.008	0.95	2.57	0.02	1.5
пирокатехин	1.93	0.000127	0.009	0.95	2.57	0.04	1.0
о-крезол	1.92	0.000128	0.007	0.95	2.57	0.03	1.0
ионол	1.95	0.000123	0.008	0.95	2.57	0.02	0.5

Таблица 5. Определение правильности, методики сорбционно-спектрометрического определения ФА в очищенных сточных водах методом «введено-найденно»

Table 5 Determination of the correctness of the methods for the sorption-spectrometric determination of PA in purified waste water using the spike recovery test

Аналиты	Содержание фенолов, мг/см <sup>3</sup>	Введено ГСО, мг/см <sup>3</sup>	Найдено фенолов, мг/см <sup>3</sup>	Ошибка определения	
				абс, мг	отн, %
фенол	1.0±0.06	1.00	1.97±0.02	0.03	1.5
пирокатехин	0.95±0.05	1.00	1.93±0.04	0.02	1.0
о-крезол	0.94±0.04	1.00	1.92±0.03	0.02	1.0
ионол	0.96±0.05	1.00	1.95±0.02	0.01	0.5

элюентами (вода – этанол, вода – ацетонитрил, метанол). В полученный элюат добавляли диазотированную сульфаниловую кислоту и фотометрировали при аналитической длине волны 380 нм. Содержание ФА, в пересчете на «фенольный индекс», в очищенной сточной воде определяли по формуле:

$$c_1 = \frac{c_2 \times 1000}{R_1 \times R_1 \times V_{\text{пробы}}}$$

где  $c_1$  – концентрация ФА в анализируемой водной пробе, мг/см<sup>3</sup>;  $c_2$  – концентрация ФА, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;  $R_1$  – степень сорбции ФА,  $R_2$  – степень десорбции ФА,  $V_{\text{пробы}}$  – объем анализируемой пробы воды, см<sup>3</sup>.

Разработанная методика сорбционно-спектрометрического определения ФА характеризуется следующими параметрами: продолжительность единичного анализа 45-60 мин, предел обнаружения 0.1 ПДК «фенольного индекса». В таблице 4 приведены метрологические характеристики разработанной методики сорбционно-спектрометрического определения ФА. Правильность разработанной сорбционно-спектрометрической методики определена методом «введено-найденно» (табл. 5).

### Заключение

Таким образом, показано, что АУ БАУ-А при турбулентном перемешивании в статических условиях обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ФА и сорбирует их по механизму физической сорбции (изотермы Ленгмюра). Константы адсорбционного равновесия и емкости монослоя, рассчитанные с помощью уравнений Дубинина-Радushkevicha (теория ТОЗМ) и Ленгмюра (ТМА), подтверждают, что поры в АУ заполняются аналогично капиллярной конденсации. Десорбирование в динамических условиях элюирующими бинарными смесями: вода – этанол, вода – ацетонитрил или метанол позволяет выделяет из сорбента 78-85% аналитов.

На основе полученных экспериментальных данных разработана сорбционно-спектрометрическая методика определения ФА в очищенных сточных водах. Разработанная методика позволяет определять ФА на уровне 0.1 ПДК «фенольного индекса», время проведения единичного анализа 45-60 мин, относительная погрешность определения не более 1.5%.



### Конфликт интересов

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

### Список литературы

1. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях. Информационно-технический справочник. М.: Бюро НДТ, 2015. 129 с.

2. Elmobarak Wamda Faisal, Nameed Bassim H., Almomani Fares A. A Review on the Treatment of Petroleum Refinery Wastewater Using Advanced Oxidation Processes // *Academic Editors: Irina Levchuk, Javier Moreno-Andrés and Juan José Rueda-Márquez Catalysts*. 2021. 11(7). P. 782.

3. Ягафарова Г.Г., Аминова А.Ф., Хангильдина А.Р., Хангильдин Р.И. Разработка метода очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений // *Вода: химия и экология*. 2016. № 1. С. 24-29.

4. Гаджиева С.Р., Кадырова Э.М. Определение фенола и его производных, содержащихся в сточных водах после каталитического крекинга // *Advances in Biology & Earth Sciences*. 2018. Vol. 3. no. 3. P. 248-256.

5. Тропынина Л.В., Карташова А.В., Жилина И.В., Романов П.В. Достоверность и информативность показателя «фенольный индекс» // *Методы оценки соответствия*. 2012. № 12. С. 27-30.

6. Lempart A., Kudlek E., Dudziak M. The potential of the organic micropollutants emission from swimming accessories into pool water // *Environment International*. 2020. Vol. 136. P. 105442.

7. Подолина Е.А. Экстракционная способность смешанных растворителей: применение в анализе производных фенола: монография. Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т., 2011. 186 с.

8. Kumar B., Kumar Verma V., Sharma Ch.Sh., Avinash B. Polychlorinated Biphenyls in Residential Soils and their Health Risk and Hazard in an Industrial City in India //

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

*Journal of Xenobiotics*. 2014. Vol. 4. No. 4680. P. 46-52.

9. Подолина Е. А. Определение фенолов в конденсированных средах с применением гидрофобных и гидрофильных экстракционных систем: специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»: диссертация на соискание ученой степени д.х.н. Воронеж. 2013. 362 с.

10. Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Экстракционно-инструментальные способы определения дигидроксibenзолов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11, № 4. С. 568-571.

11. Emigdio Z-F., Bassam A., Leonardo T., Perla Ju., Youness H. Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming. *Journal of cleaner production*. 2017. Vol. 161. P. 860-870.

12. Каюгин А.А. Закономерности адсорбции низкомолекулярных аналогов гуминовых кислот природным каолином // *Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование*. 2015. Т.1, №2(2). С.84-91.

13. Подолина Е.А., Ханина М.А., Лежнина М.Г., Кузнецова Ю.А. Сорбционно-хроматографическое определение фенола и его нитропроизводных в очищенных сточных водах // *Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Наука-Общество-Технологии-2022»*. Москва. 1-4 марта 2022. С. 258-267.

14. Ягодковский В.Д. Адсорбция / учебное пособие Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 219 с.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. <https://studylib.ru/doc/6254756/v.-d.-yagodovskij.-adsorbciya-2015>

15. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители А43 и



химические поглотители на их основе: Каталог/ Под общ. Ред. В.М. Мухина. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 280 с.

16. Кочетова М.С., Семенистая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии // *Успехи химии*. 2007. Т. 76, № 1. С. 88-100.

17. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной аргонной плазмой: Методические указания МУК 4.1.1483 – 03. – М.: ФЦ ГСЭН МЗ РФ, 2003. 36 с.

18. Ханина М.А., Родин А.П., Подолина Е.А., Ханина М.Г., Небольсин А.Е., Рудаков О.Б. Элементы надземной части *centaurea cyanus l.* // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2018. №3. С.30-36.

19. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ // *Успехи химии*. 1999. Т. 68, № 6. С. 555-575.

20. Маннхольд Р., Пода Г.И., Остерманн С., Тетко И.В. Расчет молекулярной липофильности: современный уровень техники и сравнение методов log P для более чем 96 000 соединений // *Журн. фармцев. наук*. 2009. Т. 98, № 3. С.861-93.

21. Свойства органических соединений: Справ. / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.

22. Подолина Е.А., Ханина М.А., Мухин В.М., Лежнина М.Г., Кузнецова Ю.А., Небольсин А.Е. Сорбция коричной и гидроксикоричных (кофейной и хлорогеновой) кислот, таксифолина и умбеллиферона на активном угле БАУ-А // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т.20, №2. С. 240-248.

23. Бриленок Н.С., Бахарева М.В., Вершинин В.И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой

кислоты // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т.73, №6. С. 446-454.

24. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания одготипных органических веществ (теория интегральных показателей). Омск: ОмГУ, 2016. 288 с.

25. Сиггиа С., Ханна Дж. Количественный органический анализ по функциональным группам / Пер. с англ. А.П. Сергеева. М.: Химия, 1983. 672 с.

26. Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. // *Fuel*. 2013. Vol. 114. P. 235-243.

## References

1. Sewage purification during production work and servicing at large plants. Information-technical reference book. M. bureau NDT. 2015. 129 p.

2. Elmobarak Wamda Faisal, Hameed Bassim H., Almomani Fares A. A Review on the Treatment of Petroleum Refinery Wastewater Using Advanced Oxidation Processes. Academic Editors: Irina Levchuk, Javier Moreno-Andrés and Juan José Rueda-Márquez Catalysts. 2021; 11(7): 782; <https://doi.org/10.3390/catal11070782>

3. Yagafarova G.G., Aminova A.F., Khangildina A.P., Khalgildin R.I. Razrabotka metoda ochistki stochnykh vod ot trudnookislyayemykh organicheskikh soyedineniy. *Water, Chemistry and ecology*. 2016; 1: 24-29.

4. Hajiyeva S.R., Gadirova E.M. Determination of phenol and phenolic derivatives in contaminated waters after the catalytic cracking process // *Advances in Biology & Earth Sciences*. 2018;3(3): 248-256.

5. Tropynina L.V., Kartashova A.V., Zhilina I.V., Romanov P.V. Reliability and information content of the indicator "phenolic index". *Valuation method of conformity*. 2012; 12: 27-30.

6. Lempart A., Kudlek E., Dudziak M. The potential of the organic micropollutants emission from swimming accessories into pool water. *Environment International*.





- 2020; 136: 105442.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105442>
7. Podolina E.A. Extractational ability of mixed solvents: the usage of phenol derivations in analyses. Voronezh. Voronezh, State architectural - construction University. 2011; 186 p. (In Russ.)
8. Kumar B., Kumar Verma V., Sharma Ch.Sh., Avinash B. Polychlorinated Biphenyls in Residential Soils and their Health Risk and Hazard in an Industrial City in India. *Journal of Xenobiotics*. 2014; 4(4680): 46-52.
9. Podolina E.A. Phenol determination in condensed media with the usage of hydrophobic and hydrophilic extraction system. Speciality 02.00.02."Analytic chemistry". Submitted thesis for a doctor degree, Voronezh; 2013. 362 p.
10. Podolina E.A., Rudakov O.B. Extraction-instrumental methods for the determination of dihydroxybenzenes. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2011; 11(4): 568-571.
11. Emigdio Z-F., Bassam A., Leonardo T., Perla Ju., Youness H. Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming. *Journal of cleaner production*. 2017; 161: 860-870.
12. Kayugin A.A. Patterns of Adsorption of Low-Molecular Analogues of Humic Acids by Natural Kaolinite. *Vestnik of Tumen state University. Ecology and nature use*. 2015; 1(2): 84-91.
13. Podolina E.A., Khanina M.A., Lezhnina M.G., Kuznetsova Yu.A. Sorption-chromatographic determination of phenol and its nitro derivatives in treated wastewater. *Materials of All-Russian science-practical conference. "Science-Society-Technology*. Moscow 1-4 march 2022; 258-267.
14. Yagodovsky V.D. Adsorption Textbook the 2-nd edition// <https://studylib.ru/doc/6254756/v.-d.-yagodovskij.-adsorbciya-2015> (In Russ.)
15. Active coals. Elastic sorbents. Catalysts, drainers, A-43 and chemical absorbers on their base: Catalog edited by V. M. Mukhin. M.: Publishing house Ore and metals. 2003; 280 p.
16. Kochetova M.S., Semenistaya E.N. Larionov O.G., Revina A.A. Determination of biologically active phenols and polyphenols in various objects by chromatographic techniques. *Chemistry successes*. 2007; 76(1); 88-100.
17. The determination of chemical elements content in diagnosed biosubstrate, preparations and biological active additions by the mass-spectrometry method with inductively connected arc plasma. Methodical recommendations MU K 4.1.1483-03-m: Health ministry R. F. 2003. 36 p.
18. Khanina M.A. Rodin A.P., Podolina E.A., Khanina M.G., Nebolsin A.E., Rudakov O.B. Elements of the aerial part of centaurea cyanus l. *Vestnik VSU, seria: Chemistry. Biology. Pharmacology*. 2018; 3: 30-36. (In Russ.)
19. Raevsky O.A. Molecular structure descriptors in computer design of biologically active substances. *Chemistry Successes*. 1999; 68(6): 555-575.
20. Mannhold R., Poda G.I., Ostermann C., Tetko I.V. Calculation of molecular lipophilicity: State-of-the-art and comparison of log P methods on more than 96,000 compounds. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2009; 98(3): 861-93. PMID [18683876](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18683876/) <https://doi.org/10.1002/Jps.21494>
21. Properties of organic connections. Reference book edited by A.A. Potekhin. L., Chemistry, 1984; 520 p.
22. Podolina E.A., Khanina M.A., Mukhin V.M., Lezhnina M.G., Kuznetsova S.A., Nebolsin A.E. Sorption of cinnamic and hydrocinnamic (coffee and chlorogenic) acids, taxifolin and umbelliferone on active carbon BAU-A *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2020; 20(2): 240-248. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2778>
23. Brilenok N.S., Bakhareva M.V., Vershinin V.I. UV-spectrometric determination of total phenols using diazotized sulfanilic



acid. *Analytical Chemistry journal*. 2018; 73(6); 446-454. (In Russ.)

24. Vershinin V.L. The total content determination of one-type organic substances. (The theory of integral indicators). Monograph Omsk: OMSU. 2016; 288 p. (In Russ.)

25. Siggia S. Khanna G. The quantitative organic. Analyses according to functional

groups. translated by A. P. Sergeev, M.: Chemistry. 1983; 672 p.

26. Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel*. 2013; 114: 235-243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.056>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Е.А. Подолينا** – профессор кафедры машиностроительных и металлургических технологий, д. хим. н., доцент, Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь, Электросталь, Россия)

**В.М. Мухин** – начальник лаборатории АУЭ-СиК, д. тех. наук, профессор, Научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь, Россия

**М.А. Ханнина** – заведующий кафедрой химии, д. фарм.н., профессор, Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия

**М.Г. Лежнина** – доцент кафедры химии, к. фарм.н. Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия

**Ю.А. Кузнецова** – старший преподаватель биолого-химического факультета, Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия

**E.A. Podolina** – Professor Department of Mechanical Engineering and Metallurgical Technologies, Doctor of Chemistry, associate professor, Moscow Polytechnic University (branch in Elektrostal), Elektrostal, Russian Federation, e-mail: [podolina70@mail.ru](mailto:podolina70@mail.ru)

**V.M. Mukhin** – Head of the Laboratory of active carbons, elastic sorbents and catalysts, D. Tech. Sci., Professor, Scientific Production Association “Neorganika”, Elektrostal, Russian Federation

**M.A. Khanina** – professor and the Head of the Chemistry Chair, Doctor of the Pharmaceuticals Sciences, Humanity-Technological State University, Orekhovo-Zuyevo, Russian Federation, e-mail: [khanina06@mail.ru](mailto:khanina06@mail.ru)

**M.G. Lejnina** – associate Professor of the Department of chemistry, Candidate of pharmaceutical sciences, Orekhovo-Zuyevo, Russian Federation, e-mail: [xm\\_86@mail.ru](mailto:xm_86@mail.ru)

**Yu.A. Kuznetsova** – Senior Lecturer, Faculty of Biology and Chemistry, State University for the Humanities and Technology of Orekhovo-Zuyevo, Orekhovo-Zuyevo, Russian Federation, e-mail: [hronok-sia@mail.ru](mailto:hronok-sia@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 12.07.2022; одобрена после рецензирования 29.08.2022; принята к публикации 07.09.2022.*

*The article was submitted 12.07.2022; approved after reviewing 29.08.2022; accepted for publication 07.09.2022.*





## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.726

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10721

### **Переработка отработанного сульфатного травильного раствора методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите**

**Анна Наумовна Крачак<sup>1</sup>✉, Александра Николаевна Груздева<sup>1</sup>,  
Руслан Хажсетович Хамизов<sup>1</sup>, Алексей Анатольевич Долгоносков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия, [annakrachak@mail.ru](mailto:annakrachak@mail.ru)✉

**Аннотация.** Отработанные травильные растворы (ОТР), представляющие собой концентрированные смеси солей и кислот, являются экологически опасными и требуют утилизации. На примере реального ОТР промышленного предприятия черной металлургии, содержащего более 200 г/дм<sup>3</sup> сульфата железа и более 65 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты, показана возможность разделения этих компонентов методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите АВ-17х8 в сульфатной форме. Процесс переработки представляет собой периодическое пропускание через слой анионита друг за другом в противоположных направлениях ОТР (стадия удерживания кислоты) и сильно разбавленного водного раствора серной кислоты (стадия вытеснения кислоты). Обсуждается механизм разделения компонентов, связанный с размерным эффектом, а именно, с эксклюзией сильно гидратированных ионных пар соли, которые в меньшей степени, чем молекулы или ионные пары кислоты, могут проникать в наноразмерные «поры» гелевого анионита. Дополнительным подтверждением механизма эксклюзии не отдельных ионов, а нейтральных ионных пар является показанная в работе возможность разделения кислоты и солевых компонентов в разбавленных растворах в условиях, когда нельзя пренебрегать Доннановским эффектом исключения коионов из фазы ионообменника.

Продемонстрирован процесс разделения концентрированной кислоты и соли, в котором нет каких-либо жидких отходов. Представлены экспериментальные выходные кривые, показывающие возможность получения солевого раствора с концентрацией, практически равной концентрации сульфата железа в исходной смеси, и кислотного раствора, который может быть возвращен для повторного использования в производственных целях. Солевой раствор также может быть утилизирован с получением железного купороса.

**Ключевые слова:** отработанный травильный раствор, метод удерживания кислоты, анионообменник, разделение солей и кислот, сульфат железа, серная кислота.

**Благодарности:** авторы выражают благодарность А.Н. Снежину, зам. директора ООО «Ассоциация по сертификации «Русский регистр» за предоставленные образцы отработанного травильного раствора и разбавленной сточной воды промышленного предприятия.

**Для цитирования:** Крачак А.Н., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х., Долгоносков А.А. Переработка отработанного сульфатного травильного раствора методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 684-693.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10721>

Original article

### **Processing waste sulphate pickle liquor by acid retardation on a strong basic anion exchanger**

**Anna N. Krachak<sup>1</sup>✉, Alexandra N. Gruzdeva<sup>1</sup>,  
Ruslan Kh. Khamizov<sup>1</sup>, Alexey A. Dolgonosov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, [annakrachak@mail.ru](mailto:annakrachak@mail.ru)✉



**Abstract.** Waste pickle liquors (WPL), concentrated mixtures of salts and acids, are environmentally hazardous and need to be disposed of. The article uses a case study of real ironwork WPL containing more than 200 g/dm<sup>3</sup> of iron sulphate and more than 65 g/dm<sup>3</sup> of sulphuric acid to show a possibility of separating these components by the method of acid retardation on the strong basic anion exchanger AB-17x8 in the sulphate form. Processing involved batchwise passing of waste pickle liquor (stage of acid retardation) and the highly diluted aqueous sulphate solution (stage of acid displacement) through a layer of an anion exchanger. What is more, waste pickle liquor and the highly diluted aqueous sulphate solution were passed one after the other and in opposite directions. The article discusses the mechanism for separating the components, which is associated with a size effect, namely, the exclusion of highly hydrated ion pairs of the salt, which, to a lesser extent than the molecules or ion pairs of the acid, can penetrate into the nanoscale “pores” of the gel anion exchanger. Another evidence of the mechanism of exclusion of neutral ion pairs rather than single ions is the possibility to separate acid and salt components in diluted solutions under the conditions when the Donnan effect of excluding coions from the ion exchanger phase cannot be neglected, which was shown in the work. The article demonstrates the process of separating concentrated acid and salt without any liquid waste. It also presents experimental curves showing the possibility of obtaining a salt solution with a concentration almost equal to the concentration of iron sulphate in the initial mixture and an acid solution that can be reused in production. The salt solution may also be processed to produce an iron sulphate.

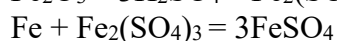
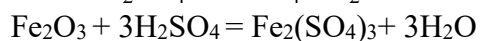
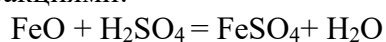
**Keywords:** waste pickle liquor, method of acid retardation, anion exchanger, separation of salts and acids, iron sulphate, sulphuric acid.

**Acknowledgments:** the authors are grateful to A. N. Snezhin, Deputy Director of OOO Certification Association “Russian Register” for the samples of the waste pickle liquor and diluted waste water from the industrial enterprise.

**For citation:** Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Khamizov R.Kh., Dolgonosov A.A. Processing waste sulphate pickle liquor by acid retardation on a strong basic anion exchanger. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 684-693. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10721>

## Введение

Безопасная и экономически целесообразная утилизация отработанных травильных растворов металлургических и других производств чрезвычайно актуальна. В настоящее время все большее число предприятий в черной металлургии переходит на современные способы травления, например, соляной кислотой, когда отработанные растворы можно переработать с почти полной рекуперацией кислоты и получением оксида железа в качестве побочного продукта [1]. На большом количестве производств все еще используется серная кислота для травления полупродуктов и изделий. Обычно для травления в черной металлургии используется серная кислота с исходной концентрацией примерно 15% [2], которая постепенно насыщается, в основном, сульфатом железа (II) в соответствии с реакциями:



При достижении концентрации сульфата железа примерно 20% и/или снижении концентрации серной кислоты до 5-7% раствор становится непригодным для эффективного травления. Раньше отработанные сернокислые растворы просто нейтрализовывали известковым молоком, сегодня существуют технологии частичной утилизации на специальном оборудовании для концентрирования и кристаллизации гептагидрата сульфата железа (железного купороса) из сернокислотной среды. Получающийся в таком процессе купорос не очень высокого качества, а часть остающихся смешанных растворов образует сточные воды, требующие дальнейшей обработки. В связи с этим часто на зарубежных предприятиях используются другие методы, в том числе метод удерживания кислоты (Acid-retardation или AR-метод) [3]. AR-метод, известный уже давно и открытый почти 60 лет назад [4], практически не используется в России в промышленности, хотя он изучался и описан в большом количестве публикаций, из которых приведем работы [5-11]. Следует полагать, что это

связано с недостаточной демонстрацией возможностей метода на реальных производственных растворах. В настоящей работе показаны возможность осуществления процесса разделения сульфата железа и серной кислоты методом удерживания кислоты на примере реального отработанного травильного раствора ПАО «Северсталь» и возможность безотходной переработки концентрированных смешанных растворов такого типа.

### Экспериментальная часть

**Материалы и реагенты.** В работе использовали сильноосновный анионит АВ-17х8 в исходной сульфатной форме, находящийся в равновесии с раствором серной кислоты концентрации 0.038 моль-экв/дм<sup>3</sup>. Для проведения экспериментов использовали образцы реальных техногенных растворов: концентрированный отработанный сульфатный травильный раствор №1 (ОСТР) одного из предприятий ПАО «Северсталь», а также разбавленный раствор №2, получаемый на этом же предприятии после переработки ОСТР на специальной установке по выделению купороса, нейтрализации и разбавлению остаточных жидкостей. Подробные составы растворов №1 и №2, проанализированных в ГЕОХИ РАН, приведены в разделе «Обсуждение результатов». Использовали также следующие реактивы: 0.5М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для получения сульфатной формы анионита, а также 0.038 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для осуществления стадии регенерации, приготовленные из концентрированной серной кислоты хч; 1М растворы HCl и NaOH для предварительной обработки анионита АВ-17, приготовленные из реактивов хч; стандартные растворы HCl, NaOH и двуназиевой соли ЭДТА, приготовленные из стандарт-титров, индикаторы метиловый оранжевый, фенолфталеин и сульфосалициловая кислота для титриметрического определения концентраций кислоты и железа в исследуемых растворах; стандартные растворы для ионной

хроматографии Thermo Scientific; анионит АВ-17х8 в промышленной (хлоридной) форме. Для подготовки к эксперименту образец анионита предварительно обрабатывали 1 М раствором соляной кислоты для удаления примесей солей железа до отрицательной реакции на ионы железа в пробах фильтрата, промывали деионизованной водой, переводили в ОН-форму 10-кратным избытком 1М раствора NaOH, затем в сульфатную форму 0.5 М раствором серной кислоты.

**Аналитические методики.** Содержание кислоты и суммарное содержание солей металлов, образующих нерастворимые гидроксиды, в исследуемом растворе, а также в пробах, полученных в ходе экспериментов, определяли ацидиметрическим методом, проводя последовательно титрование с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином. Отдельными определениями содержания железа в растворе, Fe(II) + Fe(III), комплексометрическим методом с сульфаниловой кислотой [12] было показано, что эта величина практически совпадает с общим содержанием солей, образующих малорастворимые гидроксиды, определенным ацидиметрически. Содержание кислоты в исследуемом растворе составило 1.25 моль-экв/дм<sup>3</sup>, общее содержание солей составило 2.7 моль-экв/дм<sup>3</sup>.

Содержание щелочных и щелочноземельных металлов, аммония и анионов определяли в исходных растворах и отдельных пробах методом ионной хроматографии на приборе Dionex ICS-6000 (США).

**Методика эксперимента.** Образец анионита объемом 68.5 см<sup>3</sup> помещали в стеклянную колонку с пористым фильтрующим дном и приводили в равновесие 0.038 М раствором серной кислоты. Площадь сечения колонки составляла 3.62 см<sup>2</sup>, высота слоя 18.9 см. Эксперименты проводили по схеме, показанной на рис.1. Исходный смешанный раствор пропускали через слой анионита в направлении снизу вверх до достижения

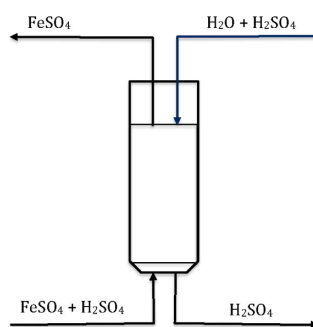


Рис. 1. Схема лабораторного эксперимента по разделению компонентов сульфата железа и серной кислоты из смешанного раствора методом удерживания кислоты  
Fig. 1. Diagram of a laboratory experiment aimed at separating iron sulphate and sulphuric acid components from a mixed solution by the method of acid retardation

равновесия (уравнивания концентраций разделяемых компонентов на входе и выходе). Скорость пропускания раствора составляла  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$  или  $0.86 \text{ V кол/час}$ . Отбирали фракции выходящего из колонки фильтрата объемом  $10 \text{ см}^3$  и определяли в них содержания кислоты и железа. После выравнивания концентраций компонентов на входе и выходе колонки процесс останавливали и переходили к стадии регенерации колонки, для чего пропускали через нее раствор серной кислоты концентрации  $0.038 \text{ моль-экв/дм}^3$ , отбирая фракции фильтрата. По полученным данным строили выходные кривые. Пробы элюатов, собираемые небольшими объемами по  $10\text{-}20 \text{ см}^3$ , анализировали на содержание разделяемых компонентов, а часть проб – на содержание всех макро- и мезокомпонентов.

### Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены выходные кривые основных компонентов ОСТР: сульфата железа и серной кислоты, полученные в эксперименте по их разделению методом удерживания кислоты. На стадии удерживания кислоты, при пропускании исходного смешанного раствора через колонку сначала из нее выходит разбавленный ( $0.038 \text{ M}$ ) раствор серной кислоты, занимавший свободный объем (порозное пространство между зернами и объемы выше и ниже слоя) с небольшой

примесью сульфата железа, затем раствор сульфата железа, а затем серная кислота. При разделении всего объема элюата на фракции I-III фракция II представляет собой практически чистый солевой раствор и его можно использовать для получения железного купороса. Фракция III представляет собой смешанный раствор, близкий по своему составу к исходному, и она может быть возвращена в исходный перерабатываемый раствор.

Фракцию I можно использовать для приготовления регенерирующего раствора для проведения следующей стадии – вытеснения кислоты. На этой стадии, как видно на рис. 1, сначала из свободного объема выходит равновесный с исходным раствор – продолжение фракции III, который также может быть возвращен в голову процесса. Фракция IV представляет собой раствор серной кислоты с небольшой примесью сульфата железа. Количественные представления о составе входящего в колонку и выходящих из нее растворов дает таблица 1, в которой представлены полный состав исходного раствора и составы проб на границах раздела фракций: II и III, как наиболее загрязненная кислотой солевая проба, и III и IV, как наиболее загрязненная солями кислотная проба. Небольшие расхождения по суммам эквивалентных концентраций катионов и анионов связаны с погрешностями

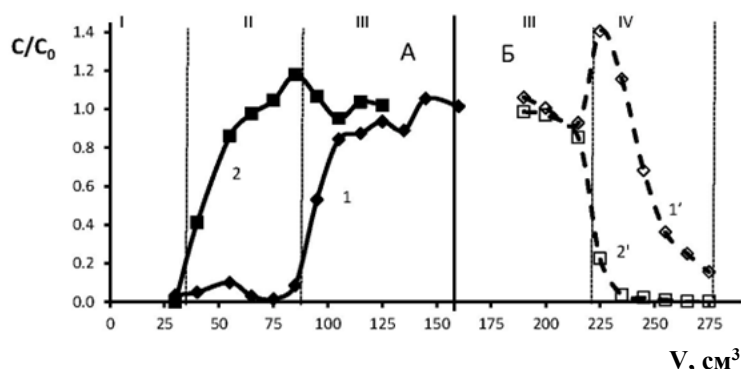


Рис. 2. Разделение основных компонентов:  $H_2SO_4$  (1,1') и  $FeSO_4$  (2,2') отработанного сульфатного травильного раствора №1 методом удерживания кислоты. А – стадия удерживания кислоты. Б – стадия вытеснения кислоты. Фракции: I – разбавленный (0.038M) раствор серной кислоты из свободного объема колонки; II – солевой раствор; III – равновесный раствор; IV – кислотный раствор. Объем слоя:  $68\text{ см}^3$ . Скорость пропускания растворов:  $60\text{ см}^3/\text{ч}$ .

Fig. 2. Separation of main components:  $H_2SO_4$  (1,1') and  $FeSO_4$  (2,2') of waste sulphate pickle liquor No.1 by the method of acid retardation. A – stage of acid retardation. B – stage of acid displacement.

Таблица 1. Составы исходного раствора №1 и наиболее загрязненных проб, соответствующих границам фракций, отбираемым в ходе процесса разделения

Table 1. Compositions of initial solution No1 and the most contaminated samples corresponding to the cut points taken during the separation process

	Исходный раствор		Проба на границе фракций II и III		Проба на границе фракций III и IV	
	мг/дм <sup>3</sup>	мэкв/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мэкв/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мэкв/дм <sup>3</sup>
Fe (II)	75600.0	2700.0	86940.0	3105.0	16699.2	596.4
Na <sup>+</sup>	370.7	16.1	386.7	16.8	191.2	8.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	121.0	6.7	165.2	9.2	65.0	3.6
K <sup>+</sup>	191.2	4.9	163.7	4.2	82.1	2.1
Mg <sup>2+</sup>	22.8	1.9	27.9	2.3	0.0	0.0
Ca <sup>2+</sup>	212.4	10.6	357.4	17.9	136.0	6.8
H <sup>+</sup>	1348.3	1348.3	219.7	219.7	1977.7	1987.5
Σ (+)		4088.5		3375.1		2589.3
F <sup>-</sup>	59.7	3.1	35.9	1.9	29	1.5
Cl <sup>-</sup>	437.2	12.3	125.2	3.5	390	11.0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	109.4	2.4	117.9	2.5	0	0.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	195350.0	4070.0	151742.4	3161.3	118415	2467.0
Σ (-)		4087.8		3169.2		2479.5

в определении концентраций компонентов. Как видно из таблиц, эти расхождения в сумме не превышают 10%.

В таблице 2 приведены вещественные составы исходного отработанного травильного раствора по основным компонентам и усредненные составы разделенных солевой и кислотной фракций. Как видно из этих данных, концентрация

сульфата железа в очищенной солевой фракции практически равна его концентрации в исходном растворе, при этом из очищенного раствора с почти десятикратным снижением содержания кислоты может быть получена конечная продукция – железный купорос ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) более высокого качества, чем на существующей



Таблица 2. Содержание основных компонентов в исходном растворе и их среднее содержание в разделенных фракциях

Table 2. Content of the main components in the initial solution and their average content in the separated fractions

	Исходный раствор		Солевая фракция II (общий объем 55 см <sup>3</sup> )		Кислотная фракция IV (55 см <sup>3</sup> )	
	г/дм <sup>3</sup>	моль-экв/дм <sup>3</sup>	г/дм <sup>3</sup>	моль-экв/дм <sup>3</sup>	г/дм <sup>3</sup>	моль-экв/дм <sup>3</sup>
FeSO <sub>4</sub>	205.2	2.70	203.4	2.68	8.4	0.11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66.1	1.35	6.9	0.14	56.4	1.15
Σ	271.3		213.3		64.8	

сих типах оборудования для кристаллизации купороса из сильноокислых растворов. Что касается очищенной кислотной фракции, то концентрация серной кислоты в ней на 15% меньше, чем в исходном растворе. Однако концентрация соли снижена в 25 раз, и кислотный раствор может быть возвращен в производство и использован для приготовления свежего раствора серной кислоты для травления.

В циклических AR- процессах удержания-вытеснения кислоты, проводящихся в реальных технологических режимах, нет необходимости доводить каждую стадию до равновесия, как это было специально сделано в исследовательском эксперименте, результаты которого представлены на рис.2. Результаты технологических опытов не так информативны и поэтому не представлены в настоящей работе.

Интересно отметить, что раствор №2 – образец разбавленной сточной воды, также может быть переработан методом удерживания кислоты, хотя ранее считалось, что AR-метод пригоден лишь для разделения компонентов из концентрированных растворов [4, 10]. В таблице 3 представлен исследованный нами состав разбавленной сточной воды. На рис. 3 показаны выходные кривые разделения основных компонентов: суммы солей жесткости (сульфатов кальция, магния и железа) и суммы растворов кислот, главным образом, серной кислоты с небольшой примесью соляной кислоты. Как видно из

представленных данных, могут быть получены очищенные фракции солей и кислот.

Полученные результаты позволяют нам продолжить обсуждение эксклюзивного механизма разделения компонентов в методе удерживания кислоты, по которому не существовало единого мнения. В большом количестве публикаций, в частности, в работах [7,8] был предложен ситовой механизм проникновения ионов малого размера и эксклюзии крупных гидратированных ионов. Однако оставались вопросы, связанные с тем, что, в отличие от разделения кислот и солей, при разделении самих солей практически не наблюдается существенных эффектов даже для отличающихся по размерам ионов. В работе [13] была проведена оценка значений диэлектрической проницаемости в концентрированных ионных средах в контактирующих фазах внешнего раствора и ионита и показано, что в отличие от солей, кислоты находятся в фазе ионита преимущественно в форме молекул или прочных малогидратированных ионных пар. Это позволило нам предложить уточнение механизма разделения в AR-методе, состоящее в том, что в наноразмерные поры сорбента преимущественно проникают не ионы, а молекулы или нейтральные ионные пары, характеризующиеся меньшими размерами. Другим подтверждением такого механизма могло быть то, что для анионообменников с положительно заряженной

Таблица 3. Катионный и анионный состав представленного раствора  
 Table 3. Cationic and anionic composition of the presented solution

	Катионы		Анионы		
	мг/дм <sup>3</sup>	мэкв/дм <sup>3</sup>		мг/дм <sup>3</sup>	мэкв/дм <sup>3</sup>
H <sup>+</sup>	43.0	43.0	F <sup>-</sup>	2.1	0.1
Na <sup>+</sup>	157.6	6.9	Cl <sup>-</sup>	289.9	8.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	31.7	1.8	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12.3	0.3
K <sup>+</sup>	84.2	2.1	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2981.0	62.1
Mg <sup>2+</sup>	15.3	1.3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50.1	0.8
Ca <sup>2+</sup>	233.0	11.7			
Fe <sup>2+</sup>	134.4	4.2			
Σ	699.2	71.0		3335.5	71.6

Общая минерализация – 4034.7 мг/дм<sup>3</sup>

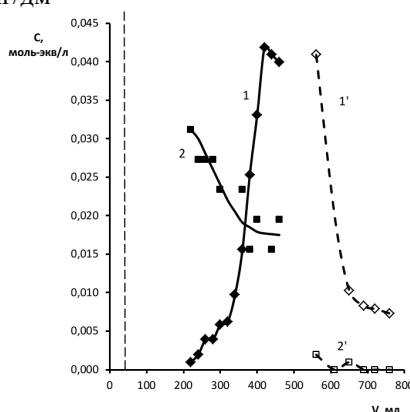


Рис.3. Выходные кривые суммы кислот (1,1') и суммы катионов жесткости (2,2'), полученные в процессе их разделения АР-методом из разбавленной сточной воды.

Объем слоя 68 см<sup>3</sup>. Скорость пропускания растворов: 60 см<sup>3</sup>/ч.

Fig. 3. The curves of total acids (1,1') and total hardness cations (2,2') obtained during their separation by the AR method from diluted waste water. The volume of the layer: 68 cm<sup>3</sup>. Solution flow rate: 60 cm<sup>3</sup>/h.

матрицей должно наблюдаться Доннановское «исключение» коионов, т.е. катионов. Наблюдаемое разделение компонентов в разбавленных растворах, когда Донанновский эффект не может преодолеваться (в отличие от концентрированных электролитов) дополнительно подтверждает механизм эксклюзии нейтральных частиц.

### Закключение

На примере реального ОСТР промышленного предприятия черной металлургии, содержащего более 200 г/дм<sup>3</sup> сульфата железа и более 65 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты, показана возможность разделения этих компонентов методом удерживания кислоты на сильноосновном анионите

АВ-17х8 в сульфатной форме. Представлены экспериментальные выходные кривые, показывающие возможность получения солевого раствора с концентрацией, практически равной концентрации сульфата железа в исходной смеси, и кислотного раствора, который может быть возвращен для повторного использования в производственных целях. Показана возможность использования метода удерживания кислоты для разделения кислотных и солевых компонентов маломинерализованной (4 г/дм<sup>3</sup>) сточной воды предприятия после переработки ОСТР на установке для кристаллизации железного купороса. Продемонстрированы процессы разделения, в которых отсутствуют жидкие отходы.



### Конфликт интересов

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

### Список литературы

1. Gao Ya, Yue T., Sun W., He D., Lu Ch., Fu X. Acid recovering and iron recycling from pickling waste acid by extraction and spray pyrolysis techniques // *J. Cleaner Prod.* 2021. Vol. 312. 127747.

2. Agrawal Archana, Sahu K.S. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries // *J Hazard Mater.* 2009. Vol. 171(1-3). P. 61-75.

3. Naushad Mu, Al-Othman Z. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction. New York: Nova Science Publishers Inc. 2013. 321 p.

4. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid Retardation. Simple Physical Method for Separation of Strong Acids from Their Salts // *I&EC Process Design and Development.* 1963. Vol. 2, no. 4. P. 253-264.

5. Ферাপонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л. Безреагентное разделение электролитов на ионитах // *Ж. физ. химии А.* 1996. Т. 70, №5. С. 904-907

6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Thermodynamics of Interphase Equilibrium in System Ion Exchanger-Solution of Low Molecular Weight Electrolyte // *React. Funct. Polym.* 2006. Vol. 66, no. 12. P. 1749-1756.

7. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons // *J. Chromatography A.* 2005. Vol. 1100, no. 1. P. 32-39.

8. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents // *J. Sep. Sci.*

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2009. Vol. 32, no. 1. P. 64-73.

9. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Подгорная Е.Б., Дурнайкин В.А. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2011. Т. 11, № 1. С. 77-88.

10. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskikh N.S. Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials // *Geochemistry International.* 2016. Vol. 54, no. 13. P.1221-1235.

11. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Подгорная Е.Б., Груздева А.Н. Эффект удерживания кислоты в сорбционных колоннах с двумя жидкими фазами. Возможности использования в пробоподготовке при элементном анализе // *Ж. аналит. химии.* 2019. Т. 74, № 3. С. 186-200.

12. Лурье Ю.Ю. Анализ промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

13. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N., Modeling and study of sorption and separation of acids in solution // *Math. Models Comp. Simulations.* 2013. Vol. 5, no. 6. P. 501-510.

### References

1. Gao Ya, Yue T., Sun W., He D., Lu Ch., Fu X. Acid recovering and iron recycling from pickling waste acid by extraction and spray pyrolysis techniques. *J. Cleaner Prod.* 2021; 312: 127747. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127747>

2. Agrawal Archana, Sahu K.S. An





overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *J Hazard Mater.* 2009; 171(1-3): 61-75.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099>

3. Mu Naushad, Z. Al-Othman. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction, New York: Nova Science Publishers Inc., 2013, 321 p.

4. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid Retardation. Simple Physical Method for Separation of Strong Acids from Their Salts. *I&EC Process Design and Development.* 1963; 2(4): 253-264.  
<https://doi.org/10.1021/i260008a001>

5. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov Kh.T., Parbuzina L.R., Gavlina O.T., Strusovskaya N.L. Reagent-free Separation of Electrolytes on Ion Exchangers. *Russ. J. Phys. Chemistry A.* 1996; 70(5): 840-843.

6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Thermodynamics of Interphase Equilibrium in System Ion Exchanger-Solution of Low Molecular Weight Electrolyte. *React. Funct. Polym.* 2006; 66(12): 1749-1756.  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.005>

7. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons. *J. Chromatography A.* 2005; 1100(1): 32-39.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.007>

8. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L Self-concentration effects in preparative SEC of mineral

electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. *J. Sep. Sci.* 2009; 32(1): 64-73.

<https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>

9. Krachak A.N., Khamizov R.K., Poznukhova V.A., Podgornaya E.B., Durnaykin V.A. Basic regularities of electrolyte separation in the method of Acid Retardation. I. Influence of cation type on the sorption of acids and their salts from binary solutions. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy.* 2011; 11(1): 77-88

10. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskikh N.S. Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials. *Geochemistry International.* 2016; 54(13): 1221-1235.

<https://doi.org/10.1134/S0016702916130085>

11. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Podgornaya E.B., Gruzdeva A.N. Acid Retardation Effect in Sorption Columns with Two Liquid Phases: Capabilities of Application to Sample Preparation in Elemental Analysis. *J. Analyt. Chemistry.* 2019; 74(3): 226-238.  
<https://doi.org/10.1134/S1061934819030079>

12. Lur'e Yu.Yu. *Analiz promyshlennykh stochnykh vod.* M., Khimiya, 1984, 448 p.

13. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N. Modeling and study of sorption and separation of acids in solution. *Math. Models Comp. Simulations.* 2013; 5(6): 501-510.  
<https://doi.org/10.1134/S2070048213060112>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.Н. Крачак** – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**A.N.Krachak** – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, [annakrachak@mail.ru](mailto:annakrachak@mail.ru)



**А.Н. Груздева** – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**Р.Х. Хамизов** – д.х.н., чл. корр. РАН, и.о. директора ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**А.А. Долгонос** – младший научный сотрудник, лаборатория геохимии углерода им. Э.М. Галимова, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**A.N. Gruzdeva** – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, [alexgruzdeva@yandex.ru](mailto:alexgruzdeva@yandex.ru)

**R.Kh. Khamizov** – Dr.Sci.(Chem), Correspondent member of RAS, Acting Director of GEOKHI RAS, Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation

**A.A. Dolgonosov** – Junior researcher E.M. Galimov Laboratory of Carbon Geochemistry, GEOKHI RAS, Moscow, Russian Federation, [lex.dolgo@gmail.com](mailto:lex.dolgo@gmail.com)

*Статья поступила в редакцию 14.12.2022; одобрена после рецензирования 21.12.2022; принята к публикации 23.12.2022.*

*The article was submitted 14.12.2022; approved after reviewing 21.12.2022; accepted for publication 23.12.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.051:543.544.5.068.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10714

### Особенности выбора операций подготовки проб плазмы крови для хроматографического анализа лекарственных препаратов

Дарья Александровна Никитина<sup>1,2✉</sup>,

Анна Сергеевна Кушакова<sup>2</sup>, Игорь Георгиевич Зенкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия, daryanikitina@me.com✉

<sup>2</sup>АО БИОКАД, Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация.** Метод обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) со спектрофотометрическим/масс-спектрометрическим детектированием широко применяется для определения лекарственных соединений (ЛС) при проведении исследований фармакокинетики и для оценки биоэквивалентности ЛС. Растущее многообразие структур ЛС обуславливает сложность разработки биоаналитических методик определения содержания ЛС в биологических матрицах. Чаще всего встречающейся в практической работе матрицей является плазма крови человека, которая имеет сложный состав эндогенных веществ. Выбор и оптимизацию операций подготовки проб (или их сочетаний) до настоящего времени чаще всего проводят на основании самых общих представлений о природе определяемых соединений. Это приводит к большим затратам времени, которые удалось бы минимизировать, если связать характер операций подготовки проб с физико-химическими характеристиками аналитов.

В настоящей работе в результате систематизации известных способов подготовки образцов плазмы крови для определения ЛС рассмотрена возможность выбора таких способов на основании некоторых физико-химических свойств и биохимических характеристик целевых аналитов, прежде всего их факторов гидрофобности, степени связывания с белками плазмы и растворимости в воде. На основании сопоставления оригинальных экспериментальных и литературных данных описан подход к выбору способа подготовки проб для определения целевого аналита в плазме крови на основе свойств (фактор гидрофобности  $\log P$  и степень связывания с белками плазмы) определяемого соединения.

Показано, что депротеинизация образцов при помощи ультрацентрифужных фильтров возможна только для тех соединений, степень связывания с белками которых ориентировочно не выше 50%. Значение  $\log P$  определяет возможность применения распределительного варианта жидкостно-жидкостной экстракции в качестве способа подготовки образцов. При этом на выбор операции осаждения белков значения фактора гидрофобности не влияют, то есть данный способ подготовки проб является одинаково пригодным для липофильных и гидрофильных аналитов.

Выявленные особенности процедур подготовки проб плазмы крови для проведения хроматографического анализа позволяют оптимизировать процесс разработки и валидации биоаналитических методик, используемых при проведении клинических исследований.

**Ключевые слова:** плазма крови, лекарственные соединения, подготовка проб для анализа, обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография.

**Для цитирования:** Никитина Д.А., Кушакова А.С., Зенкевич И.Г. Особенности выбора операций подготовки проб плазмы крови для хроматографического анализа лекарственных препаратов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 694-710. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10714>



Original article

## Features of the selection of operations of preparation of blood plasma samples for the chromatographic analysis of drugs

Daria A. Nikitina<sup>1,2✉</sup>, Anna S. Kushakova<sup>2</sup>, Igor G. Zenkevich<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russian Federation, daryanikitina@me.com✉

<sup>2</sup>JSC BIOCAD, St. Petersburg, Russian Federation

**Abstract.** Reversed-phase high-performance liquid chromatography (RP HPLC) with spectrophotometric/mass spectrometric detection is widely used to determine drug products (DP) in pharmacokinetic studies and to assess the bioequivalence of drugs. The increasing diversity of DP structures complicates the development of bioanalytical methods for determining the content of DP in biological matrices. The most common matrix in practical work is human blood plasma, which has a complex composition of endogenous substances. The choice and optimization of sample preparation operations (or their combinations) is still most often carried out based on the most general ideas about the nature of the determined compounds. This leads to a large consumption of time, which could be minimized if the sample preparation operations would be related to the physicochemical characteristics of the analytes.

In this study, as a result of systematization of the known methods for preparing blood plasma samples for the determination of DP, the possibility of choosing such methods based on certain physicochemical properties and biochemical characteristics of the target analytes, primarily their hydrophobicity factors, the degree plasma protein binding of drugs, and solubility in water, is considered. Based on a comparison of the original experimental and literature data, an approach for choosing a sample preparation method for determining the target analyte in blood plasma based on properties (hydrophobicity factor  $\log P$  and degree of plasma protein binding of drugs) of the analyte was described.

It has been shown that the deproteinization of samples using ultracentrifuge filters is possible only for those compounds, the degree of protein binding of which is not higher than 50%. The  $\log P$  value determines the possibility of using the distribution variant of liquid-liquid extraction as a method of sample preparation. At the same time, hydrophobicity factor values do not affect the choice of protein precipitation operation, e.g., this method of sample preparation is suitable for both lipophilic and hydrophilic analytes.

The identified features of the procedures for preparing blood plasma samples for chromatographic analysis allow to optimize the development and validation of bioanalytical methods used in clinical trials.

**Keywords:** blood plasma, drug products, sample preparation for analysis, reverse phase high performance liquid chromatography.

**For citation:** Nikitina D.A., Kushakova A.S., Zenkevich I.G. Features of the selection of operations of preparation of blood plasma samples for the chromatographic analysis of drugs. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 694-710. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10714>

### Введение

Метод ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим/масс-спектрометрическим детектированием широко применяется для определения лекарственных соединений (ЛС) в биологических объектах при проведении фармакокинетики и для оценки биоэквивалентности ЛС. Многообразие структур ЛС обуславливает сложности разработки биоаналитических методик определения их содержания в биологических матрицах. Чаще всего встречающейся в практической работе матрицей является плазма крови человека, которой

присущ сложный состав эндогенных веществ. Белковые компоненты крови (альбумин, липопротеин, гликопротеин и глобулины) и фосфолипиды могут мешать определению целевых аналитов и увеличивать нижние пределы их количественного определения (ПКО) [1].

При клинической характеристике даже одного лекарственного препарата число анализируемых проб достигает нескольких тысяч. Поскольку подготовка проб к анализу является одним из основных источников погрешности результатов количественных определений [2], то корректный выбор процедур подготовки

образцов для анализа зачастую является залогом успешной разработки методики.

Подготовка проб плазмы крови для хроматографического определения ЛС чаще всего включает следующие операции: жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ); твердофазную экстракцию (ТФЭ) с реализацией различных механизмов сорбции (ионный обмен, полярный и неполярный); осаждение/высаливание белковых компонентов крови; ультрафильтрацию и, реже, другие [3-7]. Можно заметить, что такой вариант как твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) при решении подобных задач не используют.

Выбор и оптимизацию операций подготовки проб (или их сочетаний) до настоящего времени чаще всего проводят на основании самых общих представлений о природе определяемых соединений. Это нередко приводит к большим затратам времени, которые удалось бы минимизировать, если связать характер операций подготовки проб с физико-химическими характеристиками аналитов. В связи с этим, целью настоящей работы явилось сопоставление и систематизация широко применимых способов подготовки образцов плазмы крови для выявления возможности подбора таких способов на основании некоторых физико-химических свойств и биохимических характеристик целевых аналитов, прежде всего их факторов гидрофобности, степени связывания с белками плазмы и растворимости в воде.

### Экспериментальная часть

Подготовка проб к анализу. Растворы субстанций I–X (табл. 1) с концентрациями 1 мг/см<sup>3</sup> готовили растворением навесок анализируемых соединений в подвижной фазе (состав растворителей соответствовал начальным моментам градиентного элюирования). В качестве матрицы для приготовления модельных растворов использовали пулированную плазму крови 8-10 здоровых добровольцев, хранившуюся в замороженном виде

при температуре не выше -70°C. Подготовку образцов для ВЭЖХ анализа осуществляли по одной из следующих схем:

1) жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) проводили путем добавления к образцам экстрагента в соотношении 1:3, полученные растворы перемешивали, центрифугировали, органические экстракты упаривали в токе азота, сухие остатки перерастворяли в подвижной фазе;

2) для осаждения белков плазмы крови в качестве осадителя использовали ацетонитрил (в соотношении плазма крови - органический растворитель 1:3), полученные растворы перемешивали, центрифугировали, надосадочные слои переносили в вials для хроматографического анализа;

3) твердофазную экстракцию (ТФЭ) проводили с использованием картриджей (Oasis, Waters, США): наносили на них пробы и пропускали через картриджи различные растворители с целью элюирования примесей и целевых аналитов по отдельности;

4) для фильтрации белков плазмы использовали центрифужные ультрафильтры Amicon® Ultra 3K (Millipore, США). В пробирки с фильтрами вносили заданные объемы образцов, центрифугировали; прошедшие через мембраны количества растворов отбирали в вials для хроматографического анализа.

Условия хроматографического анализа. Для приготовления подвижных фаз использовали деионизованную воду (удельное сопротивление 18.2 мОм×м), полученную на установке Milli-Q (Millipore, США), и ацетонитрил (HPLC-gradient grade, Panreac, Испания), либо метанол (ОСЧ, Химмед, Россия) с добавками ацетата аммония, муравьиной или трифторуксусной кислот. Хроматографическое определение проводили в различных режимах элюирования с использованием сорбентов на основе силикагеля с привитыми фазами C8, C18 или Phenyl, на жидкостном хроматографе Agilent

Таблица 1. Оригинальные способы определения содержания соединений (I-X) в плазме/цельной крови человека. Международные непатентованные названия (МНН) лекарственных препаратов и их основные характеристики соответствуют Таблице 2  
 Table 1. Original methods for determining the content of compounds (I-X) in human plasma/whole blood. International non-proprietary names (INN) of drug products and their main characteristics correspond to Table 2

Препарат	Подготовка образцов	Условия хроматографического разделения	Детектирование	Диапазон определяемых концентраций, нг/см <sup>3</sup>
1	2	3	4	5
I Монометил-фумарат	Осаждение: 100 мкл ПК + 5 мкл ВС + 400 мкл CH <sub>3</sub> CN → {ПЦ} → Анализ супернатанта	XBridge Hilic, 2.1×50 мм, 3.5 мкм; ПФ: А) 100 мМ NH <sub>4</sub> Ac : CH <sub>3</sub> CN, 1:49 (об. %), pH=7.4; Б) 100 мМ NH <sub>4</sub> Ac : H <sub>2</sub> O : CH <sub>3</sub> CN, 1:14:35 (об. %), pH = 7.4; ГЭ, t <sub>R</sub> ~1.8 мин.	ВЭЖХ-МС/МС ESI(-), MRM: m/z: 129.0→85.0, СЕ 5 эВ ВС: 134→90.1, СЕ 7 эВ	50-4000
II Эрлотиниб	Осаждение: 100 мкл ПК + 5 мкл ВС + 300 мкл CH <sub>3</sub> CN > {ПЦ} → Анализ супернатанта	Acquity UPLC C18 HSS, 30 мм × 2.1 мм, 1.8 мкм; ПФ: 2 мМ NH <sub>4</sub> Ac (pH=6.0): CH <sub>3</sub> CN, 50:50 (об. %), ИЭ, t <sub>R</sub> ~1.2 мин.	ВЭЖХ-МС/МС ESI(+), MRM: m/z: 394.2→278.0, СЕ 30 эВ ВС: 400.2→284.1, СЕ 30 эВ	5-2000
III Бозентан	Осаждение: 100 мкл ПК + 10 мкл ВС + 400 мкл CH <sub>3</sub> CN → {ПЦ} → Анализ супернатанта	XBridge, C18, 50 мм×4.6 мм, 3.5 мкм; ПФ: 0.1% МК в воде: 0.1% МК CH <sub>3</sub> CN, 40:60 (об. %), ИЭ, t <sub>R</sub> =2.7 мин.	ВЭЖХ-МС/МС ESI(+), MRM: m/z: 552.0→202.0, СЕ 35 эВ ВС: 556.2→202.0, СЕ 35 эВ	5-2500
IV Пазопаниб	Осаждение: 100 мкл ПК + 200 мкл CH <sub>3</sub> CN → {ПЦ} → Анализируют супернатант	XBridge, Waters Phenyl, 50 мм × 4.6 мм, 3.5 мкм; ПФ: А) 0.02% ТФУ в смеси CH <sub>3</sub> CN : вода, 15:85 (об. %), Б) 0.02% ТФУ в CH <sub>3</sub> CN ГЭ, t <sub>R</sub> ~3.6 мин.	ВЭЖХ-УФ (305нм)	1000-60000
V Терифлуно-мид	Осаждение: 200 мкл ПК + 300 мкл CH <sub>3</sub> CN → {ПЦ} → Анализируют супернатант, смешанный с водой (1:1)	Xbridge C18 4.6×50 мм, 3.5 мкм; ПФ: А) 5 мМ NH <sub>4</sub> Ac (pH = 6.7) Б) CH <sub>3</sub> OH : CH <sub>3</sub> CN, 50:50 (об. %) ГЭ, t <sub>R</sub> ~5.5 мин.	ВЭЖХ-УФ (295 нм)	25-3000

1	2	3	4	5
VI Леналидо-мид	Осаждение: 50 мкл ПК + 5 мкл ВС + 200 мкл CH <sub>3</sub> CN → {ПЦ} → Анализируют супернатант, смешанный с водой (1:1)	XBridge Waters, Phenyl, 50 мм × 4.6 мм, 3.5 мкм; ПФ: А) 0.1% CH <sub>3</sub> COOH в воде, Б) 0.1% CH <sub>3</sub> COOH в CH <sub>3</sub> CN, 85:15 (об. %), ИЭ, t <sub>R</sub> ~ 3. .	ВЭЖХ-МС/МС ESI(+), MRM: m/z: 260.1 → 149.0, СЕ 5 эВ ВС: 265.1 → 149.0, СЕ 7 эВ	5-800
VII Абиратерон	ЖЖЭ: 200 мкл ПК + 20 мкл ВС + 600 мкл CH <sub>3</sub> CN → {ПЦ} → 700 мкл супернатанта упаривают досуха, перерастворяют в 100 мкл ПФ	XBridge, Waters, C18, 50 мм × 4.6 мм, 3.5 мкм; ПФ: А) 0.1% CH <sub>3</sub> COOH в воде Б) 0.1% CH <sub>3</sub> COOH в CH <sub>3</sub> CN ГЭ, t <sub>R</sub> ~ 6.4 мин.	ВЭЖХ-МС/МС ESI(+), MRM: m/z: 350 → 156.1, СЕ 50 эВ ВС: 357 → 157.0, СЕ 60 эВ	0.5-300
VIII Гефитиниб	ЖЖЭ: 100 мкл ПК + 5 мкл ВС + 550 мкл EtAc → {ПЦ} → 400 мкл супернатанта упаривают досуха, перерастворяют в 100 мкл ПФ	Infinity Lab Poroshell 120 EC-C18, 50 мм × 3.0 мм, 2.7 мкм; ПФ: 4 мМ NH <sub>4</sub> Ac (pH=5.7) : CH <sub>3</sub> CN, 30:70 (об. %) ИЭ, t <sub>R</sub> ~ 0.89 мин.	ВЭЖХ-МС/МС ESI(+), MRM: m/z: 447.2 → 127.8, СЕ 33 эВ ВС: 494.5 → 394.4, СЕ 33 эВ	1-300
IX Эверолимус	ЖЖЭ: 200 мкл цельной крови + 10 мкл ВС + 1 мл смеси этилацетат:гексан (1:1) → {ПЦ} → 400 мкл супернатанта упаривают досуха, растворяют в 100 мкл ПФ	XTerra, Waters C8, 3.0 мм × 50 мм, 3.5 мкм; ПФ: А) 10 мМ NH <sub>4</sub> Ac + 0.1% CH <sub>3</sub> COOH в воде, Б) 10 мМ NH <sub>4</sub> Ac + 0.1% CH <sub>3</sub> COOH в CH <sub>3</sub> OH, А : Б = 20:80 (об. %) ИЭ, t <sub>R</sub> ~ 1.90 мин.	ВЭЖХ-МС/МС ESI(-), MRM: m/z: 980.6 → 389.2, СЕ 70 эВ ВС: 986.6 → 395.2, СЕ 70 эВ	0.5– 100
X Энтекавир	Фильтрация: 500 мкл ПК + 20 мкл ВС, центрифугируют в центрифужных пробирках, анализируют фильтрат	Zorbax Eclipse Plus C18 50 × 2.1 мм, 1.8 мкм; ПФ: А) 0.1% МК в воде Б) 0.1% МК в CH <sub>3</sub> CN ГЭ, t <sub>R</sub> ~ 0.75 мин.	ВЭЖХ-МС/МС ESI(+), MRM: m/z: 278 → 152.0, СЕ 16 эВ ВС: 282 → 156.0, СЕ 16 эВ	0.2-10

ПФ – подвижная фаза, СЕ – энергия соударений, ВС – внутренний стандарт, t<sub>R</sub> – время удерживания, ТФУ – трифторуксусная кислота, МК – муравьиная кислота, ПК – плазма крови, {ПЦ} – перемешивают, центрифугируют, ИЭ – изократическое элюирование, ГЭ – градиентное элюирование.



1260 Infinity с диодно-матричным или масс-спектрометрическим детектированием (Agilent Triple Quad 6420, США). Детали способов подготовки образцов, условия хроматографического разделения и способы детектирования для каждого из соединений I–X указаны в табл. 1.

Обработка результатов. Хроматограммы получали, обрабатывали и хранили в программах MassHunter и ChemStation (версия A.10); для статистической обработки данных и построения графиков использовали ПО Excel (версия 4.1).

### Обсуждение результатов

Общая характеристика объектов анализа. Для выявления возможной связи физико-химических свойств ЛС с операциями подготовки проб плазмы крови был проведен критический анализ 60 публикаций, в которых охарактеризованы детали подготовки проб 51 соединения (табл. 2). Данные табл. 2 дополнены сведениями для 10 соединений (I–X), методики анализа которых были разработаны в лабораториях АО «БИОКАД» (Санкт-Петербург). Для всех ЛС в табл. 2 использованы международные непатентованные наименования (МНН).

Основным параметром для отбора публикаций и систематизации данных являлись значения факторов гидрофобности лекарственных веществ. Представленные в таблице 2. соединения отражают широкий диапазон значений  $\log P$  (от -11.0 до 7.4). Результаты предварительного рассмотрения данных (для менее представительной выборки) приведены в публикации [8]. Использованный ранее набор данных был расширен и дополнен сведениями, прежде всего, о более гидрофильных соединениях. В результате, в табл. 2 сопоставлены важнейшие условия подготовки проб 61 соединения, для каждого из которых указаны молекулярная масса, расчетное значение  $\log P$  (ChemAxon) и степень связывания с белками плазмы (PB,%). Для каждого варианта подготовки проб приведена

ссылка на оригинальную публикацию (если способы подготовки проб отличаются, для некоторых соединений указаны две ссылки); отсутствие ссылки означает характеристику данного лекарственного препарата в АО «БИОКАД». Представленные в табл. 2 соединения различаются по способам применения: 75% рассмотренных препаратов вводят перорально, 16% – внутривенно, азациитидин – подкожно, а колистин – аурикулярно.

Препараты, перечисленные в табл. 2, обладают разной химической природой и относятся к различным фармакологическим группам. Например, *цис*-платин – неорганическое комплексное соединение, а капреомицин – полипептидный антибиотик, относящийся к классу аминокликозидов с аномально низким значением фактора гидрофобности (экспериментальное -9.61, расчетное -11.0), что может объясняться наличием в данном соединении большого числа способных к протонированию свободных аминогрупп. Для нескольких препаратов активным веществом является соль (гидрохлорид эрлотиниба) или гидрат (бозентана моногидрат и леналидомида гемигидрат).

В приведенной выше табл. 1 кратко сопоставлены методики определения 10 соединений (I–X), которые были подготовлены в соответствии с требованиями Совета Евразийской экономической комиссии к валидации биоаналитических методик испытаний и анализу биологических образцов. Для 8 из 10 указанных ЛС рекомендовано масс-спектрометрическое детектирование, что можно объяснить, во-первых, требованиями к минимизации пределов количественного определения, связанными с низкими значениями уровней терапевтических концентраций этих препаратов в организме человека. Во-вторых, спектрофотометрическое детектирование в ультрафиолетовой области может сопровождаться фоновым влиянием матрицы, минимизировать которое удастся смещением из ближневолнового



Таблица 2. Основные характеристики операций подготовки проб некоторых лекарственных препаратов. Соединения расположены по убыванию расчетных значений  $\log P$  (ChemAxon)  
 Table 2. Main characteristics of sample preparation operations for some drug products. Compounds are arranged in descending order of calculated  $\log P$  values (ChemAxon)

МНН	Мол. масса, Да	$\log P$ (ChemAxon)	РВ, %	Вариант подготовки проб, ссылка
1	2	3	4	5
Эверолимус (IX)	958	7.4	~74%	ЖЖЭ*
Элтромбопаг	443	6.03	~99%	Осаждение; [9]
Аторвастатин	559	5.39	~98%	ЖЖЭ; [10]
Бозентан (III)	552	4.94	~98%	Осаждение*
Дапоксетин	305	4.67	~99%	ЖЖЭ; [11]
Винорелбин	779	4.65	~90%	ЖЖЭ; [12]
Симепревир	750	4.56	~99%	ЖЖЭ; [13]
Лоратадин	383	4.55	99%	ЖЖЭ; [14]
Пиронаридин	518	4.22	~92%	ЖЖЭ; [15]
Натеглинид	317	4.03	~98%	Микро-ЖЖЭ; [16]
Абиратерона ацетат (VII)	392	3.97	~99%	ЖЖЭ*
Хлорохин	320	3.93	~74%	Осаждение; [15]
Гефитиниб (VIII)	447	3.75	~90%	ЖЖЭ*
Кризотиниб	450	3.57	~91%	Осаждение; [17]
Пазопаниб(IV)	438	3.55	~99%	Осаждение*
Микофеноловая кислота	320	3.53	~98%	ЖЖЭ; [18]
Канаглифлозин	444	3.52	~99%	ЖЖЭ; [19]
Артемизинин	298	3.48	~95%	Осаждение; [15]
Оланзапин	312	3.39	~93%	ЖЖЭ; [20]
Асунапревир	748	3.37	~99%	ЖЖЭ; [21]
Бупропион	276	3.27	~85%	ЖЖЭ; [22]
Эрлотиниб	393	3.2	~95%	Осаждение*
Стирипентол	234	3.12	~99%	ЖЖЭ; [23]
				Осаждение; [24]
Диазепам	285	3.08	~98%	ЖЖЭ; [25]
Сунитиниб	398.5	2.93	~95%	ЖЖЭ; [26]
Доцетаксел	808	2.92	~97%	ЖЖЭ; [27]
Флувоксамин	318	2.8	~80%	ЖЖЭ; [28]
Гилтеритиниб	553	2.79	~94%	ТФЭ; [29]
Ретигабин	303	2.7	~80%	ЖЖЭ; [30]
Эсликарбазепина ацетат	296	2.17	~40%	ТФЭ; [51]
Терифлуномид (V)	270	2.14	~99%	Осаждение*
Дапаглифлозин	409	2.11	~91%	ЖЖЭ; [19]
Оксакарбазепин	252	1.82	~40%	ЖЖЭ; [33,34]
Эмпаглифлозин	451	1.66	~86%	ЖЖЭ; [19]
Долутегравир	419	1.1	~99%	Осаждение + ТФЭ; [33]
Доксорубин	544	0.92	~74%	Осаждение; [34]
Монометилфумарат (I)	130	0.34	~40%	Осаждение*
Зонисамид	212	0.11	~40%	ЖЖЭ; [35, 36]
Цисплатин	300	-	~95%	Дериватизация + ЖЖЭ; [37]
Меркаптопурин	152	-0.12	~19%	Осаждение; [38]
Сультам	290	-0.27	~60%	Осаждение; [39]
Диданозин	236	-0.35	~5%	ТФЭ; [40]



1	2	3	4	5
Метронидазол	171	-0.46	~20%	Осаждение; [41]
Изониазид	137	-0.69	~10%	Осаждение; [42]
Леналидомид (VI)	259	-0.71	~30%	Осаждение*
Энтекавир (X)	277	-1.4	~13%	Ультрафильтрация*
Флударабин	285	-1.5	19-29%	Осаждение; [52] Осаждение; [53]
Дроксидопа	213	-2.7	N/A**	Осаждение; [54]
Цитарабин	243	-2.8	~13%	Катионообменная ТФЭ; [43]
Азациитидин	244	-3.1	N/A**	Ионообменная ТФЭ; [44] Осаждение; [45]
Миглитол	207	-3.2	<4.0%	Осаждение; [55] Ионообменная ТФЭ; [56]
Карбоцистеин	179	-3.3	N/A**	Осаждение; [57]
Авибактам	265	-3.6	5.7- 8.2%	Ионообменная ТФЭ; [58]
Имипенем	299	-3.9	20%	Ультрафильтрация; [59]
Тигециклин	585.6	-3.9	~89%	Осаждение; [46]
Цефтазидим	547	-4.1	~10%	Ультрафильтрация; [47]
Меропенем	384	-4.4	~2%	Осаждение; [48,49] ТФЭ; [50]
Окситетрациклин	460	-4.5	N/A**	Осаждение; [60] ТФЭ; [61]
Колистин	1155	-8.1	N/A**	Осаждение; [62]
Паромомицин	615	-8.3	N/A**	Осаждение; [63]
Капреомицин	1321	-11	N/A**	Ион-парная ТФЭ; [64]

\*Ссылки не указаны для препаратов, охарактеризованных в АО «БИОКАД»;

\*\*Данные о степени связывания с белками плазмы крови неизвестны.

диапазона в более длинноволновую область спектра, что не всегда возможно из-за значительного снижения интенсивностей сигналов целевых аналитов. Для терифлуномида и пазопаниба максимумы их поглощения приходятся на длинноволновую область спектра (295 и 305 нм, соответственно). В сочетании с отсутствием требований к низким ПКО это позволило разработать методики их определения в плазме крови с использованием ОФ ВЭЖХ-УФ.

Особенности подготовки проб плазмы крови. Анализ 70 методик определения содержания ЛС в плазме крови человека показывает, что чаще всего применяемой операцией подготовки проб является осаждение белков (43%). Только в 14% рас-

считываемых публикаций описано применение ТФЭ для подготовки проб. При этом используют картриджи как с фазой С18, так и с ионообменными наполнителями; ЖЖЭ применяют в 39% определений, что в три раза больше, чем ТФЭ. Это связано с тем, что жидкостная экстракция в сравнении с ТФЭ проще и дешевле. Однако, ЖЖЭ неприменима для гидрофильных ЛС и их метаболитов, если только она не включает предварительную стадию дериватизации определяемых соединений.

Применение ультрафильтрации в качестве способа подготовки проб указано лишь в 4% рассмотренных публикаций. В связи с этим, целесообразно прокомментировать такую характеристику, как сте-

пень связывания лекарственного соединения с белками плазмы крови. Значение этой характеристики устанавливают на ранних стадиях разработки ЛС, в основном, с помощью метода равновесного диализа. Степень связывания с белками выражают как массовую долю связанной фракции ЛС (в процентах). Например, энтакавир связывается с белками плазмы примерно на 13%, что является довольно низким значением, в то время как ацетат абиратерона – более чем на 99%. Для преобладающего большинства синтетических ЛС степень связывания с белками плазмы весьма велика. Депротенинизация образца при помощи ультрацентрифужных фильтров относится к наиболее простым и быстрым способам отделения мешающих компонентов, однако, в отличие от экстракции, не предусматривает диссоциацию белково-препаратных комплексов. Следовательно, механическое удаление белков посредством пропускания образца через полупроницаемую мембрану (с размерами пор около 3 кДа) целесообразно только для тех соединений, степень связывания которых, ориентировочно, не выше 50%, так как в противном случае степени извлечения целевых анализов окажутся неудовлетворительными.

Проверка возможной корреляции степени связывания ЛС с белками плазмы с применением такой операции подготовки проб как осаждение белков показывает, что она незначима. По данным табл. 2 среднее значение степени связывания тех ЛС, для которых подготовка проб включает стадию осаждения белков плазмы, составляет  $60 \pm 37\%$ , а при отсутствии этой операции –  $76 \pm 33\%$ . Таким образом, речь идет лишь о слабо выраженной тенденции, которую в дальнейшем можно не принимать во внимание.

Следующим важным параметром, характеризующим свойства определяемого соединения, является фактор гидрофоб-

ности (логарифм коэффициента распределения соединения в гетерофазной системе октанол-вода,  $\log P$ ), который характеризует гидрофобность/липофильность молекулы. Однако экспериментальные значения  $\log P$  известны не для всех характеризующих соединений. Их часто заменяют расчетными оценками, полученными, например, с помощью онлайн-платформы ChemAxon (<https://chemicalize.com>). Проверка корректности такого подхода, иллюстрируемая соответствующим графиком, описана в работе [8].

Типичные значения факторов гидрофобности ЛС находятся в диапазоне от -3 (полярные) до 7 (неполярные соединения). Чем больше  $\log P$  (5.12 для ацетата абиратерона), тем более эффективна его экстракция органическими растворителями (этилацетат, диэтиловый эфир, метил-*трет*-бутиловый эфир и др.) на стадии ЖЖЭ. Соединения с низкими значениями  $\log P$  (например, 0.34 для монометилфумарата и -0.8 для энтакавира) преимущественно остаются в водном слое.

Важным физико-химическим свойством ЛС является их растворимость в воде. Параметр  $\log P$  в некоторой степени уже отражает соотношение растворимостей компонента в 1-октанолу и воде. Однако эта связь не так однозначна, так как для определения  $\log P$  не требуется насыщения растворов, в то время как растворимость в воде  $S$  (моль/л) характеризует насыщенные водные растворы. В работе [10] авторы провели корреляционный анализ дескрипторов  $\log P$  и  $\log S$  для 839 соединений, что позволило установить существование отрицательной корреляции между ними, правда, с невысоким коэффициентом корреляции  $R = -0.78$ . Это значение сопоставимо с результатами проверки статистической взаимосвязи факторов гидрофобности и растворимости в нашей работе. Проверка эквивалентности значений факторов гидрофобности и растворимости, иллюстрируемая рис. 1, показывает, что их корреляцию

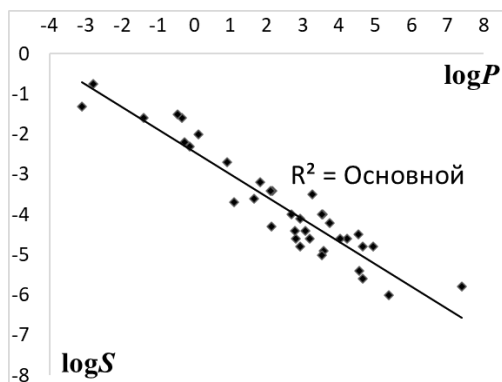


Рис. 1. Корреляция вычисленных значений  $\log P$  (ПО ChemAxon) и вычисленных значений факторов растворимости  $\log S$  (ПО ALOGPS) ЛС в воде.

Параметры линейной регрессии

$$\log S(\text{ALOGPS}) = a \log P(\text{ChemAxon}) + b:$$

$$a = -0.56 \pm 0.07, b = -2.44 \pm 0.22, R = 0.94, S_0 = 0.46.$$

Fig. 1. Correlation of calculated  $\log P$  values (ChemAxon software) and calculated solubility factor  $\log S$  values (SW ALOGPS) of DP in water.

описывает уравнение линейной регрессии:

$$\log S(\text{ALOGPS}) = a \log P(\text{ChemAxon}) + b, (1)$$

где  $a = -0.56 \pm 0.07$ ,  $b = -2.44 \pm 0.22$ ,  $S_0 = 0.46$ ,  $R = 0.94$ . Значения  $\log S$ , полученные с использованием ПО ALOGPS, представлены на сайте <https://go.drugbank.com/>.

Следовательно, значения  $\log P$  и  $\log S$  в некотором приближении можно полагать эквивалентными при выборе операции по подготовке проб, однако мы отдаем предпочтение более доступным и более воспроизводимым факторам гидрофобности.

Обработка информации по способам подготовки образцов плазмы крови. Для последующей интерпретации данных и выявления общих закономерностей связи фактора гидрофобности с различными операциями подготовки проб по аналогии с работой [8] мы присвоили им некоторые условные коды (ранги), что делает обработку данных аналогичной ранговой

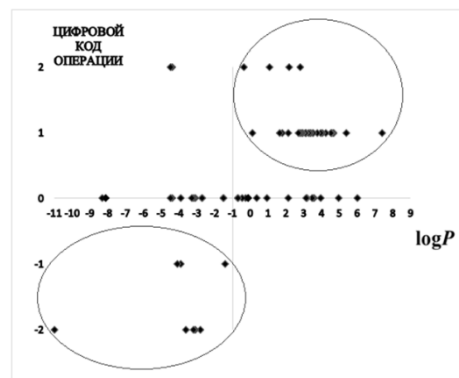


Рис. 2. Корреляция цифровых кодов основных операций подготовки проб (ординаты) при определении содержания ЛС в плазме крови со значениями  $\log P$  (абсциссы). Горизонтальная линия соответствует операции осаждения белков (код=0). Относительно вертикальной оси, соответствующей значениям  $\log P = -1$ , можно выделить два кластера: эллипс в I-м квадранте объединяет точки для гидрофобных соединений, для которых применимы только ТФЭ и ЖЖЭ; эллипс в III-м квадранте объединяет точки для гидрофильных соединений, для которых применимы только операции ультрафильтрации и ионного обмена.

Fig. 2. Correlation of digital codes of the main operations of sample preparation (ordinates) in determining the DP content in blood plasma with  $\log P$  values (abscissa).

корреляции Спирмена. Операция осаждения белков по своей сути никак не связана со значениями  $\log P$ , и поэтому ей целесообразно присвоить код равный нулю. Тогда остальные переменные получают коды: +2 (ТФЭ), +1 (ЖЖЭ), -1 (ультрафильтрация), -2 (ионный обмен), а результаты выявления связи значений  $\log P$  и выбранных цифровых кодов в графическом виде представлены на рис. 2.

Из рисунка следует, во-первых, что точки, характеризующие операцию осаждения белков, более или менее равномерно распределены по всему диапазону значений  $\log P$  от -8 до +6. Это согласуется с предположением, что применение этой операции подготовки проб не зависит от гидрофобно-гидрофильных свойств аналитов. Во-вторых, так же, как и в работе [8] подтверждено, что два варианта экстракции (ЖЖЭ и ТФЭ) действительно являются наиболее популярными способами подготовки проб, что

обусловлено преимущественно гидрофобным характером характеризуемых ЛС. Соответствующие им семейства точек выделены эллипсом на рис. 2. Доля совместного использования этих способов для нашей выборки составляет 53% от общего числа против 43% процедур подготовки проб с использованием только осаждения белков. Кроме того, закономерно не наблюдается примеров применения операции ионного обмена при значениях  $\log P > -1$  (разграничительная вертикальная линия на рисунке соответствует именно этому значению).

Точки, соответствующие применению такой операции как ультрафильтрация локализованы только в III-м квадранте графика на рис. 2 (второй эллипс), что соответствует отрицательным значениям фактора гидрофобности ( $\log P < -1$ ). Как было отмечено ранее, подобный способ подготовки проб применим только для соединений с  $PB < 50\%$ . Такая взаимосвязь переменных позволяет предположить, что существует связь между гидрофобностью ЛС и степенью их связывания с белками плазмы. На основании данных Табл. 2, получаем следующее уравнение линейной регрессии:

$$PB = a \log P(\text{ChemAxon}) + b, \quad (2)$$

где  $a=12.0 \pm 1.7$ ,  $b=47 \pm 6$ ,  $R=0.90$ ,  $S_0=16$ . Такой препарат как эверолимус не учитывали, так как его свободная фракция в плазме крови не превышает 15% (на 85% связан с эритроцитами) и, следовательно, определение степени связывания с белками плазмы в этом случае неинформативно.

Значение коэффициента корреляции 0.90 означает, что если данные о  $PB$  определяемых соединений неизвестны (7 из 61 соединений в табл. 2), то заключение о применимости ультрафильтрации в качестве способа подготовки проб можно сделать на основании имеющихся значений факторов гидрофобности. При этом значения  $\log P$  не влияют на выбор операции осаждения белков; данный способ в равной степени применим для липофильных

и гидрофильных аналитов. Это обусловлено тем, что после отделения надосадочного слоя возможно его прямое дозирование в ВЭЖХ-систему (ацетонитрил и метанол хорошо смешиваются с гидрофильными средами биологических образцов, а также совместимы с элюентами, используемыми в ВЭЖХ). Кроме того, в случае одновременного определения нескольких соединений (ЛС и их метаболитов), данный способ подготовки проб может оказаться единственно возможным в связи с большими различиями в физико-химических свойствах определяемых соединений. Однако при этом часто не удается полностью избавиться от эндогенных компонентов матрицы, что делает проявление матричных эффектов при ВЭЖХ-МС анализе весьма вероятным. В случае необходимости получения более чистых образцов для анализа, снижения пределов обнаружения или повышения степени извлечения и селективности определения предпочтительно использовать распределительный вариант жидкостно-жидкостной экстракции, включающий стадию концентрирования.

### Заключение

В результате систематизации литературных данных и обобщения собственного экспериментального опыта по разработке, апробации и валидации биоаналитических методик сформулированы особенности процедур подготовки плазмы крови для ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС анализа лекарственных соединений.

Подтверждено, что выбор такого способа подготовки проб, как осаждение белков, не связан с гидрофобностью ЛС. Наиболее универсальным способом подготовки образцов плазмы крови является осаждение белков органическими растворителями. Наиболее предпочтительным из них оказывается ацетонитрил (его использование позволяет добиться более низких уровней фоновых сигналов, чем при использовании метанола [8]). Ограничением данного способа является



необходимость достижения более низких пределов определений, когда используют ЖЖЭ (для соединений со значениями  $\log P > -1$ ) или ТФЭ. Если же целевые аналиты обладают низкой степенью связывания с белками плазмы, то подходящим способом подготовки проб становится способ ультрафильтрации.

Выявленные особенности процедур подготовки образцов плазмы крови для проведения хроматографического анализа позволяют оптимизировать разработку и валидацию биоаналитических

методик, используемых при проведении клинических исследований и исследований биоэквивалентности лекарственных препаратов.

### 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. Wang W., Liu J., Han Y., Huang W., Wang Q. The Most Convenient and General Approach for Plasma Sample Clean-up: Multifunction Adsorption and Supported Liquid Extraction. *Bioanalysis*. 2012; 4(3); 223-225. <https://doi.org/10.4155/bio.11.332>
2. Kataoka H., Saito K. Recent Advances in SPME Techniques in Biomedical Analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2011; 54(5); 926-950. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.12.010>
3. Raju K. Sample Extraction Techniques Used in Bioanalysis: A Review. *J. Global Trends Pharm Sci.* 2020; 11(4): 8552-8557.
4. Vaghela A., Patel A., Vyas A., Pate N. Sample Preparation in Bioanalysis: A Review. *Int. J. Sci. Tech. Research.* 2016; 5(5): 6-10.
5. Clark K.D., Zhang C., Anderson J.L. Sample Preparation for Bioanalytical and Pharmaceutical Analysis. *Anal. Chem.* 2016; 88; 11262-11270. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02935>
6. Chang M.S., Ji Q., Zhang J., El-Shourbagy T.A. Historical Review of Sample Preparation for Chromatographic Bioanalysis: Pros and Cons. *Drug Dev. Res.* 2007; 68(3); 107-133. <https://doi.org/10.1002/ddr.20173>
7. Kosman V.M., Karlina M.V., Pozharickaya O.N. Vliyanie uslovij probopodgotovki i rezhima hromatografirovaniya na uroven' fonovogo

signala pri VEZHKH-UF-analize plazmy krovi. *Vedomosti NCESMP.* 2020; 10(2): 121-128. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2020-10-2-121-128>. (In Russ.)

8. Zenkevich I.G., Nikitina D.A., Kushakova A.S. Processing and Interpretation of Analytical Data with a High Degree of Uncertainty. *J. Anal. Chem. (Rus.)*. 2022; 77(11): 1016-1031. <https://doi.org/10.1134/S1061934822090143>

9. Yanagimachi N., Obara N., Sakata-Yanagimoto M., Chiba S., Doki K., Homma M. A Simple HPLC Assay for Determining Eltrombopag Concentration in Human Serum. *Biomed. Chromatogr.* 2021; 35(5): e5049. <https://doi.org/10.1002/bmc.5049>.

10. Bahrami G., Mohammadi B., Mirzaeei S., Kiani A. Determination of Atorvastatin in Human Serum by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography with UV Detection. *J. Chromatogr. B.* 2005; 826(1-2): 41-45. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.08.008>

11. Said R., Arafat B., Arafat T. High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometric Bioanalytical Method for the Determination of Dapoxetine in Human Plasma: Application for Bioequivalence Study. *J. Chromatogr. B.* 2020; 1149: 122154. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122154>

12. Qian J., Wang Y., Chang J., Zhang J., Wang J., Hu X. Rapid and Sensitive Determination of Vinorelbine in Human Plasma by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry and its Pharmacokinetic



- Application. *J. Chromatogr. B.* 2011; 879(9-10): 662-668.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.01.039>
13. Vanwelkenhuysen I., de Vries R., Timmerman P., Verhaeghe T. Determination of Simeprevir: A Novel, Hepatitis C Protease Inhibitor in Human Plasma by High-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. B.* 2014; 958: 43-47.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.02.028>
14. Patel B. N., Sharma N., Sanyal M., Shrivastav P. S. LC-MS-ESI for the Determination of Loratadine and Descarboethoxyloratadine in Human Plasma. *J. Chromatogr. Sci.* 2010; 48(1): 35-44. <https://doi.org/10.1093/chromsci/48.1.35>
15. Casas M., Hansen M., Krogh K., Styriahave B., Björklund E. Analytical Sample Preparation Strategies for the Determination of Antimalarial Drugs in Human Whole Blood, Plasma and Urine. *J. Chromatogr. B.* 2014; 962: 109-131. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.02.048>
16. Hammad M., Kamal A., Kannouma R., Mansour F. Vortex-Assisted Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Coupled with Deproteinization for Determination of Nateglidine in Human Plasma Using HPLC/UV. *J. Chromatogr. Sci.* 2021; 59(3): 297-304.  
<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmaa096>
17. Qiu F., Gu Y., Wang T., Gao Y., Li X., Gao X. Cheng S. Quantification and Pharmacokinetics of Crizotinib in Rats by liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Biomed. Chromatogr.* 2016; 30: 962-968.  
<https://doi.org/doi.org/10.1002/bmc.3636>
18. Bahrami G., Mohammadi B. An Isocratic High Performance Liquid Chromatographic Method for Quantification of Mycophenolic Acid and its Glucuronide Metabolite in Human Serum Using Liquid–liquid Extraction: Application to Human Pharmacokinetic Studies. *Clinica Chimica Acta.* 2006; 370(1-2): 185-190.  
<https://doi.org/10.1016/j.cca.2006.02.017>
19. Mabrouk M., Soliman S., El-Agizy H., Mansour F. Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for Determination of three Gliflozins in Human Plasma by HPLC/DAD. *J. Chromatogr. B.* 2020; 1136: 121932. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.121932>
20. Aravagiri M., Ames D., Wirshing W.C., Marder S.R. Plasma Level Monitoring of Olanzapine in Patients with Schizophrenia: Determination by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection. *Ther. Drug Monit.* 1997; 19(3): 307-313. <https://doi.org/10.1097/00007691-199706000-00011>
21. Yuan L., Jiang H., Ouyang Z., Xia Y., Zeng J., Peng Q., Lange R., Deng Y., Arnold M., Aubry A. A Rugged and Accurate Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Method for the Determination of Asunaprevir, an NS3 Protease Inhibitor, in Plasma. *J. Chromatogr. B.* 2013; 921-922: 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.01.029>
22. Lobo K, Gross A, Ray J, McLachlan A. HPLC Assay for Bupropion and its Major Metabolites in Human Plasma. *J. Chromatogr. B.* 2005; 823(20): 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.06.009>
23. Takahashi R., Imai K., Yamamoto Y. Determination of Stiripentol in Plasma by High-performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Jpn. J. Pharm. Health Care Sci.* 2015; 41: 643-650. <https://doi.org/10.5649/jjphcs.41.643>
24. Peigné S., Chhun S., Tod M., Rey E., Rodrigues C., Chiron C., Pons G., Jullien V. Population Pharmacokinetics of Stiripentol in Paediatric Patients with Dravet Syndrome Treated with Stiripentol, Valproate and Clobazam Combination Therapy. *Clin. Pharmacokinet.* 2018; 57(6): 739-748. <https://doi.org/10.1007/s40262-017-0592-7>
25. Rouini M., Ardakani Y., Moghaddam K., Solatani F. An Improved HPLC Method for Rapid Quantitation of Diazepam and its Major Metabolites in



- Human Plasma. *Talanta*. 2008; 75(3): 671-676.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.060>
26. Minkin P., Zhao M., Chen Z., Ouwerkerk J., Gelderblom H., Baker S.D. Quantification of Sunitinib in Human Plasma by High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. B*. 2008; 874(1-2): 84-88.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.09.007>
27. Wang L, Goh B, Grigg M, Lee S, Khoo Y, Lee H. A Rapid and Sensitive Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry Method for Determination of Docetaxel in Human Plasma. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003; 17(14): 1548-1552. <https://doi.org/10.1002/rcm.1091>
28. Bahrami G., Mohammadi B. Rapid and Sensitive Bioanalytical Method for Measurement of Fluvoxamine in Human Serum Using 4-chloro-7-nitrobenzofurazan as Pre-Column Derivatization Agent: Application to a Human Pharmacokinetic Study. *J. Chromatogr. B*. 2007; 857(2): 322-326.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.07.044>
29. Yasu T., Sugi T., Momo K., Hagihara M., Yasui H. Determination of the Concentration of Gilteritinib in Human Plasma Using HPLC. *Biomed. Chromatogr.* 2021; 35(4): e5028.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.5028>
30. Perez H., Boram S., Evans C. Development and Validation of a Quantitative Method for Determination of Retigabine and its N-acetyl Metabolite; Overcoming Challenges Associated with Circulating Labile N-glucuronide Metabolites. *Anal. Methods*. 2015; 7(2): 723-735. <https://doi.org/10.1039/C4AY02599G>
31. Mohamed F., Ali M., Marwa F.B., Rageh A., Mostafa A. A Highly Sensitive HPTLC Method for Estimation of Oxcarbazepine in two Binary Mixtures with two Metabolically Related Antiepileptic Drugs: Application to Pharmaceutical and Biological Samples. *Microchem. J.* 2019; 146: 414-422.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.031>
32. Wang L., Wang J., Zhang J., Jiang Q., Zhao L., Zhang T. Simultaneous Determination of Topiramate, Carbamazepine, Oxcarbazepine and its Major Metabolite in Human Plasma by SFC-ESI-MS/MS with Polarity Switching: Application to Therapeutic Drug Monitoring. *Arab. J. Chem.* 2019; 12(8): 4775-4783.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.09.016>
33. Charbe N., Baldelli S., Cozzi V., Castoldi S., Cattaneo D., Clementi E. Development of an HPLC-UV Assay Method for the Simultaneous Quantification of Nine Antiretroviral Agents in the Plasma of HIV-infected Patients. *J. Pharm. Analysis*. 2016; 6(6): 396-403.  
<https://doi.org/10.1016/J.JPHA.2016.05.008>
34. Dharmalingam S.R., Ramamurthy S., Chidambaram K., Nadaraju S.A Simple HPLC Bioanalytical Method for the Determination of Doxorubicin Hydrochloride in Rat Plasma: Application to Pharmacokinetic Studies. *Tropical J. Pharm. Res.* 2014; 13(3): 409-415.  
<https://doi.org/10.4314/tjpr.v13i3.15>
35. Lourenço D., Sarraguça M., Alves G., Coutinho P., Araujo A., Rodrigues M. A Novel HPLC Method for the Determination of Zonisamide in Human Plasma Using Microextraction by Packed Sorbent Optimised by Experimental Design. *Anal. Methods*. 2017; 9(40): 5910-5919.  
<https://doi.org/10.1039/C7AY01912B>
36. Majnooni M.B., Mohammadi B., Jalili R., Bahrami G.H. Rapid and Sensitive High Performance Liquid Chromatographic Determination of Zonisamide in Human Serum Application to a Pharmacokinetic Study. *Indian J. Pharm. Sci.* 2012; 74(4): 360-364. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.107073>
37. Kaushik K., Sripuram V., Bedada S., Reddy N., Priyadarshini G., Devarakonda K. A Simple and Sensitive Validated HPLC Method for Quantitative Determination of Cisplatin in Human Plasma. *Clin. Res. &*





- Reg. Affairs.* 2010; 27(1): 1-6.  
<https://doi.org/10.3109/10601330903490462>
38. Naik K., Nandibewoor S. RP-HPLC Method for the Estimation of 6-Mercaptopurine in Spiked Human Plasma and Pharmaceutical Formulations. *J. Anal. Chem.* 2013; 68(12): 1212-1215.  
<https://doi.org/10.7868/S0044450213120049>
39. Madej K., Paprotny Ł., Wianowska D., Kasprzyk J., Herman M., Piekoszewski W. A Fully Validated HPLC–UV Method for Determination of Sulthiame in Human Serum/Plasma Samples. *Biomed. Chromatogr.* 2021; 35(3): e5002.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.5002>
40. Hemasree S., Sumadhuri B., Murthy T. Quantization of Didanosine in Human Plasma Using High-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *J. Adv. Pharm. Edu. & Res.* 2013; 3(3): 187-195.
41. Galmier M., Frasey A., Bastide M., Beyssac E., Petit J., Aiache J., Lartigue-Mattei C. Simple and Sensitive Method for Determination of Metronidazole in Human Serum by High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. B.* 1998; 720(1-2): 239-243.  
[https://doi.org/10.1016/s0378-4347\(98\)00443-5](https://doi.org/10.1016/s0378-4347(98)00443-5)
42. DashtBozorg B., Goodarzi A., Fahimi F., Tabarsi P., Shahsavari N., Kobarfard F., Dastan F. Simultaneous Determination of Isoniazid, Pyrazinamide and Rifampin in Human Plasma by High-performance Liquid Chromatography and UV Detection. *Iran J. Pharm. Res.* 2019; 18(4): 1735-1741.  
<https://doi.org/10.22037/ijpr.2019.1100849>
43. Hilhorst M., Hendriks G., van Hout M., Sillén H., van de Merbel N. HPLC-MS/MS Method for the Determination of Cytarabine in Human Plasma. *Bioanalysis.* 2011; 3(1): 1603-1611.  
<https://doi.org/10.4155/bio.11.140>
44. Anders N., Wanjiku T., He P., Azad N., Rudek M. A Robust and Rapid Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometric Method for the Quantitative analysis of 5-Azacytidine. *Biomed. Chromatogr.* 2016; 30(3): 494-496.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.3562>
45. Assessment Report for Vidaza (International Nonproprietary Name: Azacytidine). *European Medicines Agency.* 2008; 593162: 1-55.
46. D’Avolio A., Peila E., Simiele M., Pensi D., Baietto L., Cusato J., Cinnirella G., De Rosa F., Di Perri G. Ultra Performance Liquid Chromatography PDA Method for Determination of Tigecycline in Human Plasma. *Therap. Drug Monit.* 2013; 35(6): 853-858.  
<https://doi.org/10.1097/FTD.0b013e31829403b1>
47. Bergman J., Harvill L., Hawkins S., Sladky K., Cox S. Determination of Ceftazidime in Plasma by RP-HPLC and Ultraviolet Detection. *Biomed. Chromatogr.* 2021; 35(7): e5104.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.5104>
48. Dincel D., Sagirli O., Topcu G. A High-Performance Liquid Chromatographic Method for the Determination of Meropenem in Serum. *J. Chromatogr. Sci.* 2020; 58(2): 144-150.  
<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz087>
49. Paal M., Zoller M., Schuster C., Vogeser M., Schütze G. Simultaneous Quantification of Cefepime, Meropenem, Ciprofloxacin, Moxifloxacin, Linezolid and Piperacillin in Human Serum Using an Isotope-Dilution HPLC–MS/MS Method. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018; 152: 102-110.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.01.031>
50. Roth T., Fiedler S., Mihai S., Parsch H. Determination of Meropenem Levels in Human Serum by High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection. *Biomed Chromatogr.* 2017; 31(5): e3880.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.3880>
51. Alves G., Figueiredo I., Castelo Branco M., Loureiro A., Fortuna A., Falcão A., Caramona M. Enantioselective HPLC–UV Method for Determination of EslicarbazepineAcetate (BIA 2-093) and its Metabolites in Human Plasma. *Biomed.*



- Chromatogr.* 2007; 21(11): 1127-1134.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.858>
52. Huang L., Lizaka P., Dvorak C., Aweekaa F., Long-Boylea J. Simultaneous Determination of Fludarabine and Clofarabine in Human Plasma by LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B.* 2007; 960(1): 194-199.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.045>
53. Silvertand L. H. H., Vazvaei F., Weigl P., Rosing H., Hillebrand M. J. X., van Maanen M. J., Beijnen J. H. Simultaneous Quantification of Fludarabine and Cyclophosphamide in Human Plasma by High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005; 19(24): 3673-3680.  
<https://doi.org/10.1002/rcm.2242>
54. Wang H., Yang G., Zhou J., Pei J., Zhang Q., Song X., Sun Z. Development and Validation of a UPLC-MS/MS Method for Quantitation of Droxidopa in Human Plasma: Application to a Pharmacokinetic Study. *J. Chromatogr. B.* 2016; 1027(8): 234-238.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.04.056>
55. Jain R., Lukram O., Dwivedi A. Ultra-Performance Liquid Chromatography Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry Method for the Estimation of Miglitol in Human Plasma using Metformin as the Internal Standard. *Drug Test Anal.* 2011; 3(4): 255-262.  
<https://doi.org/10.1002/dta.226>
56. Mizuno-Yasuhira A., Kinoshita K., Jingu Sh., Yamaguchi J. A Sensitive and Selective Method for the Quantitative Analysis of Miglitol in Rat Plasma Using Unique Solid-Phase Extraction Coupled with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Biomed. Chromatogr.* 2014; 28(10): 1423-1429.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.3185>
57. Dhanure Sh., Savalia A., More P., Shirode P., Kapse K. Shah V. Bioanalytical Method for Carbocisteine in Human Plasma by Using LC-MS/MS: A Pharmacokinetic Application. *Sci Pharm.* 2014; 82: 765-776.  
<https://doi.org/10.3797/scipharm.1403-12>
58. Sillen H., Mitchell R., Sleight R., Mainwaring G., Catton K., Houghton R., Glendining K. Determination of Avibactam and Ceftazidime in Human Plasma Samples by LC-MS. *Bioanalysis.* 2015; 7(12): 1423-1434.  
<https://doi.org/10.4155/bio.15.76>
59. Garcia-Capdevila L., Lopez-Calull C., Arroyo C., Moral M.A., Manges M. A., Bonal J. Determination of Imipenem in Plasma by High-Performance Liquid Chromatography for Pharmacokinetic Studies in Patients. *J. Chromatogr. B.* 1997; 25(692(1)): 127-132.  
[https://doi.org/10.1016/s0378-4347\(96\)00498-7](https://doi.org/10.1016/s0378-4347(96)00498-7)
60. Sebaiy M., Hassan W., Elhennawy M. Developing a High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method for Simultaneous Determination of Oxytetracycline, Tinidazole and Esomeprazole in Human Plasma. *J. Chromatogr. Sci.* 2019; 57(8): 724-729.  
<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz046>
61. Kowalski C., Pomorska M., Sławik T. Development of HPLC with UV-VIS Detection for the Determination of the Level of Oxytetracycline in the Biological Matrix. *J. Liquid Chromatogr. & Related Tech.* 2006; 29(18): 2721-2731.  
<https://doi.org/10.1080/10826070600925030>
62. Jansson B., Karvanen M., Cars O., Plachouras D., Friberga L. Quantitative Analysis of Colistin A and Colistin B in Plasma and Culture Medium using a Simple Precipitation Step Followed by LC/MS/MS. *J. Pharm. & Biomed. Anal.* 2009; 49(3): 760-767.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2008.12.016>
63. Roseboom I., Thijssen B., Rosing H., Mbui J., Beijnen J., Dorlo T. Highly Sensitive UPLC-MS/MS Method for the Quantification of Paromomycin in Human Plasma. *J. Pharm. & Biomed. Anal.* 2020; 185: 1132-1145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113245>
64. Thuboy B., Kellermann T., Castel S., Norman J., Joubert A., Garcia-Prats A., Hesseling A., Wiesner L. The Determination



of Capreomycin in Human Plasma by LC–MS/MS Using Ion-Pairing Chromatography and Solid-Phase Extraction. *Biomed.*

*Chromatogr.* 2018; 32(9): e4269.  
<https://doi.org/10.1002/bmc.4269>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Д.А. Никитина** – аспирант кафедры органической химии, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, ведущий химик-аналитик биоаналитического отдела, АО БИОКАД, Санкт-Петербург, Россия

**А.С. Кушакова** – к.х.н., Руководитель биоаналитического отдела, АО БИОКАД, Санкт-Петербург, Россия

**И.Г. Зенкевич** – профессор кафедры органической химии, д.х.н., Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

**D.A. Nikitina** – post-graduate student, Department of Organic Chemistry, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Principal Analytical Chemist, JSC BIOCAD, Saint Petersburg, Russian Federation, e-mail: [daryanikitina@me.com](mailto:daryanikitina@me.com)

**A.S. Kushakova** – Ph.D (chemistry), Head of Bioanalytical Division, JSC BIOCAD, Saint Petersburg, Russian Federation

**I.G. Zenkevich** – Professor, Dr. Sci., Department of Organic Chemistry, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St Petersburg, Russian Federation, e-mail: [izenkevich@yandex.ru](mailto:izenkevich@yandex.ru)

*Статья поступила в редакцию 06.09.2022; одобрена после рецензирования 25.11.2022; принята к публикации 01.12.2022.*

*The article was submitted 06.09.2022; approved after reviewing 25.11.2022; accepted for publication 01.12.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 547.853.7 : 547.326

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10694

### Синтез, хроматографическая очистка и использование соединений ряда 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот в качестве стимуляторов роста томата обыкновенного

Татьяна Валентиновна Вострикова<sup>1,2</sup>, Андрей Юрьевич Потапов<sup>2</sup>,  
Надежда Владимировна Столповская<sup>2</sup>, Евгения Андреевна Кошелева<sup>2</sup>,  
Алексей Александрович Кружилин<sup>2</sup>, Александр Станиславович Шестаков<sup>2</sup>,  
Хидмет Сафарович Шихалиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт сахарной свеклы и сахара им. А.Л. Мазлумова, Воронеж, Россия, tanyavostric@rambler.ru

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

**Аннотация.** Цель исследования – разработка методики синтеза 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот, их очистки и эффектов воздействия предпосевной обработки семян томата обыкновенного синтезированными органическими соединениями. Щелочным гидролизом этиловых эфиров 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот синтезированы 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновые кислоты и разработан препаративный хроматографический метод их очистки. Смесь 0.02 моль соответствующего этилового эфира 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислоты, 20 см<sup>3</sup> 10% водного раствора гидроксида натрия и 2 см<sup>3</sup> изопропилового спирта кипятили в течение трех часов. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 20 см<sup>3</sup> 10% раствора соляной кислоты. Выпавший осадок кислоты фильтровали, промывали водой и сушили. Полученные продукты очищали с помощью препаративной колоночной хроматографии. Для этого вещество растворяли в 10 см<sup>3</sup> смеси хлороформ – метанол (20:1) и наносили на колонку диаметром 100 мм, с высотой слоя сорбента 120 мм. В качестве неподвижной фазы (НФ) использовался силикагель фракции 60-200 мкм, в качестве подвижной фазы (ПФ) сначала применялась смесь хлороформ – метанол (20:1, скорость элюирования 1.6 см<sup>3</sup>/мин), затем после элюирования примеси целевое вещество смывалось метанолом (скорость элюирования 1.2 см<sup>3</sup>/мин). Растворитель упаривали при пониженном давлении, получая в остатке чистое вещество. Семена томата обыкновенного (*Solanum lycopersicum* L.) замачивали в водных суспензиях 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот в концентрации 0.01%; 0.05%; 0.1% с экспозицией 18 ч и проращивали. Культивирование растений производили в закрытом, затем в открытом грунте. Рассчитывали увеличение всхожести, высоты растений, урожайности, средней массы плода томата обыкновенного в опыте относительно контроля в %. Выявлена высокая ростостимулирующая активность синтезированных органических соединений. 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновые кислоты в испытанных концентрациях (0.01-0.1%) повышали всхожесть семян, высоту растений и урожайность томата обыкновенного. Всхожесть семян томата обыкновенного под воздействием синтезированных органических веществ в испытанных концентрациях (0.01-0.1%) увеличивается от 5.1 до 9.0 % относительно контроля, высота растений – от 28.7 до 54.0%, урожайность – от 20.5 до 42.0%, средняя масса плода – от 3.8 до 16.3% относительно контроля.

**Ключевые слова:** синтез, 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновые кислоты, препаративная колоночная хроматография, ростостимулирующая активность.

**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:** Вострикова Т.В., Потапов А.Ю., Столповская Н.В., Кошелева Е.А., Кружилин А.А., Шестаков А.С., Шихалиев Х.С. Синтез, хроматографическая очистка и использование соединений ряда 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот в качестве стимуляторов роста томата обыкновенного // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 711-724. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10694>



Original article

## Synthesis, chromatographic purification, and the use of compounds of the 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids series as growth stimulators of the tomato

Tatyana V. Vostrikova<sup>1,2✉</sup>, Andrey Yu. Potapov<sup>2</sup>,  
Nadezhda V. Stolpovskaya<sup>2</sup>, Evgeniya A. Kosheleva<sup>2</sup>,  
Alexey A. Kruzhilin<sup>2</sup>, Alexander S. Shestakov<sup>2</sup>, Khidmet S. Shikhaliev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mazlumov All-Russia Research and Development Institute of Sugar Beet, Voronezh, Russian Federation, tanyavostric@rambler.ru✉

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**Abstract.** The purpose of the study was the development of the methodology for the synthesis of 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids, their purification and the effects of pre-sowing treatment of tomato seeds with synthesized organic compounds. Alkaline hydrolysis of ethyl esters of 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids was used to synthesize 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids and a preparative chromatographic method for their purification was developed. A mixture of 0.02 M of the corresponding 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acid ethyl ester, 20 ml of 10% aqueous sodium hydroxide solution, and 2 cm<sup>3</sup> of isopropyl alcohol was boiled for three hours. After completion of the reaction, the mixture was cooled to room temperature and 20 cm<sup>3</sup> of 10% hydrochloric acid solution was added. The precipitated acid was filtered, washed with water, and dried. The resulting products were purified using preparative column chromatography. For the purification, the substance was dissolved in 10 cm<sup>3</sup> of a mixture of chloroform - methanol (20:1) and applied to a column with a diameter of 100 mm, with a height of the sorbent layer of 120 mm. The stationary phase (SP) was silica gel with a fraction of 60-200 μm; the mobile phase (MP) was first used as a mixture of chloroform and methanol (20:1, elution rate 1.6 cm<sup>3</sup>/min), then, after the impurity was eluted, the target substance was washed off with methanol (elution rate 1.2 cm<sup>3</sup>/min). The solvent was evaporated under reduced pressure and the pure substance was obtained.

Tomato seeds (*Solanum lycopersicum* L.) were soaked in aqueous suspensions of 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids at concentrations of 0.01%, 0.05%, and 0.1% with an exposure of 18 h and germinated. The cultivation of plants was carried out indoors, then on open ground. The increase in germination, plant height, yield, average weight of the tomato fruit in the experiment relative to the control in % was calculated. The high growth-promoting activity of the synthesized organic compounds was revealed. 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids at the tested concentrations (0.01-0.1%) increased seed germination, plant height and productivity of tomato. Seed germination of tomato under the influence of synthesized organic substances in tested concentrations (0.01-0.1%) increased from 5.1 to 9.0% relative to control, plant height increased from 28.7 to 54.0%, yield increased from 20.5 to 42.0%, average fruit weight increased from 3.8 to 16.3% relative to control.

**Keywords:** synthesis, 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids, preparative column chromatography, growth-promoting activity.

**Acknowledgments:** the study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2020-2022, project no. FZGU-2020-0044.

**For citation:** Vostrikova T.V., Potapov A.Yu., Stolpovskaya N.V., Kosheleva E.A., Kruzhilin A.A., Shestakov A.S., Shikhaliev Kh.S. Synthesis, chromatographic purification, and the use of compounds of the 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids series as growth stimulators of the tomato. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 711-724. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10694>

### Введение

В последние годы синтезировано значительное количество новых производных пиридина [1-4]. Однако наиболее

ценными являются вещества с выявленными полезными свойствами. Было исследовано два подхода к синтезу новых 3-N-замещенных 2-тиоксо-2,3-дигидротиено[3,2d]пиридин-4(1H)-онов. Путем



алкилирования полученных полупродуктов были синтезированы 2-алкилтио-3-алкил-N-бензилтиено[3,2-d]пиримидин-4(3H)-оны и проведен скрининг противомикробной активности полученных веществ. В результате установлено, что все из изученных соединений активны по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* [5]. Однако наиболее высоким противомикробным действием по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* обладает соединение, которое содержит фторбутильный заместитель в положении 3 и ометилбензильный фрагмент при атоме серы в положении 2 тиено[3,2-d]пиримидиновой циклической системы [5].

В работе [6] были синтезированы 2,4-диоксо-1,4-дигидро-(2H-тиено[3,2-d]пиримидин-3-ил)карбоновые кислоты окислением соответствующих 2-тиоксо производных тиено[3,2-d]пиримидин-3-илкарбоновых кислот раствором пероксида водорода в щелочной среде. Амидированием полученных карбоновых кислот с использованием N, N'-карбодиимидазола с первичными и вторичными аминами синтезированы целевые N-замещенные амиды 2,4-диоксо-1,4-дигидро-тиено[3,2-d]пиримидин-3-карбоновых кислот. Противомикробную активность полученных соединений изучали методом диффузии в агар. Исследованные N-замещенные амиды 2,4-диоксо-1,4-дигидро-тиено[3,2-d]пиримидин-3-карбоновых кислот оказались активными по отношению к штаммам *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* [6].

Известно, что одни и те же соединения в разных концентрациях, в том числе, производные пиримидина, могут являться как стимуляторами, так и ингибиторами биологической активности [7-8]. Например, действие пиримидин-5-карбоновых кислот на ростовую активность декоративно-травянистых растений бархатцев отклоненных (*Tagetes patula* L.) было стимулирующим [9], а на аналогичные признаки сальвии блестящей (*Salvia*

*splendens* Ker Gawl.) – ингибирующим, что позволило рекомендовать эти соединения в качестве ретардантов [10]. В состав соединения-мутагена диэтиленмид-2-амидопиримидилфосфорной кислоты (фосфазин, syn. фосфемид – phosphemidum) входят две группы этиленмина, соединенные с фосфором, и пиримидиновое основание. Этиленмин вызывает мутации, пиримидиновое основание включается в хромосому во время синтеза ДНК, определяя специфичность эффекта [11-12]. Мутагенный эффект фосфемиды изучен ранее на модельном объекте *Crepis capillaris* L. (скерда волосовидная) [11]. На пшенице мягкой (*Triticum aestivum* L.) подобные исследования проведены Н.А. Боме с сотрудниками, определены агробиологические признаки: полевая всхожесть семян и морфометрические параметры проростков (длина корней и побега). При этом отмечено неоднозначное воздействие на них различных концентраций соединения: ингибирование роста, но повышение всхожести семян. Зафиксировано также снижение восприимчивости к одним и ее увеличение (снижение устойчивости) – к другим заболеваниям под влиянием этого вещества. Следовательно, необходимо всестороннее исследование новых синтезированных органических веществ.

Культивирование растений в последние годы сталкивается с множеством проблем, связанных с экстремальным повышением и понижением температуры воздуха, недостатком почвенной влаги, поиском наиболее устойчивых и неприхотливых видов и сортов, способных произрастать в таких условиях. В связи с этим необходимо ускоренное получение устойчивого посадочного материала, что достигается использованием стимуляторов роста и всхожести семян, в том числе синтезированных химических соединений [13-17]. Например, отмечено повышение урожайности зерна озимой пше-

ницы при опрыскивании посевов в разные фазы роста Эпином-экстра и другими регуляторами роста [16].

Одной из важнейших сельскохозяйственных культур, нуждающихся в ускоренном получении посадочного материала в связи с длительным периодом вегетации в Центрально-Черноземном и других регионах, является томат обыкновенный (*Solanum lycopersicum* L. (*Lycopersicon esculentum* Mill.)).

Цель исследования – разработка методики синтеза 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот, их очистки и эффектов воздействия предпосевной обработки семян томата обыкновенного синтезированными органическими соединениями.

#### Экспериментальная часть

Исходные этиловые эфиры 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот (1a-c) приобретены в компании Alinda Chemical Ltd (США-Россия).

Общая методика синтеза 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот (2a-c). Смесь 0.02 моль соответствующего этилового эфира 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислоты (1a-c), 20 см<sup>3</sup> 10% водного раствора гидроксида натрия и 2 см<sup>3</sup> изопропилового спирта кипятили в течение трех часов. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 20 см<sup>3</sup> 10% раствора соляной кислоты. Выпавший осадок кислоты (2a-c) фильтровали, промывали водой и сушили. Полученные продукты очищали с помощью препаративной колоночной хроматографии. Для этого вещество растворяли в 10 см<sup>3</sup> смеси хлороформ - метанол (20:1) и наносили на фильтр Шотта диаметром 100 мм (Россия), с высотой слоя сорбента 120 мм. В качестве неподвижной фазы (НФ) использовался силикагель фракции 60-200 мкм (Россия), в качестве подвижной фазы (ПФ) сначала применялась смесь хлороформ – метанол (20:1, скорость элюирования 1.6 см<sup>3</sup>/мин), затем после элюиро-

вания примеси целевое вещество смывалось метанолом (скорость элюирования 1.2 см<sup>3</sup>/мин). Растворитель упаривали при пониженном давлении, получая в остатке чистое вещество.

4-Метил-2-(пиперидин-1-ил)пиримидин-5-карбоновая кислота (2a): выход 83%, т.пл. 218-220 °С. <sup>1</sup>Н ЯМР спектр, δ, м.д.: 12.46 уш.с (1Н<sub>Соон</sub>), 8.68 с (1Н, СН<sub>пиримидин</sub>), 3.81 т (4Н<sub>пиперидин</sub>), 2.54 с (3Н, СН<sub>3</sub>), 1.63 м (2Н<sub>пиперидин</sub>), 1.51 м (4Н<sub>пиперидин</sub>). Найдено m/z 222.1236 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено m/z 222.1235 [M+H]<sup>+</sup>.

2-Бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота (2b): выход 85%, т.пл. 232-234 °С. <sup>1</sup>Н ЯМР спектр, δ, м.д.: 12.49 уш. с (1Н<sub>Соон</sub>), 8.65 с (1Н, СН<sub>пиримидин</sub>), 8.28 (1Н, NH), 7.28 м (4Н<sub>фенил</sub>), 7.20 кв (1Н<sub>фенил</sub>), 4.55 д (2Н, СН<sub>2</sub>), 2.53 с (3Н, СН<sub>3</sub>). Найдено m/z 244.1080 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено m/z 244.1080 [M+H]<sup>+</sup>.

4-Метил-2-(морфолин-4-ил)пиримидин-5-карбоновая кислота (2c): выход 82%, т.пл. 227-229 °С. <sup>1</sup>Н ЯМР спектр, δ, м.д.: 12.60 уш. с (1Н<sub>Соон</sub>), 8.71 с (1Н, СН<sub>пиримидин</sub>), 3.79 т (4Н<sub>морфолин</sub>), 3.63 т (4Н<sub>морфолин</sub>), 2.55 с (3Н, СН<sub>3</sub>). Найдено m/z 224.1030 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено m/z 224.1030 [M+H]<sup>+</sup>.

Для проведения анализа методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовалась ПФ состава хлороформ – метанол (20:1) или метанол. Компоненты ПФ смешивались непосредственно перед анализом, время насыщения камеры составляло 10 минут. Пробоподготовка заключалась в растворении 400 мкг анализируемого образца в 0.5 см<sup>3</sup> смеси хлороформ – метанол (20:1). Хроматографирование проводилось на пластинах для ТСХ TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck, США). Объем пробы – 1.0 мкл. Время анализа 10 минут. Для проявления хроматографических зон пластину помещали в УФ камеру. Все используемые растворители имели степень чистоты «хч» («химически чистые»).



<sup>1</sup>H ЯМР спектры были зарегистрированы на спектрометре Agilent MR 400+ (США) (400 МГц) при нормальных условиях в растворах DMSO-D<sub>6</sub>. ВЭЖХ МС анализ проводился на приборе Agilent Technologies 1260 infinity (США) с масс-детектором Agilent 6230 TOF LC/MS (временнo-пролетный детектор масс высокого разрешения, производства США), метод ионизации – двойное электрораспыление (dual-ESI). Запись и регистрация сигналов проводилась в положительной полярности; небулайзер (N<sub>2</sub>) 20 psig, газ-осушитель (N<sub>2</sub>) 6 см<sup>3</sup>/мин, 325°C; диапазон обнаружения масс составляет 50-2000 Дальтон. Напряжение на капилляре 4.0 кВ, фрагментаторе +191 В, скиммере +66 В, OctRF 750 В. Условия хроматографирования: колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6x50 мм; 2.7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил/вода (0.1% муравьиной кислоты); скорость потока 0.4 см<sup>3</sup>/мин. Программное обеспечение для обработки результатов исследований – MassHunter Workstation/Data Acquisition V.06.00. Температуры плавления определены на аппарате Stuart SMP30 (Великобритания).

В качестве объекта исследований был выбран томат обыкновенный – *Solanum lycopersicum* L. (*Lycopersicon esculentum* Mill.) сорта «Новичок». Материалом служили приобретенные семена фирмы «Аэлита» (г. Москва) с гарантийным сроком хранения – март 2018 г., качество которых соответствует ГОСТ Р 52171-2003. Семена обрабатывали синтезированными органическими соединениями ряда пиримидинкарбоновых кислот.

Перед проращиванием семена замачивали в водных суспензиях 4-метил-2-пиперидин-1-илпиримидин-5-карбоновой кислоты (2a), 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислоты (2b), 4-метил-2-морфолин-4-илпиримидин-5-карбоновой кислоты (2c) в концентрации 0.01 %; 0.05 %; 0.1 % с экспозицией 18 ч. В качестве контроля использовали се-

мена томата, замоченные в водопроводной воде и растворе стандартного стимулятора роста эпибрасинолида (коммерческий препарат Эпин-экстра, производства ННПП «НЭСТ М», РФ) в рабочей концентрации согласно инструкции к применению – 0.05%. Для каждой из концентраций исследуемых соединений и контроля эксперимент проводили в трех повторностях по 100 семян.

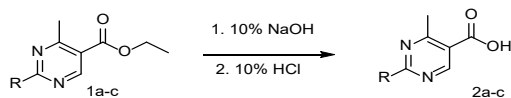
Семена проращивали в лабораторных условиях при постоянной температуре 22°C. Подсчет проростков для изучения лабораторной всхожести и их посадку в ящики в закрытом грунте (теплице) производили на 14 день после начала проращивания. Всхожесть семян (в %) определяли как количество проросших по отношению к общему количеству семян в повторности. Высоту растений (в см) измеряли на 50 день начала эксперимента при помощи линейки. Перенос растений из теплицы в открытый грунт осуществляли на 50 день начала эксперимента, предварительно закалив сеянцы (с 30 дня). Полевой эксперимент закладывали методом расщепленных делянок в трехкратной повторности. В открытый грунт рассаду томата высаживали из расчета 5 растений на 1 м<sup>2</sup>. Высоту растения подсчитывали на 50 день от начала эксперимента. Урожайность и среднюю массу плода определяли после сбора плодов на 120 день от посадки проростков в ящики. 30 плодов каждого варианта взвешивали на технических весах и рассчитывали среднюю массу 1 плода (в г). Урожайность (в кг/м<sup>2</sup>) определяли как массу плодов с 1 м<sup>2</sup>. Статистическую обработку результатов проводили с использованием пакета программ «Stadia». Процедура группировки данных и их обработка изложены в работе А.П. Кулаичева [18]. Сравнение средних значений осуществляли с использованием t-критерия Стьюдента. Всхожесть семян в контрольном и опытных вариантах сравнивали по согласию частот с использованием Z-аппроксима-



ции для критерия равенства частот. Достоверность полученных результатов оценивали на трех уровнях значимости ( $P < 0.05$ ;  $P < 0.01$ ;  $P < 0.001$ ). Рассчитывали увеличение всхожести, высоты растений, урожайности, средней массы плода томата обыкновенного в опыте относительно контроля в %.

### Обсуждение результатов

Целевые 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновые кислоты (2a-c) синтезировали щелочным гидролизом этиловых эфиров 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот (1a-c) и выделяли фильтрованием после подкисления реакционной массы, с почти количественными выходами.



R = piperidin-1-yl (a),  
benzylamino (b),  
morfolin-4-yl (c)

При анализе ВЭЖХ МС спектров синтезированных веществ установлено, что они, кроме целевых веществ содержат 6-7% примеси не установленной структуры (рис. 1). Примеры масс спектров приведены на рис. 2-4. Попытка очистить пиримидинкарбоновые кислоты (2a-c) перекристаллизацией из изопропилового спирта или диоксана приводила лишь к снижению доли основных веществ и увеличению концентрации примеси.

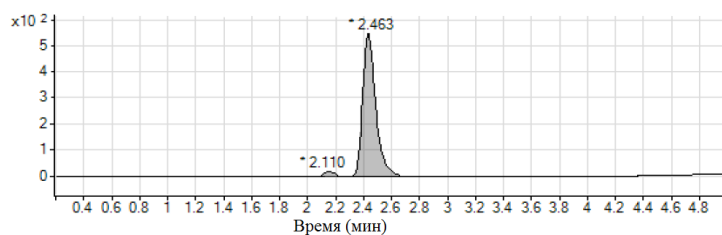
Методом ТСХ установлено, что при применении в качестве ПФ смеси хлороформ – метанол (20:1) хроматографические зоны пиримидинкарбоновых кислот (2a-c) находятся на линии старта, тогда как значения  $R_f$  примеси для вещества (2a) составляет  $0.96 \pm 0.03$ , для (2b)  $0.77 \pm 0.02$ , а для (2c)  $0.79 \pm 0.02$ . При элюировании этих соединений метанолом хроматографические зоны примесей размываются по фронтальной линии, а хроматографические зоны пиримидинкарбоновых кислот (2a-c) имеют значение  $R_f > 0.8$ . Примеры хроматограмм, полученных в ходе ТСХ-анализа приведены на рис. 5.

На основании полученных хроматографических данных можно предположить, что значительная разница  $R_f$  пиримидинкарбоновых кислот (1a-c) и содержащихся в них примесей свидетельствует о целесообразности применения колоночной хроматографии для очистки полученных веществ.

Нами найдено, что применение силикагеля в качестве НФ на колонке диаметром 100 мм и высотой слоя сорбента 120 мм позволяет индивидуализировать полученные пиримидинкарбоновые кислоты (1a-c), с выходом 82-85%. Для этого, после нанесения на сорбент раствора очищаемого соединения в смеси хлороформ – метанол (20:1) вымывали примесь элюентом того же состава, до отсутствия ее наличия в пробе (контроль по ТСХ), затем смывали целевой продукт метанолом. При этом установлено, что для очистки соединения (2a) расход смеси хлороформ – метанол (20:1) составил  $190 \text{ см}^3$ , для соединений (2b и 2c)  $230 \text{ см}^3$ . Расход метанола варьировался в пределах  $270-300 \text{ см}^3$ . Примеры результатов ВЭЖХ анализа очищенных таким образом веществ приведены на рис. 6.

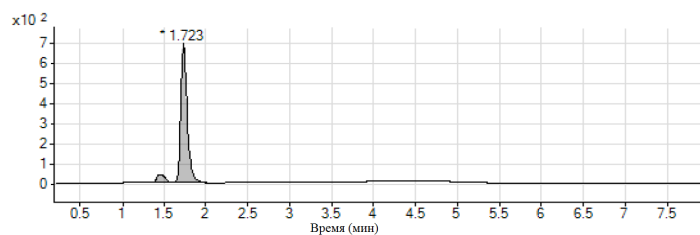
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных таким образом соединений содержат характерные сигналы протонов карбоксильных групп в области 12.46-12.60 м.д., синглет протонов метильных групп пиримидинового ядра проявляется в диапазоне 2.53-2.55 м.д., а синглет одного протона положения 6 виден при 8.65-8.71 м.д. Набор ароматических протонов соединения (2b) наблюдается в виде двух мультиплетов в районе 7.20-7.28 м.д., а сигналы протонов  $\text{CH}_2$ - и  $\text{NH}$ -групп при 4.55 и 8.28 м.д. в виде дублета и мультиплета соответственно.

Результаты влияния семенной обработки химическими соединениями ряда пиримидинкарбоновых кислот на всхожесть семян, высоту сеянцев, урожайность и среднюю массу плода томата обыкновенного сорта «Новичок» в сравнении с коммерческим препаратом пред-



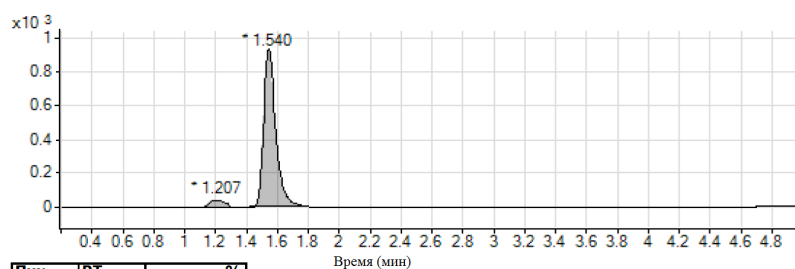
Пик	RT	%
1	2,11	7,08
2	2,463	92,92

а



Пик	RT	%
1	1,447	6,09
2	1,723	93,91

б



Пик	RT	%
1	1,207	6,89
2	1,54	93,11

в)

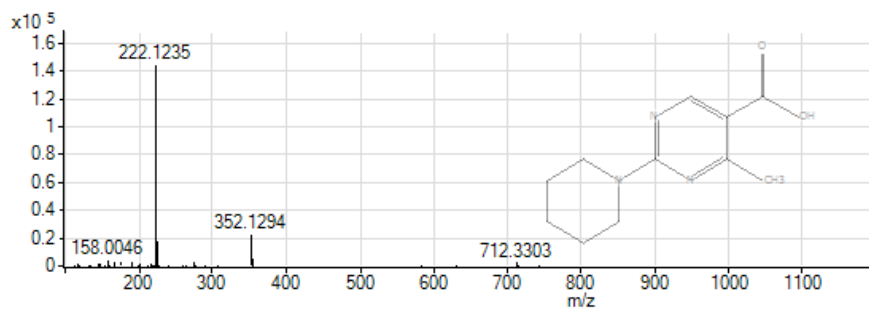
Рис. 1. Интегрированные сканированные хроматограммы 4-метил-2-(пиперидин-1-ил)пиримидин-5-карбоновой кислоты *2a* (а), 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислоты *2b* (б), 4-метил-2-(морфолин-4-ил)пиримидин-5-карбоновой кислоты *2c* (в)

Fig. 1. Integrated scanned chromatograms of 4-methyl-2-(piperidin-1-yl)pyrimidine-5-carboxylic acid *2a* (a), 2-benzylamino-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acid *2b* (b), 4-methyl-2-(morpholin-4-yl)pyrimidine-5-carboxylic acid *2s* (c)

ставлены в таблице.

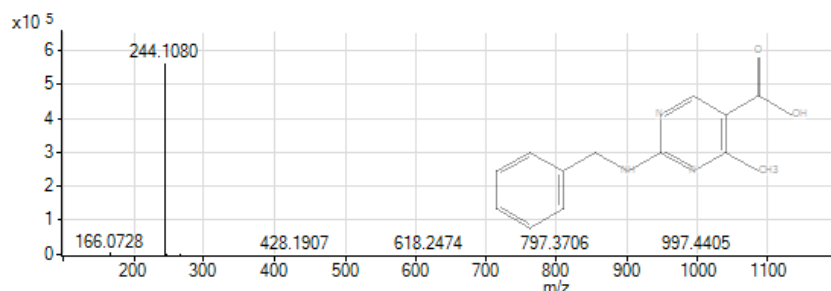
Всхожесть семян томата под воздействием синтезированных органических веществ ряда пиримидин-карбоновых кислот в испытанных концентрациях повышается после обработки семян в среднем от 5.1 до 9.0 % в сравнении с контролем. Однако 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота в большей степени повышала всхожесть семян томата во всех испытанных концентрациях (см. таблицу).

Высота растений томата обыкновенного после обработки семян химическими соединениями ряда пиримидин-карбоновых кислот наиболее повышалась при использовании 4-метил-2-пиперидин-1-илпиримидин-5-карбоновой кислоты в концентрации 0.1% (см. таблицу). Однако 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота в большей степени увеличивала высоту сеянцев томата во всех испытанных концентрациях. Увеличение высоты растений в опыте относительно контроля составило



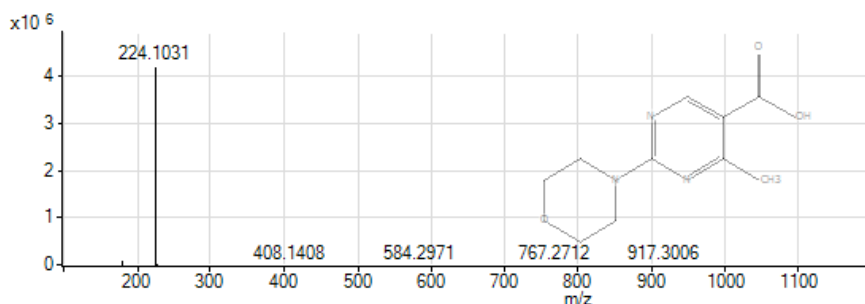
$t_R = 2.110$  мин, молекулярный ион  $M+H$   $m/z = 222.1235$

Рис. 2. Масс-спектр 2-(пиперидин-1-ил)-4-метилпириимидин-5-карбоновой кислоты *2a*  
 Fig. 2. Mass spectrum of 2-(piperidin-1-yl)-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acid *2a*



$t_R = 1.723$  мин, молекулярный ион  $M+H$   $m/z = 244.1080$

Рис. 3. Масс-спектр 2-бензиламино-4-метилпириимидин-5-карбоновой кислоты *2b*  
 Fig. 3. Mass spectrum of 2-benzylamino-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acid *2b*



$t_R = 1.540$  мин, молекулярный ион  $M+H$   $m/z = 224.1031$

Рис. 4. Масс-спектр 4-метил-2-(морфолин-4-ил)пириимидин-5-карбоновой кислоты *2c*  
 Fig. 4. Mass spectrum of 4-methyl-2-(morpholin-4-yl)pyrimidine-5-carboxylic acid *2c*

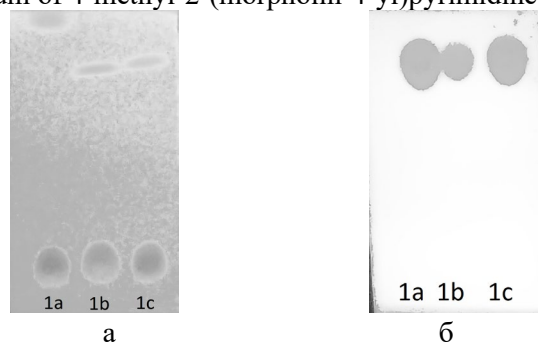


Рис. 5. Хроматографические профили синтезированных 2-R-4-метилпириимидин-5-карбоновых кислот (*1a-c*) элюент хлороформ - метанол (20:1) (а), метанол (б)  
 Fig. 5. Chromatographic profiles of synthesized 2-R-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acids (*1a-c*) eluent chloroform - methanol (20:1) (a), methanol (b)

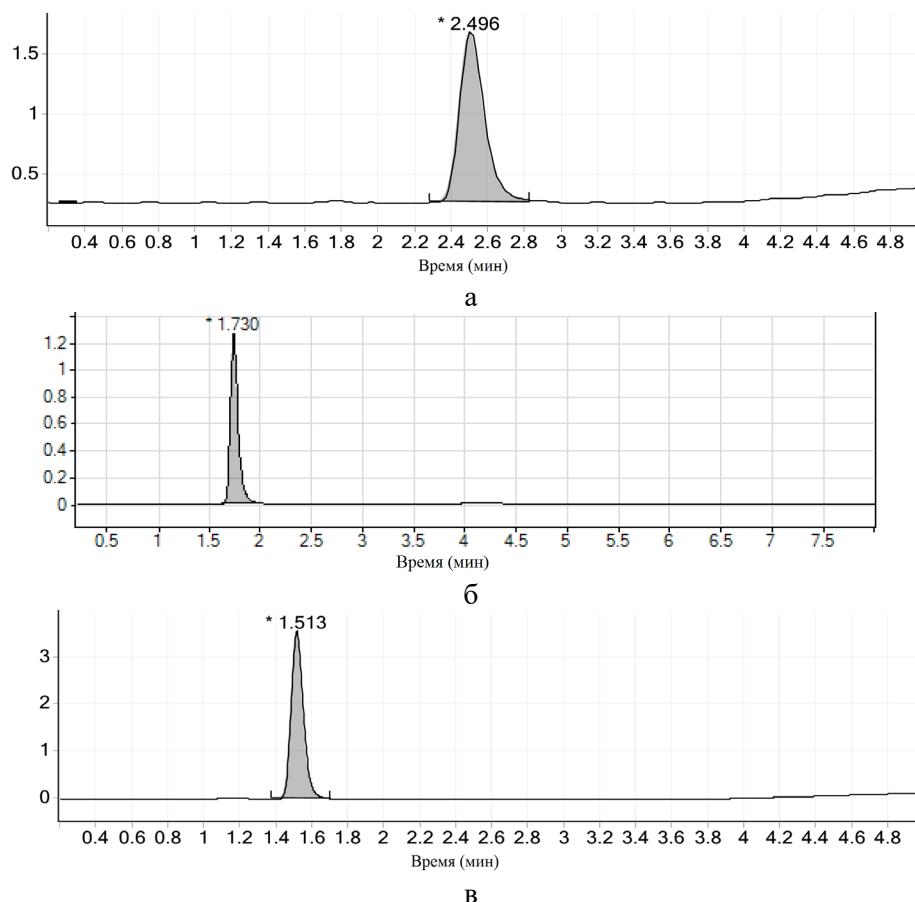


Рис. 6. Интегрированные сканированные хроматограммы 4-метил-2-(пиперидин-1-ил)пиримидин-5-карбоновой кислоты 2a (а), 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислоты 2b (б), 4-метил-2-(морфолин-4-ил)пиримидин-5-карбоновой кислоты 2c (в) после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Fig. 6. Integrated scanned chromatograms of 4-methyl-2-(piperidin-1-yl)pyrimidine-5-carboxylic acid 2a (a), 2-benzylamino-4-methylpyrimidine-5-carboxylic acid 2b (b), 4-methyl-2-(morpholin-4-yl)pyrimidine-5-carboxylic acid 2c (c) after purification by column chromatography on a silica gel.

от 28.7 до 54.0 % (от 14.3 до 36.7 % относительно коммерческого препарата) (см. таблицу).

Урожайность после обработки семян соединениями ряда пиримидин-карбоновых кислот повышалась от 20.5 до 42.0% (от 9.3 до 28.9% в сравнении коммерческим препаратом). Наибольшую эффективность показала обработка 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновой кислотой, которая увеличивала урожайность томата (относительно контроля) во всех испытанных концентрациях. Перспективной была обработка семян томата 4-метил-2-пиперидин-1-илпиримидин-5-

карбоновой кислотой в концентрации 0.5-0.1% (см. таблицу).

Средняя масса плода в опыте увеличивается от 3.8 до 16.3% относительно контроля (от 1.6 до 6.0% относительно коммерческого препарата). Наибольшую эффективность показала 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота, которая в большей степени повышала показатель во всех испытанных концентрациях.

Проведенные ранее исследования синтезированных органических соединений ряда пиримидин-карбоновых кислот на примере бархатцев отклоненных (*Tagetes patula* L.) выявили их

**Таблица.** Всхожесть семян, высота растений, урожайность и среднюю массу плода томата обыкновенного сорта «Новичок» после обработки семян синтезированными органическими соединениями

**Table.** Seed germination, plant height, yield and average fruit weight of the tomato variety "Novichok" after seed treatment with synthesized organic compounds

Соединение, концентрация, %	Высота растений, см	Всхожесть семян, %	Урожайность кг/м <sup>2</sup>	Средняя масса плода, г
Контроль (вода)	8.7±0.2	48.7	8.8±0.1	82.3±0.1
Эпин 0.05%	9.8±0.2*	52.5	9.7±0.1*	85.7±0.1**
2a 0.01%	11.3±0.2** <sup>1</sup>	53.4	10.6±0.2* <sup>1</sup>	85.4±0.2**
0.05%	12.5±0.1*** <sup>2</sup>	54.6*	11.4±0.1** <sup>2</sup>	87.6±0.2*** <sup>2</sup>
0.1%	13.4±0.2*** <sup>3</sup>	56.4*	12.5±0.2*** <sup>3</sup>	88.6±0.2*** <sup>2</sup>
2b 0.01%	12.3±0.2*** <sup>2</sup>	53.8*	11.5±0.2** <sup>2</sup>	87.1±0.2** <sup>1</sup>
0.05%	12.7±0.2*** <sup>3</sup>	55.8*	11.9±0.2*** <sup>3</sup>	89.4±0.2*** <sup>3</sup>
0.1%	13.1 ±0.3*** <sup>3</sup>	57.7* <sup>1</sup>	12.1 ±0.1*** <sup>3</sup>	90.8±0.2*** <sup>3</sup>
2c 0.01%	11.2±0.2** <sup>1</sup>	51.8	10.8±0.2** <sup>1</sup>	85.2±0.2**
0.05%	11.6±0.2** <sup>1</sup>	55.6*	11.3±0.2** <sup>1</sup>	87.1±0.2** <sup>1</sup>
0.1%	12.8±0.2*** <sup>2</sup>	56.8*	11.8±0.2** <sup>2</sup>	90.6±0.2*** <sup>3</sup>

Обозначения: 2a – 4-метил-2-пиперидин-1-илпиримидин-5-карбоновая кислота; 2b – 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота; 2c – 4-метил-2-морфолин-4-илпиримидин-5-карбоновая кислота; \*различия с контролем достоверны (P<0.05); \*\*различия с контролем достоверны (P<0.01); \*\*\*различия с контролем достоверны (P<0.001); <sup>1</sup> различия с результатами варианта «Эпин» достоверны (P<0.05); <sup>2</sup> различия с результатами варианта «Эпин» достоверны (P<0.01); <sup>3</sup> различия с результатами варианта «Эпин» достоверны (P<0.001)

ростостимулирующую активность. Увеличение роста сеянцев показали 4-метил-2-пиперидин-1-илпиримидин-5-карбоновая кислота в диапазоне концентраций 0.03-0.05% и 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота в диапазоне 0.01-0.05%. Повышали всхожесть декоративно-травянистого растения 4-метил-2-пиперидин-1-илпиримидин-5-карбоновая кислота в концентрациях 0.01-0.05% и 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота в концентрации 0.05% [9]. Кроме того, 4-метил-2-пиперидин-1-илпиримидин-5-карбоновая кислота повышала всхожесть другого однолетнего декоративно-травянистого растения – сальвии блестящей в концентрациях 0.01 и 0.1% [19].

Наибольшую эффективность показала 2-бензиламино-4-метилпиримидин-5-карбоновая кислота, которая повышала ростовые показатели и урожайность томата. Относительно высокая биологическая активность соединения, возможно, объясняется наличием бензиламино-группы. Полученные нами результаты

согласуются с более ранними исследованиями Р.Г. Гафурова с сотрудниками об углеродных N- и O-бензилсодержащих соединениях, которые показали яркую ростостимулирующую активность, которая обеспечивалась наличием бензильной группы при атоме азота или кислорода [20-21].

### Закключение

Таким образом, разработан препаративный метод синтеза и хроматографической очистки 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот. Установлена высокая ростостимулирующая активность синтезированных органических соединений ряда 2-R-4-метилпиримидин-5-карбоновых кислот в сравнении с коммерческим препаратом. Всхожесть семян томата обыкновенного под воздействием синтезированных органических веществ в испытанных концентрациях (0.01-0.1%) повышается от 5.1 до 9.0% относительно контроля. Высота растений увеличивается от 28.7 до 54.0% (от 14.3 до 36.7% относительно коммерческого препарата).



Урожайность повышается от 20.5 до 42.0% (от 9.3 до 28.9% в сравнении коммерческим препаратом). Средняя масса плода увеличивается от 3.8 до 16.3% относительно контроля (от 1.6 до 6.0% относительно коммерческого препарата).

### Список литературы

1. Elkholy Y.M., Morsy M.A. Facile Synthesis of 5, 6, 7, 8-Tetrahydropyrimido [4, 5-b]- quinoline Derivatives // *Molecules*. 2006. Vol. 11. P. 890-903.
2. El-Gazzar A.B.A, Hafez H.N., Nawwar G.A.M. New acyclic nucleosides analogues as potential analgesic, anti-inflammatory, anti-oxidant and anti-microbial derived from pyrimido[4,5-b]quinolones // *Eur. J. Medic. Chem.* 2009. Vol. 44, no. 4. P. 1427-1436.
3. Marjani A.P., Khalafy J., Ebrahimlo A.M.R. Facile Synthesis of Some New Pyrimidoquinolines // *Synthetic Commun.* 2011. Vol. 41. No. 16. P. 2475-2482.
4. Azizian J., Delbari A.S., One-Pot K.Y. Three-Component Synthesis of Pyrimido[4,5-b]quinoline-tetraone Derivatives in Water // *Synthetic Commun.* 2014. Vol. 44, no. 22. P. 3277-3286.
5. Ткаченко Е. В., Власов С. В., Журавель И. А., Коваленко С. Н., Черных В. П. Синтез и противомикробная активность 2-алкилтио-3-N замещенных тиено[3,2-D]пиримидин-4(3H)-онов // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация.* 2013. Т. 24/1. № 25(168). С. 133-139.
6. Ткаченко Е. В., Губарь С. Н., Журавель И. А., Датхаев У. М., Жакипбеков К. С. Синтез и противомикробная активность амидов 2,4-диоксо-1,4-дигидро-2H-тиено[3,2-d]пиримидин-3ил)карбоновых кислот // *Вестник Казахского Национального медицинского университета.* 2018. № 1. С. 347-350.
7. Brown C.W., Liu S., Klucik J., Berlin K.D., Brennan P.J., Kaur D., Benbrook D.M. Novel heteroarotinooids as potential antagonists of Mycobacterium bovis BCG //

### 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.

*Journal of Medicinal Chemistry.* 2004. Vol. 47, no. 4. P. 1008-1017.

8. Balalaie S., Abdolmohammadi S. Bijanzadeh H. R., Amani A. M. Diammonium hydrogen phosphate as a versatile and efficient catalyst for the one-pot synthesis of pyrano [2,3-d] pyrimidinone derivatives in aqueous media // *Mol. Diversity.* 2008. no. 12. P. 85-91.

9. Вострикова Т.В., Калаев В.Н., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С. Влияние новых синтезированных химических соединений ряда пиримидин-карбоновых кислот на ростовую активность *Tagetes patula* L. // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация.* 2012. № 2. С. 132-135.

10. Vostrikova T.V., Kalaev V.N., Potapov A.Yu., Vandyshv D.I., Shihaliyev H.S. Using synthesised organic compounds as environmentally friendly retardants for ornamental plants // *Southern Brazilian Journal of Chemistry.* 2020. V. 28, no. 28. P. 40-44.

11. Weisfeld L.I. About cytogenetic mechanism of chemical mutagenesis // *Ecological consequences of increasing crop productivity. Plant breeding and biotic diversity.* A.I. Opalko, L.I. Weisfeld, S.A. Bekuzarova, N.A. Bome, G.E. Zaikov (eds.). Toronto-New Jersey: Apple Academic Press, 2015. P. 259-269.

12. Боме Н.А., Вайсфельд Л.И., Бабаев Е.В., Боме А.Я., Колоколова Н.Н. Агробиологические признаки яровой мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) при обработке семян химическим мутагеном фосфемидом // *Сельскохозяйственная биология.* 2017. Т. 52, № 3. С. 570-579.

13. Васин В.Г., Дармин А.В., Васин А.В. Эффективность применения стимулятора роста при выращивании кукурузы



на зерно // *Известия самарской государственной сельскохозяйственной академии*. 2008. № 4. С. 22-24.

14. Васин А.В., Дармин А.В., Брежнев В.В. Применение стимуляторов роста при выращивании кукурузы и ячменя // *Кормопроизводство*. 2009. № 2. С. 17-18.

15. Острошенко В.В., Острошенко Л.Ю. Влияние предпосевной обработки семян стимуляторами роста на их посевные качества // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. 2011. № 5. С. 12-15.

16. Смолин Н.В., Савельев А.С., Синьков А.А. Влияние гумми 30 и силиката натрия на урожайность и интенсивность развития септориоза листьев пшеницы // *Вестник Саратовского государственного университета им. Н.И. Вавилова*. 2010. № 3. С. 24-26.

17. Башмаков Д.И., Пыненкова Н.А., Сазанова К.А., Лукатеин А.С. Влияние синтетического регулятора роста цитодеф и тяжелых металлов на окислительный статус растений огурца // *Физиология растений*. 2012. Т. 59, № 1. С. 67-73.

18. Кулаичев А.П. Методы и средства комплексного анализа данных. М.: ФОРУМ: ИНФА-М. 2006, 512 с.

19. Вострикова Т.В., Девятова Т.А., Калаев В.Н., Воронин А.А., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С. Ростовая активность декоративных растений под действием химических стимуляторов // *Фундаментальные науки и практика. Сборник научных работ с материалами трудов участников 6-ой Международной телеконференции*. 2010. С. 25-26.

20. Гафуров Р.Г., Махмутова А.А. Новая группа синтетических ауксиновых биомиметиков: N- и O-бензилсодержащие соединения // *Доклады РАН*. 2003. Т. 391. С. 562-565.

21. Гафуров Р.Г., Махмутова А.А. Рострегулирующая активность N- и O-бензилсодержащих соединений – новой группы синтетических аналогов природных ауксинов // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2005. Т. 41, № 2. С. 245-249.

## References

1. Elkholy Y.M., Morsy M.A. Facile Synthesis of 5,6,7,8-Tetrahydropyrimido [4,5-b]- quinoline Derivatives. *Molecules*. 2006; 11: 890-903.

<https://doi.org/10.3390/111110890>

2. El-Gazzar A.B.A., Hafez H.N., Nawwar G.A.M. New acyclic nucleosides analogues as potential analgesic, anti-inflammatory, anti-oxidant and anti-microbial derived from pyrimido[4,5-b]quinolones. *Eur. J. Medic. Chem.* 2009; 44(4): 1427-1436.

3. Marjani A. P., Khalafy J., Ebrahimlo A. M. R. Facile Synthesis of Some New Pyrimidoquinolines. *Synthetic Commun.* 2011; 41(16): 2475-2482.

<https://doi.org/10.1080/00397911.2010.505701>

4. Azizian J., Delbari A.S., One-Pot K.Y. Three-Component Synthesis of Pyrimido[4,5-b]quinoline-tetraone Derivatives in Water. *Synthetic Commun.* 2014; 44(22): 3277-3286.

<https://doi.org/10.1080/00397911.2011.626139>

5. Tkachenko E.V., Vlasov S.V., Zhuravel' I.A., Kovalenko S.N., Chernykh V.P. Sintez i protivomikrobnaja aktivnost' 2-alkiltio-3-N zameshhennykh tieno[3,2-D]pirimidin-4(3H)-onov. *Scientific reports of Belgorod State University. Series: Medicine. Pharmacy.* 2013; 24/1(25(168)): 133-139 (In Russ.).

6. Tkachenko E.V., Gubar' S.N., Zhuravel' I.A., Dathaev U.M., Zhakipbekov K.S. Sintez i protivomikrobnaja aktivnost' amidov 2,4-diokso-1,4-digidro-2N-tieno[3,2-d]pirimidin-3il)karbonovykh kislot. *Bulletin of Kazakh National Medical University.* 2018; 1: 347-350 (In Russ.).

7. Brown C.W., Liu S., Klucik J., Berlin K.D., Brennan P.J., Kaur D., Benbrook D.M. Novel heteroarotinoids as potential antagonists of Mycobacterium bovis BCG. *Journal of Medicinal Chemistry.* 2004; 47(4): 1008-1017.

<https://doi.org/10.1021/jm0303453>

8. Balalaie S., Abdolmohammadi S., Bijanzadeh H.R., Amani A.M. Diammonium



hydrogen phosphate as a versatile and efficient catalyst for the one-pot synthesis of pyrano [2,3-d] pyrimidinone derivatives in aqueous media. *Mol. Diversity*. 2008; 12: 85-91. <https://doi.org/10.1007/s11030-008-9079-7>

9. Vostrikova T.V., Kalaev V.N., Potapov A.Ju., Shihaliev H.S. Vlijanie novykh sintezirovannykh himicheskikh soedinenij rjada pirimidin-karbonovykh kislot na rostovuju aktivnost' *Tagetes patula* L. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Himija. Biologija. Farmacija*. 2012; 2: 132-135. (In Russ.).

10. Vostrikova T.V., Kalaev V.N., Potapov A.Ju., Vandyshev D.I., Shihaliev H.S. Using synthesised organic compounds as environmentally friendly retardants for ornamental plants. *Southern Brazilian Journal of Chemistry*. 2020; 28(28): 40-44.

11. Weisfeld L.I. About cytogenetic mechanism of chemical mutagenesis. *Ecological consequences of increasing crop productivity. Plant breeding and biotic diversity*. A.I. Opalko, L.I. Weisfeld, S.A. Bekuzarova, N.A. Bome, G.E. Zaikov (eds.). Toronto-New Jersey, Apple Academic Press, 2015. P. 259-269.

12. Bome N.A., Vajsfel'd L.I., Babaev E.V., Bome A.Ja., Kolokolova N.N. Agrobiologicheskie priznaki jarovoj m'jagkoj pshenicy (*Triticum aestivum* L.) pri obrabotke semjan himicheskim mutagenom fosfemidom. *Sel'skohoz'jajstvennaja biologija*. 2017; 52(3): 570-579.

13. Vasin V.G., Darmin A.V., Vasin A.V. Jeffektivnost' primenenija stimulyatora rosta pri vyrashhivanii kukuruzy na zerno. *Izvestija samarskoj gosudarstvennoj sel'skohoz'jajstvennoj akademii*. 2008; 4: 22-24 (In Russ.).

14. Vasin A.V., Darmin A.V., Brezhnev V.V. Primenenie stimulyatorov rosta pri vyrashhivanii kukuruzy i jachmenja. *Kor-moproizvodstvo*. 2009; 2: 17-18 (In Russ.).

15. Ostroshenko V.V., Ostroshenko L.Ju. Vlijanie predposevnoj obrabotki semjan stimulyatorami rosta na ih posevnye kachestva. *Vestnik Krasnojarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2011; 5: 12-15 (In Russ.).

16. Smolin N.V., Savel'ev A.S., Sin'kov A.A. Vlijanie gummi 30 i silikata natrija na urozhajnost' i intensivnost' razvitija septorizoza list'ev pshenicy. *Vestnik Saratovskogo gosagrouniversiteta im. N. I. Vavilova*. 2010; 3: 24-26 (In Russ.).

17. Bashmakov D.I., Pynenkova N.A., Sazanova K.A., Lukatkin A.S. Effect of the synthetic growth regulator Cytodef and heavy metals on oxidative status in cucumber plants. *Russian Journal of Plant Physiology*. 2012; 59(1): 59-64 (In Russ.).

18. Kulaichev A.P. *Metody i sredstva kompleksnogo analiza dannyh*. M. FORUM: INFA-M. 2006. 512 p. (In Russ.).

19. Vostrikova T.V., Devjatova T.A., Kalaev V.N., Voronin A.A., Potapov A.Ju., Shihaliev H.S. Rostovaja aktivnost' dekorativnykh rastenij pod dejstviem himicheskikh stimulyatorov. *Fundamental'nye nauki i praktika*. Proceedings of the 6 International Teleconference. 2010: 25-26 (In Russ.).

20. Gafurov R. G., Mahmutova A. A. Novaja gruppy sinteticheskikh auksinovykh biomimetikov: N- i O-benzilsoderzhashhie soedinenija. *Doklady RAN*. 2003; 391: 562-565 (In Russ.).

21. Gafurov R.G., Mahmutova A.A. Rostregulirujushhaja aktivnost' N- i O-benzilsoderzhashhih soedinenij – novoj gruppy sinteticheskikh analogov prirodnykh auksinov. *Prikladnaja biohimija i mikrobiologija*. 2005; 41(2): 245-249 (In Russ.).

### Информация об авторах / Information about the authors

**Т.В. Вострикова** – к.б.н., научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт сахарной свеклы и сахара им. А.Л. Мазлумова, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**V.V. Vostrikova** – Ph.D, Researcher, A.L. Mazlumov All-Russian Research Institute of Sugar Beet and Sugar, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [tanyavostric@rambler.ru](mailto:tanyavostric@rambler.ru)





**А.Ю. Потапов** – д.х.н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Н.В. Столповская** – к.х.н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Е.А. Кошелева** – к.х.н., научный сотрудник, НОЦ «Нанотехнологии и материалы», Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**А.А. Кружилин** – к.х.н., научный сотрудник, НОЦ «Нанотехнологии и материалы», Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**А.С. Шестаков** – д.х.н., доцент, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Х.С. Шихалиев** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**A.Yu. Potapov** – grand Ph.D, Associate Professor of the Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [pis-tones@mail.ru](mailto:pis-tones@mail.ru)

**N.V. Stolpovskaja** – Ph.D, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [gusnv@yandex.ru](mailto:gusnv@yandex.ru)

**E.A. Kosheleva** – Ph.D, Researcher, НОЦ «Нанотехнологии и материалы», Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [evgenia.voznyuk@yandex.ru](mailto:evgenia.voznyuk@yandex.ru)

**A.A. Kruzhilin** – Ph.D, Researcher, REC "Nanotechnologies and Materials", Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [kruzhilin.alexey@gmail.com](mailto:kruzhilin.alexey@gmail.com)

**A.S. Shestakov** – grand Ph.D, Head of the Department of High Molecular Compounds and Colloidal Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [shestakov@chem.vsu.ru](mailto:shestakov@chem.vsu.ru)

**Kh.S. Shikhaliev** – grand Ph.D, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [shikh1961@yandex.ru](mailto:shikh1961@yandex.ru)

*Статья поступила в редакцию 05.08.2022; одобрена после рецензирования 09.11.2022; принята к публикации 23.11.2022.*

*The article was submitted 05.08.2022; approved after reviewing 09.11.2022; accepted for publication 23.11.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 661.682:544.723.21

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10715

### Структурно-поверхностные и сорбционные свойства диоксида кремния, получаемого из нефелинсодержащего сырья

Дмитрий Владимирович Майоров<sup>1</sup>✉, Юрий Олегович Веляев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru✉

<sup>2</sup>Севастопольский государственный университет, Политехнический институт, Севастополь, Россия

**Аннотация.** На основе кислотного разложения минерального сырья (нефелина) получены образцы диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>). Полученные образцы исследованы методами химического анализа, БЭТ, ВЖН и др. Установлено, что по содержанию примесей, образцы SiO<sub>2</sub> практически идентичны пирогенному аморфному диоксиду кремния, получаемому из реактивного сырья (фармацевтический препарат «Полисорб МП») и обладают повышенной, по сравнению с «Полисорбом МП» удельной внешней поверхностью (в 1.1-1.9 раза) и удельным объемом пор (в ~1.4 раза). На основании полученных значений удельной емкости адсорбционного монослоя поверхности образцов SiO<sub>2</sub> и изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в процессе сорбции сделан вывод о том, что способ их получения не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства их поверхностей и механизм сорбции азота и паров воды. Выдвинуто предположение о перспективности использования диоксида кремния, получаемого на основе кислотной переработки минерального сырья, в качестве энтеросорбента в терапевтической практике.

**Ключевые слова:** нефелин, аморфный кремнезем, структурно-поверхностные свойства, удельная поверхность, удельный объем пор, сорбция.

**Для цитирования:** Майоров Д.В., Веляев Ю.О. Структурно-поверхностные и сорбционные свойства диоксида кремния, получаемого из нефелинсодержащего сырья // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 725-736. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10715>

Original article

### Structural-surface and sorption properties of silicon dioxide obtained from nepheline-containing raw materials

Dmitriy V. Maiorov<sup>1</sup>✉, Yuri O. Velyaev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials-Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of The Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russian Federation, d.maiorov@ksc.ru✉

<sup>2</sup>Sevastopol State University, Polytechnic Institute, Sevastopol, Russian Federation

**Abstract.** Samples of silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) were obtained based on the acid decomposition of mineral raw materials (nepheline). The obtained samples were studied by chemical analysis, BET, BJH, etc. It was found that according to the content of impurities, SiO<sub>2</sub> samples were almost identical to pyrogenic amorphous silicon dioxide obtained from reactive raw materials (pharmaceutical preparation "Polysorb MP") and have an increased, compared to "Polysorb MP" specific external surface (by 1.1-1.9 times) and specific pore volume (by



~1.4 times). Based on the obtained values of the specific capacity of the adsorption monolayer of the surface of SiO<sub>2</sub> samples and changes in the Gibbs energy ( $\Delta G^\circ$ ) in the process of sorption, it was concluded that the method for obtaining them does not possess significant influence on the physicochemical properties of their surfaces and the mechanism of nitrogen and water vapour sorption. The assumption about the prospects of using silicon dioxide, obtained on the basis of acid processing of mineral raw materials, as an enterosorbent in therapeutic practice was made.

**Keywords:** nepheline, amorphous silica, structural-surface properties, specific surface area, specific pore volume, sorption.

**For citation:** Maiorov D.V., Velyaev Yu.O. Structural-surface and sorption properties of silicon dioxide obtained from nepheline-containing raw materials. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 725-736. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10715>

## Введение

Развитие медицины и фармацевтической промышленности в современном мире, безусловно, способствует увеличению численности населения нашей планеты. Вместе с этим, вопросы пищевой безопасности, связанные с возможной миграцией в пищевое сырьё и питьевую воду опасных для здоровья человека токсикантов, а также пути борьбы с последствиями пищевых отравлений, вызванными этими контаминантами-загрязнителями, по-прежнему не теряют своей актуальности. В настоящее время все большее распространение в профилактике и лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), сопровождающихся интоксикацией организма, получает метод энтеросорбции, в основе которого лежит применение разнообразных по своему химическому составу и свойствам сорбентов (энтеросорбентов), эффективность которых была многократно подтверждена в клинических испытаниях [1-4]. Метод находит применение в таких областях, как пред- и послеоперационная терапии онкологических больных [5], при попадании токсических веществ в ЖКТ, при аллергии или после курса противопаразитарного лечения в качестве детоксиканта и ряде других, а также способствует улучшению деятельности органов пищеварения и организма в целом [6, 7].

Согласно [8] энтеросорбенты – это лекарственные средства, способные адсорбировать в пищеварительном тракте различные химические вещества и биологи-

ческие объекты эндо- и экзогенного происхождения, не вступая с ними в химическую реакцию, и выводить их по выделительной системе человека, не взаимодействуя при этом с ЖКТ. Вместе с этим, они не должны взаимодействовать и с органическими веществами, входящими в состав пищевых объектов, такими как нуклеотиды, углеводы, липоидные вещества, витамины и другие, чтобы не снижать пищевую ценность пищевой продукции, а также не нарушать обменные процессы, протекающие с участием молекул, извлекаемых организмов из продуктов питания. Кроме того, сырьё, используемое для производства таких лекарственных препаратов, должно быть относительно дешёвым, чтобы доступ к получаемым фармацевтическим препаратам был у широкого круга населения, в том числе и с небольшими доходами.

Процесс связывания токсинов энтеросорбентами происходит на границе раздела фаз за счет слабых электростатических взаимодействий сорбируемых молекул с атомами или группами атомов, расположенных на поверхности сорбента. Как правило, чем больше удельная (сорбционная) поверхность сорбента, тем выше его сорбционная активность [2, 4, 9, 10].

На сегодняшний день одними из веществ, удовлетворяющих выше описанным требованиям, являются аморфный высококислотный диоксид кремния [11-15], либо силикатные минералы на основе монтмориллонита, относящегося к подклассу слоистых силикатов [16].

Соответственно, логичным является то, что в настоящее время, для большинства энтеросорбентов характерно использование в качестве основного действующего компонента аморфного диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), получаемого из реактивного сырья. Например, отечественный энтеросорбент «Полисорб МП» состоит из него практически на 100% [17]. В тоже время, одним из основных поставщиков  $\text{SiO}_2$  в мире является немецкая химическая компания «Evonik Degussa AG», производящая пирогенную двуокись кремния путем взаимодействия четыреххлорного кремния с парами воды [18, 19]. Однако использование такого дорогостоящего сырья предопределяет как высокую стоимость самого продукта (двуокиси кремния), так и препаратов на его основе.

Снижение стоимости конечного продукта для повышения его конкурентоспособности на рынке возможно либо за счёт упрощения и совершенствования технологической схемы его получения, либо за счёт внедрения новой технологии, работающей на дешёвом исходном сырье. Таким исходным сырьём может быть нефелин – алюмосиликатный минерал  $(\text{NaK})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , который получают в качестве попутного продукта при обогащении апатито-нефелиновых руд в ОАО «Апатит» (Кировск, Мурманская обл.), и который практически не используется и складывается в виде нефелиновых «хвостов» в огромных количествах не далеко от места его производства, что существенно ухудшает, в виду его мелкодисперсности, экологическую обстановку в регионе.

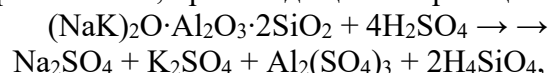
В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны способы получения диоксида кремния на основе кислотной переработки нефелинового концентрата (НК) [20, 21], первой стадией которых является разложение нефелина, входящего в состав НК, разбавленной кислотой (15-20%) с получением кремнеземсодержащего раствора,

из которого тем или иным способом выделяется мелкодисперсный диоксид кремния, обладающей развитой удельной поверхностью. Детальное описание технологических параметров процессов приведено ниже в разделе «Экспериментальная часть и методы исследования».

В связи с вышесказанным, большой интерес вызывало сравнение структурно-поверхностных и сорбционных свойств получаемого на основе нефелина  $\text{SiO}_2$  с энтеросорбентом «Полисорб МП» [17] (образец 1), чья эффективность доказана практикой их использования среди населения. В данной работе представлены результаты этих исследований.

### Экспериментальная часть

Для получения образцов диоксида кремния был использован нефелиновый концентрат (НК) состава, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 28.59;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 14.05;  $\text{K}_2\text{O}$  – 7.25;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3.82;  $\text{SiO}_2$  – 43.3; прочие – остальное. Разложение НК осуществляли в течение 15 минут 16%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при ее расходе 100% от стехиометрии по реакции 1 на  $\Sigma([\text{Al}_2\text{O}_3], [\text{Na}_2\text{O}], [\text{K}_2\text{O}])$ , где  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ,  $[\text{Na}_2\text{O}]$ ,  $[\text{K}_2\text{O}]$  – содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  в НК, %, соответственно. По завершении процесса разложения, происходящего по реакции



кремнеземсодержащий раствор отделяли от кислотонерастворимого минерального остатка фильтрованием на лабораторном нутч-филт্রে и, с целью снижения солесодержания в растворе, охлаждали его до  $10^\circ\text{C}$ , в результате чего происходила кристаллизация алюмокалиевых квасцов  $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$ , которые также отделяли фильтрацией.

Образец 2 был получен выделением  $\text{SiO}_2$  из кремнеземсодержащего раствора методом постепенной равномерной дозированной его подачи в течение 3-х часов в нагретую до  $115^\circ\text{C}$  40% серную кислоту в присутствии затравки  $\text{SiO}_2$ , после чего пульпу дополнительно выдерживали 30

минут для завершения процесса осаждения  $\text{SiO}_2$  [20]. Осадок диоксида кремния отделяли от сернокислого раствора фильтрацией, промывали до рН промывной воды  $\sim 7$  и отсутствия в ней сульфат-иона (по  $\text{Ba}^{2+}$ ), после чего сушили до постоянной массы при  $105^\circ\text{C}$  и анализировали.

Для получения образца № 3 кремнеземсодержащий раствор желатинизировали, полученный гель  $\text{SiO}_2$  сушили при  $170^\circ\text{C}$ , после чего его промывали водой до рН промывной воды  $\sim 7$  и отсутствия в ней сульфат-иона (по  $\text{Ba}^{2+}$ ) [21], сушили до постоянной массы при  $105^\circ\text{C}$  и анализировали.

Химический состав образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, а также масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-е. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на приборе SHIMADZU XRD-6000 в диапазоне углов  $2\theta$  от  $6$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Структурно-поверхностные характеристики образцов  $\text{SiO}_2$  определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и VJH.

Изучение сорбции паров воды проводили на образцах массой  $\sim 0.5$  г, предварительно высушенных при  $150^\circ\text{C}$ . Образцы размещались в эксикаторах, в которые были залиты растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  заданной концентрации. По истечении определенных промежутков времени навески извлекались и взвешивались. Количество поглощенной (сорбированной) влаги  $a_\tau$  рассчитывали по уравнению:

$$a_\tau = \frac{m_\tau - m_n}{m_n}, \text{ г/г}, \quad (1)$$

где  $m_n$  и  $m_\tau$  – начальная масса навески и масса навески в момент времени  $\tau$  соответственно, г.

Обработку полученных результатов проводили по линейной форме уравнения БЭТ (С. Брунауэр, Т. Эммэтт, и Э. Тэллер), позволяющей производить расчет

емкости адсорбционного монослоя сорбента и удельной поверхности мезопористых веществ:

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P}{P_s}-1\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C}, \quad (2)$$

где  $P$  – давление газа,  $P_s$  – давление его насыщенных паров,  $Q$  – масса газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_s$ ,  $Q_m$  – максимальная емкость адсорбционного монослоя сорбента,  $C$  – константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент-адсорбат:

$$-\Delta G^0 = RT \ln C, \quad (3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8.314 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K})^{-1}$ ,  $T$  – термодинамическая температура, К.

Точность аналитического определения экспериментальных данных (содержание примесей, влагоемкость) составляла  $\pm 5\%$ . Математическая обработка полученных результатов, построение графиков осуществлялась в среде программного обеспечения Excel 2010 и Grapher 4.0.

### Обсуждение результатов

По данным РФА (рис. 1), все образцы являются рентгеноаморфными продуктами. В таблице 1 приведено содержания примесей и потери при прокаливании (п.п.п.) синтезированных образцов  $\text{SiO}_2$  и образца сравнения (№ 1, «Полисорб МП»). Из данных таблицы видно, что наиболее чистым по примесям является образец № 1 («Полисорб МП»). Это, учитывая возможный метод его получения, и то, что для его синтеза используются чистые (реактивные) исходные вещества, было ожидаемо. Суммарное содержание примесей в образцах № 2 и 3, полученных из минерального сырья, составляет менее  $0.3\%$ , что незначительно превышает этот показатель для «Полисорба МП» ( $<0.2\%$  [17, 18]).

На рисунке 2 представлены изотермы сорбции-десорбции азота образцами  $\text{SiO}_2$ . Вид изотерм может быть отнесен,

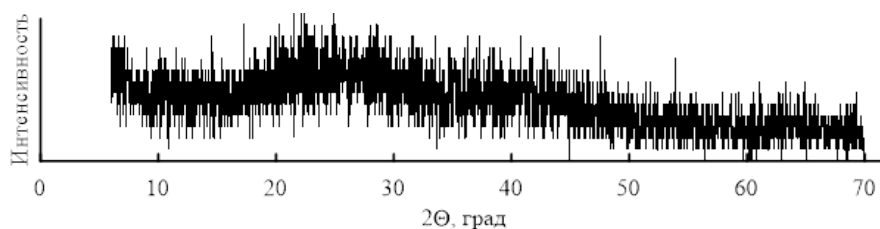


Рис. 1. Дифрактограмма образца 2 (дифрактограммы образцов 1 и 3 аналогичны и не приводятся)

Fig. 2. Diffraction pattern of sample 2 (diffraction patterns of samples 1 and 3 are similar and not shown).

Таблица 1. Содержание примесей в образцах SiO<sub>2</sub>

Table 1. Impurity content in SiO<sub>2</sub> samples

№ образца	Содержание примесей, мас. %					П.п.п. *, мас. %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
1	0.011	0.022	0.012	0.016	н.о.	4.15
2	0.055	0.072	0.048	0.077	н.о.	10.00
3	0.091	0.028	0.021	0.057	0.032	7.09

\*1000°C; 2 часа.

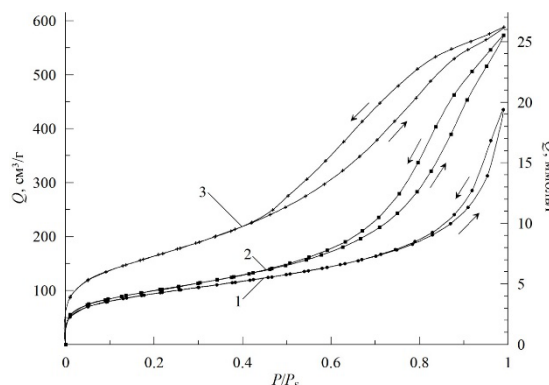


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции азота образцами SiO<sub>2</sub> (зависимость количества адсорбированного N<sub>2</sub> (Q) от относительного давления (P/P<sub>S</sub>) (здесь и далее номер кривой соответствует номеру образца).

Fig. 2. Sorption-desorption isotherms of nitrogen by SiO<sub>2</sub> samples (dependence of the amount of adsorbed N<sub>2</sub> (Q) on relative pressure (P/P<sub>S</sub>) (hereinafter, the curve number corresponds to the sample number).

по классификации, предложенной в [22, 23], к изотерме IV(a) типа, которая ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах, о чем свидетельствует выраженная петля гистерезиса, основной причиной которого является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах ( $2 < d_{\text{пор}} < 50$  нм). Начальный участок этой изотермы аналогичен изотерме типа II. Характерное смыкание петли гистерезиса на изотерме в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3, а также отсутствие значительного увеличения количества

адсорбированного азота в области давлений  $P/P_S < 0.1$ , свидетельствует об отсутствии (или незначительном количестве) в образцах микропор ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм). Так же можно отметить, что площадь петли гистерезиса  $S_H$  увеличивается с номером образца ( $S_H^1 < S_H^2 < S_H^3$ ), что свидетельствует об увеличении в общем объеме их доли объема пор, приходящего на мезопоры.

В таблице 2 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства исследованных образцов SiO<sub>2</sub>. Как видно из представленных данных, удельная внеш-

Таблица 2. Структурно-поверхностные свойства SiO<sub>2</sub>  
 Table 2. Structural-surface properties of SiO<sub>2</sub>

Показатель	Номер образца		
	1	2	3
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	331.43	355.11	594.41
2. Удельная поверхность микропор (d < 1.7 нм), м <sup>2</sup> /г	24.29	17.76	-
3. Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	307.15	337.35	594.41
4. Удельный объем микропор (d < 1.7 нм), см <sup>3</sup> /г	0.0115	0.0072	-
5. Удельный объем пор (1.7 нм ≤ d ≤ 300 нм), ВЖН (десорбционная ветвь), см <sup>3</sup> /г	0.6105	0.8618	0.8688

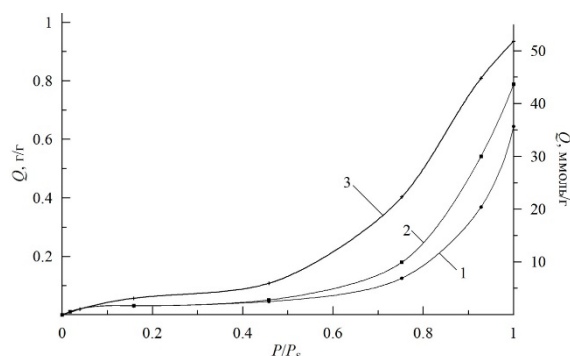


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды образцами SiO<sub>2</sub> (зависимость количества адсорбированной H<sub>2</sub>O (Q) от относительного давления (P/P<sub>s</sub>)).

Fig. 3. Water vapour sorption isotherms by SiO<sub>2</sub> samples (dependence of the amount of adsorbed H<sub>2</sub>O (Q) on relative pressure (P/P<sub>s</sub>)).

ная поверхность образцов 1 и 2 практически одинакова и существенно (в ~1.9 раза) отличается от аналогичного показателя образца 3 (310÷340 и ~600 м<sup>2</sup>/г соответственно). Это можно объяснить тем, что в процессе их получения формирование частиц SiO<sub>2</sub> растянуто во времени и происходит по механизму укрупнения первичных (зародышевых) частиц за счет кристаллизации (поликонденсации) на их поверхности молекул SiO<sub>2</sub> из внешней (газовой или жидкой) среды, в результате чего образуются относительно большие глобулы SiO<sub>2</sub>. При последующих отмывке от примесей солей и сушке происходит их сжатие с дальнейшим уменьшением удельной поверхности и снижением доли пор малого диаметра за счет их схлопывания с образованием более крупных пор между агломератами частиц, что подтверждается выводами, сделанными при рассмотрении изотерм сорбции-десорбции (рис. 2). В отличие от этого, процесс образования частиц SiO<sub>2</sub> образца 3

проходит через стадию желатинизации кремнеземсодержащего раствора с образованием жесткой пространственной сетки, в структуру которой внедрены соли Al, Na и прочих примесей. При последующей отмывке происходит их удаление с сохранением жесткой структуры, не претерпевающей сильных изменений при сушке. В результате этого сформированные частицы SiO<sub>2</sub> сохраняют свою пористую структуру и, соответственно, высокую величины удельной поверхности. При этом мелкопористая структура не претерпевает значительных изменений.

Вместе с этим, образцы 2 и 3 обладают существенно большими (в ~1.4 раза) объемами пор, что, совместно с повышенными значениями, особенно для образца 3, их удельных поверхностей, позволяет предположить о более высокой их адсорбционной емкости по отношению к токсичным примесям, особенно в случае полислойной адсорбции.

На рисунке 3 представлена изотерма сорбции паров воды на исследованных



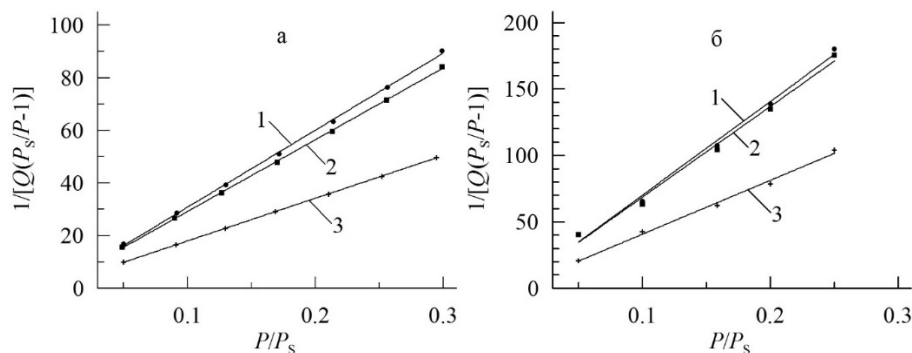


Рис. 4. Зависимость  $(1/[Q(P_s/P-1)]) - P/P_s$  для образцов  $\text{SiO}_2$ :  
 а – сорбция  $\text{N}_2$ ; б – сорбция паров  $\text{H}_2\text{O}$ .

Fig. 4. Dependency  $(1/[Q(P_s/P-one)]) - P/P_s$  for  $\text{SiO}_2$  samples

образцах  $\text{SiO}_2$ . Детальный её анализ показывает, что при значениях  $P/P_s$  менее 0.5 большее влияние на влагоемкость ( $Q$ ) оказывает удельная поверхность образца ( $S_{уд.}$ ), чем его удельный объем пор ( $V_{пор}$ ). Так образцы 1 и 2, имеющие практически равные значения  $S_{уд.}$  (табл. 2), но существенно различающиеся по показателю  $V_{пор}$ , обладают практически одинаковым показателем влагоемкости ( $\sim 1.7$  и  $\sim 2.6$  г/г при значениях  $P/P_s$  0.16 и 0.45 соответственно). Вместе с этим, образец 3, имеющий одинаковое с образцом 2 значение объема пор (0.86-0.87  $\text{cm}^3/\text{г}$ ), но значительно превышающий последний по удельной поверхности (в  $\sim 1.8$  раза), имеет влагоемкость, в  $\sim 2$  раза большую, по сравнению с образцом 2, что хорошо согласуется с значениями их  $S_{уд.}$ . При увеличении относительного давления паров воды выше 0.5, влагоемкость образца 2 повышается более в сильной степени, чем у образца 1, приближаясь к этому показателю образца 3. Это можно объяснить тем, что при малых значениях  $P/P_s$  сорбция паров воды происходит исключительно на поверхности пор, в то время как при повышении  $P/P_s$  выше 0.5 существенный вклад в сорбцию начинает вносить явление капиллярной конденсации паров воды в объеме пор образцов.

Для расчета показателей  $Q_m$  и  $C$  в уравнении БЭТ (2) для сорбции паров воды образцами  $\text{SiO}_2$  и проверки применимости уравнения БЭТ, лежащей в основе ал-

горитма вычисления удельной поверхности, а так же подтверждения мезопористого характера образцов, были построены зависимости  $(1/[Q(P_s/P-1)])$  от относительного давления азота  $P/P_s$  для исследованных образцов  $\text{SiO}_2$  (рис. 4).

Известно, что уравнение БЭТ может быть применено к расчету поверхности мезопористых веществ в случае, если хотя бы на небольшом участке изотермы зависимость  $(1/[Q(P_s/P-1)])$  от  $P/P_s$  будет линейной [24]. Для большинства твердых веществ линейная зависимость на небольшом участке изотермы в пределах значений относительного давления от 0.05 до 0.35. Как видно из рисунка 3, для всех образцов  $\text{SiO}_2$  построенные графики являются линейными (таблица 3) (коэффициент корреляции составил более 0.99), что говорит о хорошей применимости метода БЭТ для расчета удельной поверхности исследованных образцов и определения показателей  $Q_m$  и  $C$ .

При сравнении уравнения БЭТ (2) с уравнениями прямых, представленных в таблице 3, видно, что  $\text{tg}\alpha = (C-1)/(Q_m C)$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $Y = 1/(Q_m C)$ . Решая полученную систему уравнений, были найдены значения  $Q_m$  и  $C$  для каждого конкретного случая. Результаты математической обработки представлены в таблице 4. Там же представлены значения изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ), в процессе сорбции, рассчитанные по уравнению (3) и значения удельной емкости монослоя поверхности образцов  $\text{SiO}_2$  ( $Q_{m(s)}$ ),



Таблица 3. Уравнения прямых зависимости ( $1/[Q(P_s/P-1)] \sim f(P/P_s)$ ) (рисунок 3)

Table 3. Equations of direct dependence ( $1/[Q(P_s/P-one)] \sim f(P/P_s)$ ) (Figure 3)

Сорбат	№ обр.	Уравнение прямой	$R^2$
N <sub>2</sub>	1	$y=1.595+292.62 \cdot x$	0.999
	2	$y=1.974+272.62 \cdot x$	0.999
	3	$y=1.822+162.22 \cdot x$	0.999
H <sub>2</sub> O	1	$y=0.3847+704.61 \cdot x$	0.993
	2	$y=0.4025+681.82 \cdot x$	0.992
	3	$y=0.2758+404.88 \cdot x$	0.994

Таблица 4. Результаты математической обработки изотермы сорбции азота образцами SiO<sub>2</sub>

Table 4. Results of mathematical processing of the nitrogen sorption isotherm by SiO<sub>2</sub> samples

Сорбат	№ обр.	$\frac{1}{(Q_m C)}$	$\frac{(C-1)}{(Q_m C)}$	$Q_m$ , моль/г	$C$	$\Delta G^\circ$ , Дж/моль	$Q_{m(s)} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>
N <sub>2</sub>	1	1.595	292.62	$3.40 \cdot 10^{-3}$	184.419	-12716	10.26
	2	1.474	272.62	$3.64 \cdot 10^{-3}$	139.138	-12029	10.24
	3	1.822	162.22	$6.10 \cdot 10^{-3}$	89.995	-10967	10.25
H <sub>2</sub> O	1	0.3847	704.61	$1.42 \cdot 10^{-3}$	1832.375	-18312	4.28
	2	0.4025	681.82	$1.47 \cdot 10^{-3}$	1694.859	-18122	4.13
	3	0.2758	404.88	$2.47 \cdot 10^{-3}$	1468.563	-17773	4.15

равные отношению максимальная емкость адсорбционного монослоя сорбента ( $Q_m$ , табл. 3) к величине удельной поверхности образцов ( $S_{уд}$ , табл. 2):  $Q_{m(s)} = Q_m / S_{уд}$ , моль/м<sup>2</sup>.

Постоянство значений  $Q_{m(s)}$  образцов как в случае сорбции N<sub>2</sub>, так и сорбции паров воды свидетельствует о том, что структура поверхности всех образцов (тип и количество сорбционных центров на единицу) аналогична (отклонение от среднего значения составляет менее 0.1 и 2% соответственно). Это подтверждается и значениями изменений энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в процессе сорбции, которые лежат в относительно узком диапазоне значений (10900-12700 и 17700-18300 Дж/моль соответственно; отклонение от среднего значения составляет не более 8%), что свидетельствует о неизменности механизма процесса сорбции.

С целью определения экономической эффективности технологий производства диоксида кремния на основе сернокислотного разложения нефелина, нами была произведена их технико-экономическая оценка.

В основу расчетов были положены себестоимости сырья, необходимого для производства АК по разработанным технологиям – нефелинового концентрата и серной кислоты, которые составляют 40.1 \$USD/т [25] (или 2332.84 руб./т, курс ЦБ РФ на 28.09.2022 г. – 58.1756 руб./\$USD [26] и 2700 руб./т [27] соответственно. С учетом того, что для получения 1 т АК из нефелинового концентрата требуется ~4 т НК и ~4т H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (94%), а доля затрат на сырье в структуре общих затрат в данной отрасли химической промышленности (основная химия) составляет ~50% [28], себестоимость получения 1 т АК составит 40-41 тыс.руб./т.

В качестве образца сравнения был взят диоксид кремния (пирогенный диоксид кремния) с оптовой ценой 7.14 \$USD/кг [29] (или 415 тыс.руб./т). Принимая во внимание, что при затаривании товарной продукции ее отпускная цена возрастает в 2-5 раз в зависимости от объема тары, себестоимость такого продукта составит не менее 80 тыс.руб./т, что более, чем в 2 раза превышает себестоимость АК, получаемого по разработанным технологиям.



### Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что по содержанию примесей (Al, Fe, Na и K) образцы SiO<sub>2</sub>, полученные кислотной переработкой минерального сырья (нефелина) практически идентичны пирогенному аморфному диоксиду кремния, получаемому из реактивного сырья (фармацевтический препарат «Полисорб МП»). Кроме того, получаемые на основе переработки минерального сырья диоксиды кремния обладают повышенной, по сравнению с «Полисорбом МП» удельной внешней поверхностью (в 1.1-1.9 раза) и удельным объемом пор (в ~1.4 раза). Таким образом, способ получения аморфного диоксида кремния не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства их поверхностей и механизм сорбции азота, что подтверждается неизменными значениями как удельной емкости адсорбционного монослоя поверхности образцов SiO<sub>2</sub>, так и величиной изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в процессе сорбции.

### Список литературы

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка. 2003. 416 с.
2. Энтеросорбция: под ред. Н.А. Белякова. Л.: Центр сорбционных технологий. 1991. 329 с.
3. Hamdani K., Cheng K.L. Adsorption of biochemically significant phosphates on silica // *Coll. and Surf.* 1992. Vol. 63. P. 29-31.
4. Harley J.D., Margolis J. Hemolytic activity of colloidal silica // *Nature*. 1961. Vol. 189. P. 1010-1011.
5. Калев О.Ф., Коробкин А.В., Захарова М.Н. Полисорб МП при энтеропатии и проявлениях токсичности химиотерапии у больных острым миелобластным лейкозом // *Врач*. 2007. № 10. С. 46-48.

Проведенная оценка экономической эффективности производства АК показала, что себестоимость диоксидов кремния, полученных по разработанным технологиям, более чем в 2 раза ниже, чем у присутствующего на рынке пирогенного аморфного кремнезема.

Исходя из полученных физико-химических и структурно-поверхностных характеристик высокодисперсного аморфного диоксида кремния, получаемого из нефелинового концентрата, можно предположить, что его сорбционные свойства будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к энтеросорбентам. Для доказательства использования данного продукта в терапевтической практике необходимо проведение доклинических исследований по определению его биосовместимости и функциональной активности.

### 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. Пискун Р.П., Пентюк А.А., Серкова В.К., Полеся Т.Л., Савицкий Е.А. Enterosorbents in the treatment of atherosclerosis // *Eksp Klin Farmakole*. 1998. Т. 61, № 2. С. 69-74.
7. Меньшикова С.В., Кетова Г.Г., Попилов М.А. Малоизвестные свойства полисорба // *Токсикология*. 2018. № 1 (59). С. 32-34.
8. ОФС.1.2.3.0021.15. Определение адсорбционной активности энтеросорбентов.
9. Загузин А.С., Романенко А.В., Бухтиярова М.В. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, Вып. 8. С. 1079-1090.
10. Кузнецов Т.Ф., Еременко С.И. Синтез мезопористого кремнезема аэрогелевого типа // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76, № 3. С. 356-362.



11. Ukmar T., Planinsek O. Ordered Mesoporous Silicates as Matrices for Controlled Release of Drugs // *Acta Pharm.* 2010. Vol. 60. P. 373-385.
12. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles as a Universal Platform for Drug Delivery // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 435-451.
13. Короткий Н.Г., Тихомиров Т.А., Таганов А.В., Короткий В.Н., Тихомиров А.А. Применение энтеросорбентов на основе сверхвысокодисперсного диоксида кремния в комплексной терапии атопического дерматита // *Клиническая дерматология и венерология.* 2016. № 5. С. 44-50.
14. Tieroshyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal silicon dioxide in tablet form (carbwhite) efficacy in patients with acute diarrhea: Results of randomized, double-blind, placebo-controlled, multi-center study // *Scientific Reports.* 2020. Vol. 10. pp. 6344-6352.
15. Краснова Л.И., Баранова И.П., Дубиновская Е.В., Курмаева Д.Ю., Попилов М.А. Некоторые особенности терапии острых кишечных инфекций у взрослых и детей // *Инфекционные болезни: новости, мнения, обучение.* 2020. № 9(4). С. 92-97.
16. Жилиякова Е.Т., Новиков О.О., Бондарев А.В., Фролов Г.В. Определение технологических и адсорбционных показателей медицинских глин // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация.* 2013. № 18(161). С. 229-234.
17. Инструкция по медицинскому применению лекарственного препарата «Полисорб МП». Рег. номер PN001140/01.
18. Электронный ресурс: <https://sorbrate.evonik.com>. Дата обращения: 21.02.2022 г.
19. Электронный ресурс: <https://neochemical.ru/File/AEROSIL-product-overview-RU.pdf>. Дата обращения: 22.02.2022 г.
20. Пат. 2179527 РФ. Способ переработки силикатного сырья / Захаров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5.
21. Пат. 2179153 РФ. Способ получения диоксида кремния / Захаров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.; опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
22. Грег С., Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир. 1984. 306 с.
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry.* 2015. Vol. 87, Is. 9-10. P. 1051-1069.
24. Яковлева Н.В. Исследование характеристик пористости объемно-пористых нанокатализаторов на основе оксида алюминия и интерметаллидов системы никель-алюминий // *Вопросы материаловедения.* 2013. № 1(73). С. 95-101.
25. Электронный ресурс: <https://www.kommersant.ru/doc/661877>; дата обращения 28.09.2022 г.
26. Электронный ресурс: <https://www.banki.ru/products/currency/cb/>; дата обращения 28.09.2022 г.
27. Электронный ресурс: <https://transchemical.ru/acid/sulfuric>; дата обращения 28.09.2022 г.
28. Меньшова В.П., Тобелко И.Л. Экономика химической промышленности. М.: Высшая школа. 1982. 303 с.
29. Электронный ресурс: <https://exportv.ru/zavod/dioksid-kremniya-ot-proizvoditelya.html>; дата обращения 28.09.2022 г.

## References

1. Medicinskaja himija i klinicheskoe primenienie dioksida kremnija: pod red. A.A. Chujko. Kiev: Naukova dumka, 2003, 416 p. (In Russ.)
2. Jenterosorbciija: pod red. N.A. Beljakova. L.: Centr sorbcionnyh tehnologij, 1991. 329 p. (In Russ.)



3. Hamdani K., Cheng K.L. Adsorption of biochemically significant phosphates on silica. *Coll. and Surf.* 1992; 63: 29-31.
4. Harley J.D., Margolis J. Hemolytic activity of colloidal silica. *Nature.* 1961; 189: 1010-1011.
5. Kalev O.F., Korobkin A.V., Zaharova M.N. Polisorb MP in enteropathy and manifestations of chemotherapy toxicity in patients with acute myeloblastic leukemia. *Vrach.* 2007; 10: 46-48. (In Russ.)
6. Piskun R.P., Pentjuk A.A., Serkova V.K., Polesja T.L., Savickij E.A. Enterosorbents in the treatment of atherosclerosis. *Eksp Klin Farmakole.* 1998; 61(2): 69-74.
7. Men'shikova S.V., Ketova G.G., Popilov M.A. Little-known properties of Polisorb. *Toksikologija.* 2018; 1(59): 32-34. (In Russ.)
8. OFS.1.2.3.0021.15. Opredelenie adsorbционной активности жентеросорбентов. (In Russ.)
9. Zaguzin A.S., Romanenko A.V., Buhtijarova M.V. Sintez oksidov aljuminija s kontroliruemymi teksturnymi i prochnostnymi harakteristikami. *Zhurnal prikladnoj himii.* 2020; 93(8): 1079-1090. (In Russ.)
10. Kuznecov T.F., Eremenko S.I. Sintez mezoporistogo kremnezema ajerogel'nogo tipa. *Kolloidnyj zhurnal.* 2014; 76(3): 356-362. (In Russ.)
11. Ukmar T., Planinsek O. Ordered Mesoporous Silicates as Matrices for Controlled Release of Drugs. *Acta Pharm.* 2010; 60: 373-385. <https://doi.org/10.2478/v1007-010-0037-4>
12. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles as a Universal Platform for Drug Delivery. *Chem. Mater.* 2014; 26: 435-451. <https://doi.org/10.1021/cm402592t>
13. Korotkij N.G., Tihomirov T.A., Taganov A.V., Korotkij V.N., Tihomirov A.A. Primenenie jenterosorbentov na osnove sverhvyokodispersnogo dioksida kremnija v kompleksnoj terapii atopicheskogo dermatita. *Klinicheskaja dermatologija i venerologija.* 2016; 5: 44-50. (In Russ.)
14. Tiershyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal silicon dioxide in tablet form (carbwhite) efficacy in patients with acute diarrhea: Results of randomized, double-blind, placebo-controlled, multi-center study. *Scientific Reports.* 2020; 10: 6344-6352.
15. Krasnova L.I., Baranova I.P., Dubinovskaja E.V., Kurmaeva D.Ju., Popilov M.A. Nekotorye osobennosti terapii ostryh kishechnyh infekcij u vzroslyh i detej. *Infekcionnye bolezni: novosti, mnenija, obuchenie.* 2020; 9(4): 92-97. (In Russ.)
16. Zhiljakova E.T., Novikov O.O., Bondarev A.V., Frolov G.V. Opredelenie tehnologicheskikh i adsorbционных pokazatelej medicinskih glin. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Medicina. Farmacija.* 2013; 18(161): 229-234. (In Russ.)
17. Instrukcija po medicinskomu primeniju lekarstvennogo preparata «Polisorb MP». Reg. nomer RN001140/01. (In Russ.)
18. Jelektronnyj resurs: <https://corporate.evonik.com>. Accessed: 21.02.2022. (In Russ.)
19. Jelektronnyj resurs: <https://neochemical.ru/File/AEROSIL-product-overview-RU.pdf>. Accessed: 22.02.2022. (In Russ.)
20. Pat. 2179527 RF. Sposob pererabotki silikatnogo syr'ja / Zaharov D.V., Zaharov K.V., Matveev V.A., Majorov D.V.; opubl. 20.02.2002, Bjul. No 5. (In Russ.)
21. Pat. 2179153 RF. Sposob poluchenija dioksida kremnija / Zaharov D.V., Zaharov K.V., Matveev V.A., Majorov D.V.; opubl. 10.02.2002, Bjul. No 4. (In Russ.)
22. Greg S., Sing. Adsorbciija, udel'naja poverhnost', poristost'. Per. s angl. 2-e izd. Moscow, Mir Publ., 1984, 306 p. (In Russ.)
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and poresize distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry.* 2015; 87(9-10): 1051-1069.



<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

24. Jakovleva N.V. Issledovanie harakteristik poristosti ob#emno-poristykh nanokatalizatorov na osnove oksida aljuminija i intermetallidov sistemy nikel'-aljuminij. *Voprosy materialovedenija*. 2013; No 1(73): 95-101. (In Russ.)

25. Jelektronnyj resurs: <https://www.kommersant.ru/doc/661877>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

26. Jelektronnyj resurs: <https://www.banki.ru/products/currency/cb/>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

27. Jelektronnyj resurs: <https://transchemical.ru/acid/sulfuric>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

28. Men'shova V.P., Tobelko I.L. *Jekonomika himicheskoj promyshlennosti*. M.: Vysshaja shkola. 1982. 303 p. (In Russ.)

29. Jelektronnyj resurs: <https://exportv.ru/zavod/dioksid-kremniya-ot-proizvoditelya.html>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**Д.В. Майоров** – к.т.н., старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

**Ю.О. Веляев** – к.т.н., доцент кафедры «Пищевые технологии и оборудование», Севастопольский государственный университет, Политехнический институт, Севастополь, Россия

**D.V. Mayorov** – PhD in Technology, senior research associate. Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russian Federation, e-mail: [d.maiorov@ksc.ru](mailto:d.maiorov@ksc.ru)

**Yu.O. Velyaev** – PhD in Technology, associate professor of the department "Food Technologies and Equipment", Sevastopol State University, Polytechnic Institute, Sevastopol, Russian Federation, e-mail: [yovelyaev@yandex.ru](mailto:yovelyaev@yandex.ru)

*Статья поступила в редакцию 20.04.2022; одобрена после рецензирования 04.10.2022; принята к публикации 16.11.2022.*

*The article was submitted 20.04.2022; approved after reviewing 04.10.2022; accepted for publication 16.11.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.5

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10716

### Сорбционное извлечение ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированного полиаллиламина в динамических условиях

Юлия Сергеевна Петрова<sup>1</sup>,

Латифа Махир кызы Алифханова<sup>1</sup>✉, Ксения Ярославовна Кузнецова<sup>1</sup>,

Людмила Константиновна Неудачина<sup>1</sup>, Александр Викторович Пестов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, alifkhanova@rambler.ru✉

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию сорбции ряда ионов металлов (меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), магния (II), стронция (II), бария (II), серебра (I)) в динамических условиях сорбентами на основе сшитого эпихлоргидрином сульфоэтилированного полиаллиламина с различными степенями модифицирования (СМ) сульфоэтильными группами – 0.5 и 1.0 (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно). Эксперимент осуществлялся путем пропускания исследуемого раствора через патрон, содержащий исследуемый сорбент с определенной СМ. Контроль содержания ионов металлов в исходном растворе и порциях раствора, выходящего из патрона, осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. В результате получены динамические выходные кривые ионов меди (II) и серебра (I) из бинарных и многокомпонентных (в присутствии ряда ионов переходных и щелочноземельных металлов) растворов при их сорбции СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0. Рассчитаны значения динамической емкости сорбентов, а также коэффициентов селективности серебра (I) по отношению к сопутствующим ионам металлов. Установлено, что СЭПАА 0.5 позволяет селективно и количественно извлекать серебро (I) из многокомпонентных растворов. Максимальной селективности концентрирования при этом отвечает рН 6.0, максимальной сорбции – рН 5.0. Сорбент со степенью модифицирования 1.0 в динамических условиях характеризуется относительно невысокими значениями емкости по всем исследуемым ионам металлов. Установлена закономерность уменьшения селективности сорбции и количества сорбированного серебра (I) с ростом степени модифицирования полиаллиламина сульфоэтильными группами, несмотря на то что ранее для статических условий нами получен противоположный результат. На основании полученных данных сделано предположение о преобладании механизма ионообменного взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента при извлечении их материалом с максимальной СМ – СЭПАА 1.0. Получены кривые элюирования серебра (I) и меди (II) с поверхности сорбентов, показано, что количественная десорбция достигается при использовании 50.0 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотной кислоты.

**Ключевые слова:** серебро, динамика сорбции, сульфопроизводные, аминопolyмеры.

**Благодарности:** исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052>

**Для цитирования:** Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Кузнецова К.Я., Неудачина Л.К., Пестов А.В. Сорбционное извлечение ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированного полиаллиламина в динамических условиях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 737-747. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10716>



Original article

## **Sorption extraction of metal ions by materials based on sulfoethylated poly(allylamine) under dynamic conditions**

**Yulia S. Petrova<sup>1</sup>, Latifa M.k. Alifkhanova<sup>1✉</sup>, Kseniia I. Kuznetsova<sup>1</sup>,  
Ludmila K. Neudachina<sup>1</sup>, Alexander V. Pestov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation, alifkhanova@rambler.ru✉

<sup>2</sup>Institute of Organic Synthesis named after I.Ya. Postovsky, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

**Abstract.** The study is devoted to the investigation of the sorption of a number of metal ions (copper (II), nickel (II), cobalt (II), zinc (II), cadmium (II), calcium (II), magnesium (II), strontium (II), barium (II), silver (I)) under dynamic conditions with sorbents based on sulphoethylated poly(allylamine) cross linked with epichlorohydrin with various degrees of modification (DM) by sulphoethyl groups, 0.5 and 1.0 (SEPAA 0.5 and SEPAA 1.0, respectively). The experiment was carried out by passing the test solution through a cartridge containing the test sorbent with a certain DM. The content of metal ions in the initial solution and portions of the solution leaving the cartridge was monitored by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. As a result, dynamic output curves of copper (II) and silver (I) ions from binary and multicomponent (in the presence of a number of transition and alkaline earth metal ions) solutions were obtained during their sorption with SEPAA 0.5 and SEPAA 1.0. The values of the dynamic capacity of sorbents, as well as the selectivity coefficients of silver (I) with respect to accompanying metal ions, were calculated. It was established that SEPAA 0.5 allows the selective and quantitative extraction of silver (I) from multicomponent solutions. In this case, pH 6.0 corresponds to the maximum selectivity concentration, and pH 5.0 corresponds to the maximum sorption. The sorbent with a degree of modification of 1.0 under dynamic conditions was characterised by relatively low capacity values for all studied metal ions. A regularity for a decrease in the selectivity of sorption and the amount of sorbed silver (I) with an increase in the degree of modification of poly(allylamine) with sulphoethyl groups was revealed, despite the fact that we previously obtained the opposite result for static conditions. Based on the data obtained, an assumption about the predominance of the ion-exchange interaction mechanism of metal ions with the functional groups of the sorbent during their extraction with a material with a maximum DM - SEPAA 1.0 was made. Elution curves of silver (I) and copper (II) from the surface of sorbents were obtained, it was shown that quantitative desorption was achieved using 50.0 cm<sup>3</sup> 1 mol/dm<sup>3</sup> nitric acid solution.

**Keywords:** silver, sorption dynamics, sulpho derivatives, aminopolymers.

**Acknowledgments:** the study was supported by Russian Science Foundation grant No 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052>

**For citation:** Petrova Yu.S., Alifkhanova L.M.k., Kuznetsova K.I., Neudachina L.K., Pestov A.V. Sorption extraction of metal ions by materials based on sulfoethylated poly(allylamine) under dynamic conditions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 737-747. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10716>

### **Введение**

Серебро – металл, содержание которого в следовых и микроколичествах необходимо контролировать в различных, сложных по составу объектах. Предварительное концентрирование серебра (I) на стадии пробоподготовки позволяет в значительной степени понизить предел его определения, осуществить «сброс» матрицы при анализе многокомпонентных проб, а также избежать возможных

спектральных наложений при использовании спектральных методов анализа.

Несмотря на широкое разнообразие сорбентов, предлагаемых в последние годы для извлечения серебра (I) [1-3], многие из них характеризуются относительно невысокой селективностью: совместно с аналитом могут извлекаться и сопутствующие ионы металлов [1, 4-6]. По этой причине и в настоящее время продолжается поиск новых материалов,





характеризующихся высокой селективностью извлечения отдельных ионов металлов.

Отметим, что извлечение ионов металлов различными сорбционными материалами может осуществляться в статических или динамических условиях. При этом статический метод чаще всего применяется для установления физико-химических параметров сорбции (емкости, коэффициентов селективности, констант устойчивости комплексов в фазе сорбента и т.д.). С практической же точки зрения наибольший интерес представляет сорбция ионов металлов в динамических условиях, представляющая собой пропускание исследуемого раствора через неподвижный слой сорбента. Такой способ осуществления сорбции характеризуется целым рядом преимуществ: он является экспрессным и экономичным, обеспечивает наиболее эффективное разделение ионов металлов, а также легко поддается автоматизации [7].

Ранее [8, 9] нами при исследовании свойств сорбентов на основе сульфозтилированных аминополимеров выявлена закономерность значительного возрастания селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) при извлечении их многокомпонентных растворов в статических условиях. Для прогнозирования возможности применения исследуемых сорбентов в процессах разделения и концентрирования также необходимо изучение их свойств в динамических условиях.

Настоящая работа посвящена исследованию селективности сорбции серебра (I) материалами на основе сшитого эпихлоргидрином сульфозтилированного полиаллиламина (СЭПАА) с различными степенями модифицирования (СМ) в динамических условиях.

### Экспериментальная часть

Сульфозтилированные полиаллиламины со степенью модифицирования 0.5 и 1.0, сшитые эпихлоргидрином (СЭПАА

0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно), получали и идентифицировали по методикам, описанным в [10]. Степень набухания СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 в воде – 140 и 202% [10], динамическая обменная емкость по гидроксид-ионам – 2.72 [10] и 2.67 ммоль/г [11], соответственно.

Динамику сорбции ионов металлов (меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), магния (II), стронция (II), бария (II), серебра (I)) СЭПАА изучали путем пропускания исследуемых растворов через патрон с сорбентом со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин. Концентрация каждого иона металла в растворе составляла 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, масса сорбента в патроне – 0.1500 г. Размер частиц сорбента составлял < 0.071 мм, высота слоя сорбента в патроне в набухом состоянии – 1 см, диаметр концентрирующего патрона – 1 см. Изучены растворы, содержащие медь (II) и серебро (I), а также растворы, содержащие все 10 ионов металлов. Для поддержания постоянного значения рН исследуемых систем использовался аммиачно-ацетатный буферный раствор. Контроль кислотности растворов осуществляли с помощью иономера И-160МИ. Раствор, выходящий из патрона, собирали порциями по 10.0 см<sup>3</sup>, определяли концентрацию ионов металлов в нем методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр iCAP 6500 «ThermoElectron»). По полученным данным строили динамические выходные кривые в координатах  $C/C_0 = f(V_{p-pa})$ , где  $C_0$  – начальная концентрация ионов металлов в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация ионов металлов в растворе после сорбции, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup> и рассчитывали значения динамической емкости сорбентов.

При исследовании свойств СЭПАА в динамических условиях после проведения сорбции промывали патрон с сорбентом деионизованной водой, проводили десорбцию сорбированных ионов металлов



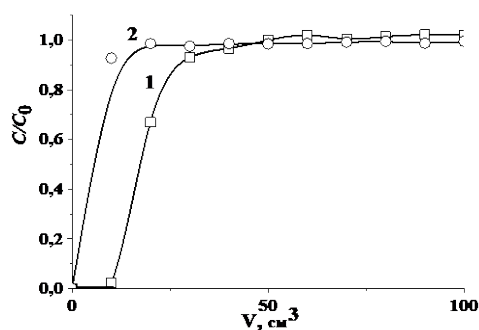


Рис. 1. Динамические выходные кривые ионов серебра (I) и меди (II) при сорбции их СЭПАА 0.5 при различных значениях pH аммиачно-ацетатного буферного раствора. Исходная концентрация ионов металлов  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

1 – серебро (I), 2 – медь (II)

Fig.1. Dynamic output curves of silver (I) and copper (II) ions during their sorption with SEPAA 0.5 at various pH of an ammonium-acetate buffer solution.

70.0 см<sup>3</sup> 1.0 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотной кислоты. Раствор, выходящий из патрона, собирали порциями по 10.0 см<sup>3</sup>, определяли концентрацию ионов металлов в элюате методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

### Обсуждение результатов

Влияние pH на сорбцию меди (II) и серебра (I) СЭПАА из бинарных растворов в динамических условиях. Ранее [10] нами установлено, что в статических условиях наибольшее мешающее влияние на сорбцию серебра (I) из многокомпонентных растворов оказывают ионы меди (II), что является общей закономерностью для всех исследованных сульфотетилированных аминополимеров [8, 9]. По этой причине первым этапом работы стало изучение динамического концентрирования меди (II) и серебра (I) СЭПАА в зависимости от pH аммиачно-ацетатного буферного раствора. Для исследований выбран диапазон pH от 4.5 до 6.0 как отвечающий максимальной степени извлечения серебра (I) СЭПАА в статических условиях [10]. На рис. 1 в качестве примера приведены динамические

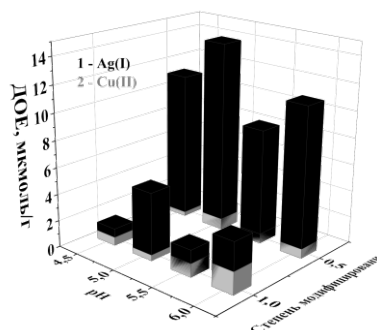


Рис. 2. Влияние кислотности среды на значения ДОО СЭПАА по ионам серебра (I) и меди (II) при совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе.

1 – серебро (I), 2 – медь (II)

Fig. 2. The influence of the acidity of the medium on the DOE SEPAA values for silver (I) and copper (II) ions in the joint presence in an ammonium-acetate buffer solution.

1 – silver (I), 2 – copper (II)

выходные кривые ионов металлов при их сорбции СЭПАА 0.5 при pH 6.0.

Установлено, что извлечение меди (II) СЭПАА 0.5 в условиях эксперимента является незначительным. Серебро (I) селективно извлекается СЭПАА 0.5, при этом на выходных динамических кривых сорбции присутствует участок «до проскока», соответствующий количественному извлечению иона металла. Это обстоятельство является благоприятным с точки зрения дальнейшей разработки методик сорбционно-спектроскопического определения серебра (I) в различных объектах.

По полученным данным рассчитаны значения динамических обменных емкостей (ДОО, мкмоль/г) СЭПАА в зависимости от кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора и степени модифицирования сорбента сульфотетильными группами (рис. 2).

Установлено, что значения ДОО СЭПАА в зависимости от кислотности среды изменяются немонотонно. Максимальное извлечение серебра (I) СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 реализуется при pH 5.0. Оптимальные значения кислотности для



сорбции серебра (I) в динамических условиях определяется рядом факторов: во-первых, определенной степенью депротонирования функциональных аминогрупп сорбента, во-вторых, состоянием, котором в растворе находятся ионы серебра (I) (при различных значениях pH выход аммиачных комплексов серебра (I) также различен [3]), в-третьих – кинетикой процесса сорбции (которая в свою очередь связана в том числе со степенью набухания сорбента), в-четвертых – преобладающим механизмом процесса сорбции: электростатическим взаимодействием положительно заряженных ионов серебра (I) и их аммиачных комплексов с отрицательно заряженными сульфогруппами или комплексообразованием с участием аминогрупп сорбента.

Анализируя влияние CM сорбента на сорбцию ионов металлов из бинарных растворов можно сделать следующие выводы. С ростом содержания в составе сорбента сульфозетильных групп сорбция серебра (I) в значительной степени уменьшается. Наблюдаемая закономерность объясняется уменьшением устойчивости комплексов, образуемых серебром (I) с функциональными аминогруппами сорбента вследствие понижения их основности из-за влияния сульфозетильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом. В свою очередь извлечение ионов меди (II) с ростом степени модифицирования сорбента увеличивается. Это можно объяснить, во-первых, значительным вкладом электростатического взаимодействия ионов меди (II) с сульфогруппами в составе сорбента, во-вторых, образованием устойчивых шестичленных хелатных циклов с участием иона металла, амино- и сульфогрупп в составе СЭПАА.

Влияние CM и pH на селективность СЭПАА к различным ионам металлов при их сорбции из многокомпонентных растворов в динамических условиях. Следующим этапом работы стало изучение влияния CM СЭПАА на селективность

сорбента к ионам серебра (I) из многокомпонентных растворов. По динамическим выходным кривым сорбции рассчитаны значения ДОЕ сорбентов по ионам металлов, которые обобщены в табл. 1. В таблице 2 приведены значения коэффициентов селективности сорбции серебра (I) по отношению к сопутствующим ионам металлов.

Анализируя полученные для многокомпонентных растворов данные можно заключить, что основные закономерности сорбции серебра (I) СЭПАА, установленные для бинарных растворов, сохраняются и в случае многокомпонентных систем. Так, во-первых, максимальному извлечению серебра (I) СЭПАА соответствует pH 5.0, во-вторых, рост CM сорбента приводит к значительному уменьшению сорбции данного иона. Сорбция остальных ионов металлов в зависимости от кислотности среды изменяется немонотонно и в целом принимает небольшие значения. Тем не менее, прослеживается закономерность возрастания извлечения сопутствующих ионов металлов с ростом CM СЭПАА, в наибольшей степени характерная для ионов щелочноземельных металлов. Это обстоятельство связано со значительным вкладом электростатического взаимодействия катионов металлов с сульфогруппами сорбента для материала с максимальной степенью модифицирования.

В целом наибольшей селективности извлечения серебра (I) СЭПАА 0.5 по сравнению с сопутствующими ионами металлов отвечают значения pH 5.0 и 6.0. В качестве примера на рис. 3 приведены динамические выходные кривые ионов металлов при их сорбции СЭПАА при pH 5.0. На начальном участке представленных зависимостей количество некоторых сопутствующих ионов металлов в элюате превышает их концентрацию в исходном растворе (на соответствующих кривых сорбции значение  $C/C_0$  превышает 1). Очевидно, что это обстоятельство свя-

Таблица 1. Значения ДОО (мкмоль/г) СЭПАА по ионам металлов при сорбции их из многокомпонентных аммиачно-ацетатных буферных растворов

Table 1. DOE values ( $\mu\text{mol/g}$ ) of SEPAA for metal ions during their sorption from multicomponent ammonium-acetate buffer solutions

Сорбент	СЭПАА 0.5				СЭПАА 1.0			
	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
pH	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
Ag(I)	11.08	14.26	8.57	11.15	1.28	5.07	2.02	3.82
Cu(II)	0.31	0.82	0.73	0.71	0.63	0.44	1.02	1.70
Cd(II)	0.28	0.63	1.14	0.46	0.52	1.63	1.59	0.69
Ni(II)	0.69	0.79	1.20	0.11	0.96	2.15	2.00	0.71
Co(II)	0.62	0.84	1.32	0.11	1.44	4.48	2.25	1.30
Zn(II)	0.04	0.68	0.87	0.43	0.0	1.96	1.61	1.04
Mg(II)	0.35	0.44	0.82	0.55	0.0	1.96	1.75	1.67
Sr(II)	0.55	0.82	1.13	0.81	0.14	2.92	3.16	3.21
Ba(II)	0.51	0.69	1.01	0.78	1.26	3.33	4.19	4.26
Ca(II)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.87	1.18	0.00

Таблица 2. Значения коэффициентов селективности  $K_{\text{Ag(I)/Me(II)}}$  СЭПАА в аммиачно-ацетатном буферном растворе

Table 2. Values of  $K_{\text{Ag(I)/Me(II)}}$  SEPAA selectivity coefficients in ammonium acetate buffer solution

Сорбент	СЭПАА 0.5				СЭПАА 1.0			
	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
pH	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
Cu(II)	18.3	81.1	27.8	112	1.3	7.8	2.2	2.4
Cd(II)	25.7	24.7	8.9	13.1	1.7	4.3	2.4	7.5
Ni(II)	16.0	19.8	7.9	76.6	1.2	3.2	1.7	10.5
Co(II)	19.0	19.1	8.1	89.3	0.9	1.4	1.8	6.5
Zn(II)	273	24.7	11.7	17.1	$\gg 10^3$	3.8	2.4	6.1
Mg(II)	29.5	33.0	10.9	16.3	$\gg 10^3$	3.2	1.9	4.5
Sr(II)	19.5	18.5	8.8	16.7	10.8	2.2	1.1	2.2
Ba(II)	18.9	20.7	9.2	17.3	1.9	1.7	0.7	1.6
Ca(II)	–	–	–	–	–	3.6	5.9	–

Примечание. Прочерк в таблице означает, что в выбранных условиях данные ионы металлов не сорбируются.

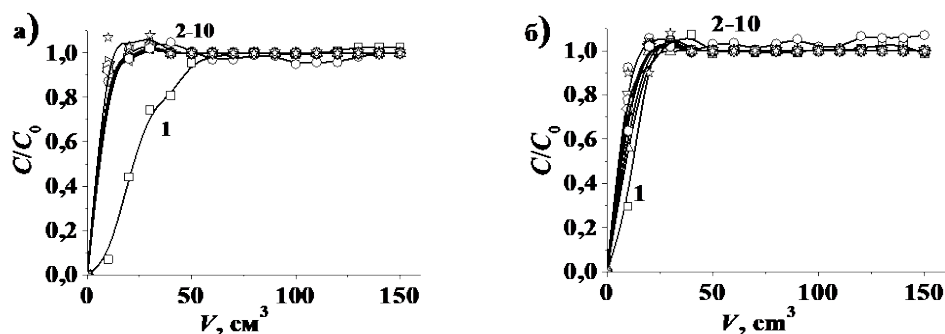
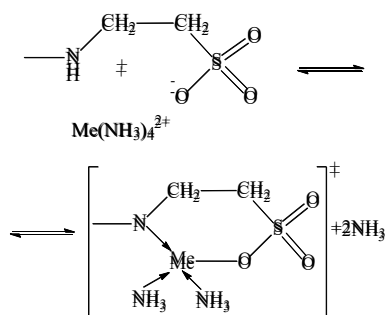


Рис. 3. Динамические выходные кривые ионов переходных и щелочноземельных металлов при сорбции их СЭПАА (а – СЭПАА 0.5, б – СЭПАА 1.0), pH 5.0, скорость пропускания раствора  $2 \text{ cm}^3/\text{мин}$ . Исходная концентрация ионов металлов  $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ . 1–серебро (I), 2-10–медь (II), барий (II), кадмий (II), кобальт (II), магний (II), никель (II), цинк (II), стронций (II), кальций (II)

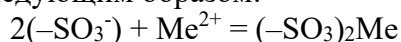
Fig. 3. Dynamic output curves of transition and alkaline earth metal ions during their sorption with SEPAA (a – SEPAA 0.5, b – SEPAA 1.0), pH 5.0, solution flow rate was  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Initial concentration of metal ions was  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . 1-silver (I), 2-10-copper (II), barium (II), cadmium (II), cobalt (II), magnesium (II), nickel (II), zinc (II), strontium (II), calcium (II)

зано с вытеснением быстро сорбирующихся в первые минуты контакта фаз ионов металлов с поверхности СЭПАА серебром(I), образующим более устойчивые комплексные соединения в фазе сорбента. В случае большинства исследуемых ионов переходных металлов в качестве основного механизма сорбции можно предположить образование хелатных комплексов в с участием функциональных групп сорбента:



В случае серебра(I), для которого характерно образование комплексов линейной геометрии, более вероятно образование хелатных комплексов с участием соседних аминогрупп в составе СЭПАА.

Анализируя характер представленных динамических выходных кривых сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами, можно заключить, что ионы металлов СЭПАА 1.0 в условиях эксперимента извлекаются, во-первых, совместно, во-вторых, в небольшой степени. Низкая селективность и степень извлечения ионов металлов СЭПАА 1.0 по сравнению с СЭПАА 0.5 может быть связана с тем, что исследуемые ионы металлов извлекаются преимущественно за счет ионного обмена (электростатического взаимодействия) с участием сульфогрупп, протекающего более быстро по сравнению с комплексобразованием. Схематично этот процесс можно представить следующим образом:



Согласно известным теоретическим представлениям [1] эффективность динамического концентрирования ионов металлов может быть повышена путем увеличения высоты сорбционного слоя

(массы сорбента в колонке). Однако нами установлено, что использование большего количества СЭПАА 1.0 чем 0.1500 г в концентрирующем патроне не позволяет пропускать исследуемый раствор через патрон с сорбентом с требуемой скоростью (порядка 1-2 см<sup>3</sup>/мин) вследствие высокой степени набухания сорбента и, как следствие, высокого сопротивления потоку. Данное обстоятельство является еще одним фактором, препятствующим эффективному использованию СЭПАА 1.0 в процессах динамического разделения и концентрирования исследуемых ионов металлов в выбранных экспериментальных условиях.

Исследование десорбции серебра с поверхности сульфозетилованных полиаллиламинов. В качестве регенеранта поверхности СЭПАА после сорбции исследуемых ионов металлов исследован 1 моль/дм<sup>3</sup> раствор азотной кислоты. Полученные путем пропускания через патроны с СЭПАА кривые элюирования серебра (I) и меди (II) представлены на рис. 4.

Из полученных зависимостей видно, что значительное количество серебра (I) элюируется с поверхности СЭПАА уже первой порцией раствора регенеранта (10.0 см<sup>3</sup>). Для количественной десорбции исследуемого иона металла достаточно 50.0 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотной кислоты.

Свойства СЭПАА в сравнении с другими сорбционными материалами. Выявленные нами закономерности концентрирования ионов металлов СЭПАА в динамических условиях можно сравнить с данными, полученными ранее для сорбентов на основе других сульфозетилованных аминополимеров – хитозана (СЭХ) [12] и полиаминостирола (СЭПАС) [13]. Так, СЭХ характеризуются общей с СЭПАА закономерностью уменьшения сорбции серебра (I) и меди (II) с возрастанием СМ сорбента. Но в целом сорбент сохраняет относительно вы-

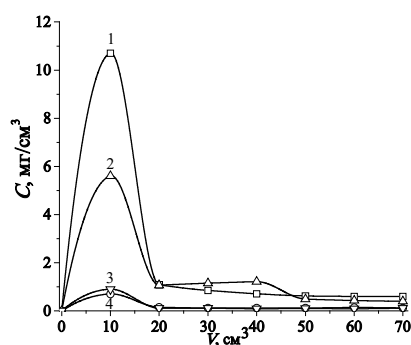


Рис. 4. Кривые элюирования ионов серебра (I) и меди (II) с поверхности СЭПАА 70.0 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствором HNO<sub>3</sub>. 1 – серебро (I) СЭПАА 0.5, 2 – серебро (I) СЭПАА 1.0, 3 – медь (II) СЭПАА 0.5, 4 – медь (II) СЭПАА 1.0

Fig. 4. Elution curves of silver (I) and copper (II) ions from the surface of SEPAA 70.0 cm<sup>3</sup> 1 mol/dm<sup>3</sup> with HNO<sub>3</sub> solution. 1 – silver (I) SEPAA 0.5, 2 – silver (I) SEPAA 1.0, 3 – copper (II) SEPAA 0.5, 4 – copper (II) SEPAA 1.0

сокую емкость по серебру (I): при переходе от СЭХ 0.5 к СЭХ 1.0 ДОЕ по этому иону уменьшается от 90.0 до 71.6 мкмоль/г. Емкость сорбента по барии(II), стронцию(II), кальцию (II) и магнию (II) при этом с ростом СМ сорбента также увеличивается. Таким образом, как для СЭХ, так и для СЭПАА характерен, во-первых, значительный вклад электростатического взаимодействия в извлечение сопутствующих ионов металлов, во-вторых – существенное влияние содержания сульфогрупп и основности аминогрупп в составе сорбента на извлечение серебра (I). Противоположной закономерностью влияния СМ на сорбцию серебра (I) характеризуется СЭПАС: рост СМ сорбента от 0.5 до 1.0 приводит к возрастанию ДОЕ по данному иону от 459 до 759 мкмоль/г. Это обстоятельство может объясняться, во-первых, тем фактом, что расположение аминогрупп в составе СЭПАС в наибольшей степени отвечает требованиям центрального атома: для серебра (I) характерно координационное число, равное 2, и комплексы линейной геометрии [14]. Во-вторых, аминогруппы в составе полиаминостирола характеризуются большей основностью ( $pK_a=7.44$  [15]) по сравнению с полиаллиламином ( $pK_a=7$  [16]) и хитозаном ( $pK_a=6.39-6.51$  [17]), что определяет и большую устойчи-

вость комплексов, образуемых сорбентами на его основе. В-третьих, поскольку динамическое концентрирование является неравновесным процессом, существенный вклад в извлечение ионов металлов вносит скорость сорбции. В случае исследуемых материалов в значительной степени скорость сорбции определяется сшивкой сорбентов. Особенностью СЭПАС является то, что при синтезе данного сорбента дополнительная сшивка не проводилась, так как сетчатая структура полимера формируется в процессе восстановления нитрополистирола вследствие образования иминогрупп [18]. Для получения же водонерастворимых сорбентов СЭХ [2] и СЭПАА [4] использовали сшивающие агенты, что определяет более высокую степень сшивки этих материалов, и как следствие, большее время установления равновесия сорбции и меньшие значения сорбции серебра (I) в динамических условиях. Таким образом, можно заключить, что природа аминопolyмерной матрицы существенно образом влияет на динамическое концентрирование ионов металлов сульфэтилированными сорбентами.

Другие сорбционные материалы, предложенные для динамического концентрирования серебра (I) характеризуются существенно большими значениями емко-

сти по сравнению с СЭПАА. Так, динамическая емкость биосорбентов на основе хитозана [19] и водорослей [20] составляет порядка 400 мкмоль/г, модифицированного полистирола [21] – 493 мкмоль/г, а для гибридных органико-неорганических сорбентов на основе силикагеля [22] и полисилоксана [23] составляет более 1000 мкмоль/г. Относительно невысокие значения динамической емкости СЭПАА 0.5 по серебру (I) являются благоприятным фактором с точки зрения обеспечения высокой избирательности концентрирования: при необходимости концентрирования микрокомпонентов специально используют низкоемкостные сорбенты [24], высокая же емкость является принципиальным качеством при сорбции матричных компонентов. В случае СЭПАА 1.0 в качестве основного пути улучшения эксплуатационных свойств сорбента (уменьшения степени его набухания) можно предложить нанесение полимера в виде тонкого слоя на поверхность какого-либо ненабухающего носителя (например, оксида кремния). Возможно, что поверхностное расположение сорбента и большая доступность его функциональных групп для взаимодействия с ионами металлов приведут к улучшению кинетики комплексообразования, что может сказаться и на динамической емкости сорбента, и на селективности сорбции. Подводя итог исследованию сорбции ионов металлов СЭПАА из многокомпонентных растворов, можно заключить, что после выбора оптимальных условий извлечения серебра (I) (скорости пропускания раствора, высоты сорбционного слоя, определения диапазона концентраций, соответствующую

щего количественному извлечению аналита, и т. д.) СЭПАА 0.5 может быть рекомендован для разработки методик сорбционно-спектроскопического определения рассматриваемого иона.

### Заключение

Получены динамические выходные кривые ионов серебра (I) из бинарных (в присутствии меди (II)) и многокомпонентных растворов при их сорбции материалами на основе сшитого эпихлоргидрином сульфэтилированного полиаллиламина (СЭПАА) с различными степенями модифицирования. Установлена закономерность уменьшения динамической емкости СЭПАА по серебру (I) с ростом СМ, при этом в наибольшей степени исследуемый ион извлекается сорбентами при pH 5.0. Показано, что значительный вклад в извлечение ионов металлов сорбентом с максимальной СМ – СЭПАА 1.0 – вносит ионный обмен. Количественная десорбция серебра (I) с поверхности сорбентов достигается при использовании 50.0 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотной кислоты. Материал со средней степенью модифицирования – СЭПАА 0.5 – может быть рекомендован для разработки методики сорбционно-спектроскопического определения серебра (I) с предварительным концентрированием аналита в динамических условиях.

### 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. Elwakeel K.Z., Al-Bogami A.S., Guibal E. 2-Mercaptobenzimidazole derivative of chitosan for silver sorption – Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery.

*Chem. Eng. J.* 2021; 403: ID 126265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126265>

2. Yun J.I., Bhattarai S., Yun Y.S. et al. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.* 2018; 344: 398-



407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
3. Huang Y., Wu Y., Ding W. et al. Anion-synergistic adsorption enhances the selective removal of silver ions from complex wastewater by chitosan-coated magnetic silica core-shell nanoparticles. *J. Clean. Prod.* 2022; 339: ID 13077. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130777>
4. Huang Y., Zhao W., Zhang X. Thiole synthesis of thioether/carboxyl-functionalized polymers for selective adsorption of silver (I) ions. *Chem. Eng. J.* 2019; 375: ID 121935. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121935>
5. Wang S., Li H., Chen X. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin. *J. Environ. Sci.* 2012; 24: 2166-2171. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61052-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61052-8)
6. Mahlangua T., Das R., Abia L.K. et al. Thiol-modified magnetic polypyrrole nanocomposite: An effective adsorbent for the adsorption of silver ions from aqueous solution and subsequent water disinfection by silver-laden nanocomposite. *Chem. Eng. J.* 2019; 360: 423-432. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.231>
7. Markhol M. Ionoobmeniki v analiticheskoi khimii. Svoistva i primeneniye v neorganicheskoi khimii [Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Properties and Use in Inorganic Chemistry]. M.: Mir. 1985; 264 p. (In Russ.)
8. Petrova Y.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al. Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan. *J. Hazard. Mater.* 2015; 299: 696-701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>
9. Alifkhanova L.M.K., Pestov A.V., Mekhaev A.V. et al. Sulfoethylated polyaminostyrene – polymer ligand with high selective interaction with silver ions in multicomponent solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019; 7: ID 102846. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846>
10. Alifkhanova L.M.K., Lopunova K.Y.A., Pestov A.V. et al. Sulfoethylated poly(allylamine) – a new highly selective sorbent for removal of silver(I) ions in the presence of copper(II) ions. *Sep. Sci. Technol.* 2021; 56: 1303-1311. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1781175>
11. Petrova Y.S., Alifkhanova L.M.K., Bueva E.I. et al. Polymer ligands of taurine – New class of high selective sorbents for extraction of silver from multicomponent solutions. *React. Funct. Polym.* 2022; 181: ID 105394. <https://doi.org/10.1016/j.react-functpolym.2022.105394>
12. Petrova Y.S., Pestov A.V., Neudachina L.K. Removal of metal ions in fixed bed from multicomponent solutions using N-(2-sulfoethyl)chitosan-based sorbents. *Sep. Sci. Technol.* 2016; 51: 1437-1445. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1157085>
13. Alifkhanova L.M.K., Petrova Y.S., Bosenko S.N. et al. Choice of Optimal Conditions for the Dynamic Concentration of Silver(I) Ions from Complex Solutions with Sulfoethylated Polyaminostyrenes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021; 66: 578-585. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040033>
14. Umland F, Iansen A. Kompleksnyye soedineniia v analiticheskoi khimii. Teoriia i praktika primeneniia [Complex connections in analytical chemistry. Theory and practice of application]. M.: Mir, 1975; 531 p. (In Russ.)
15. Basargin N.N., Oskotskaya E.R., Yushkova E.Yu. et al. Physicochemical properties of complexing para-substituted polystyrene sorbents containing functional amino groups. *Russ. J. Phys. Chem.* 2006; 80: 115-119. <https://doi.org/10.1134/S0036024406010183>
16. Suh J., Paik H.J. Ionization of Poly(ethylenimine) and Poly(allylamine) at Various pH's. *Bioorg. Chem.* 1994; 22: 318-327. <https://doi.org/10.1006/bioo.1994.1025>
17. Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N. et al. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydr. Polym.* 2006; 65:



194-201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.001>

18. Petrova Y.S., Alifkhanova L.M.K., Neudachina L.K. et al. Sulfoethylated polyaminostyrene: Synthesis in a gel and selectivity of sorption of silver(I) and copper(II) ions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016; 89: 1500-1505.

<https://doi.org/10.1134/S1070427216090184>

19. Lasko C.L., Hurst M.P. An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 1999; 33: 3622-3626. <https://doi.org/10.1021/es980443r>

20. Nascimento W.J.J., Silva M.G.C., Vieira M.G.A. Competitive fixed-bed biosorption of Ag(I) and Cu(II) ions on *Sargassum filipendula* seaweed waste. *J. Water Process Eng.* 2020; 36: ID 101294. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101294>

21. El-Menshawey A.M., Kenawy I.M., El-Asmy A.A. Modification of chloromethylated polystyrene with 2-mercaptobenzothiazole for application as a new sorbent for preconcentration and determination of Ag<sup>+</sup>

from different matrices. *J. Hazard. Mater.* 2010; 173: 523-527.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.116>

22. Behbahani M., Najafi F., Amini M.M. et al. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium (II), copper (II) and silver (I). *J. Ind. Eng. Chem.* 2014; 20: 2248-2255. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.057>

23. Kholmogorova A.S., Chernysh M.L., Neudachina, L.K. et al. Method of adsorption-atomic-absorption determination of silver (I) using a modified polysiloxane. *React. Funct. Polym.* 2014; 87: 715-719. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104596>

24. Noresson B., Hashemi P., Olin A. Effect of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent. *Talanta.* 1998; 46: 1051-1063.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Ю.С. Петрова** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Л.Ф. К. Алифханова** – инженер второй категории кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**К.Я. Кузнецова** – инженер кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Л.К. Неудачина** – доцент, к.х.н., зав. кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**А.В. Пестов** – доцент, к.х.н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург; и.о. заведующего лабораторией органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Россия

**Yu. S. Petrova** – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

**L.M. K. Alifkhanova** – engineer of the second category, department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

**K.Ya. Kuznetsova** – engineer, department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

**L.K. Neudachina** – Ph.D. (chemistry), docent, head of the department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

**A.V. Pestov** – Ph.D. (chemistry), docent, associate prof., Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg; Acting Head of the Laboratory of Organic Materials of the I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Division of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 26.04.2022; одобрена после рецензирования 28.11.2022; принята к публикации 07.12.2022.

The article was submitted 26.04.2022; approved after reviewing 28.11.2022; accepted for publication 07.12.2022.





## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.64

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10717

### Особенности сорбции и массопереноса гидрофильных веществ через гидрофобный изотактический полипропилен

Надежда Львовна Струсовская<sup>1✉</sup>, Наталия Николаевна Матушкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, nlshome@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** В последние годы в литературе исследованию модификации промышленных полимеров уделяется большое внимание. Модифицированные системы и полимерные композиционные материалы на основе крупнотоннажных полимеров позволяют эффективно расширить марочный ассортимент полимерных материалов и существенно улучшить их технологические и эксплуатационные свойства, создавать новые виды продукции для новых областей применения. В техническом плане перспективным является изотактический полипропилен (ПП), который, в частности, показал хорошие результаты в процессе первапорации при разделении смеси толуол – н-бутанол. Он широко используется в качестве одного из компонентов композитных мембран. В работе продолжены исследования сорбции и массопереноса в процессе первапорации сорбатов двух классов на мембранах из модифицированного изотактического промышленного гидрофобного ПП марки 01030 (ГОСТ 26996-86). Модификацию проводили, обрабатывая пленки ПП жидкими алканами с увеличивающимся числом атомов углерода C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> несколькими способами, названными нами маршрутами. Суть их сводится к набуханию ПП в одном сорбате (алканы) с последующим набуханием (сразу или после высушивания) в другом сорбате (ацетон, изопропанол). Величина сорбции гидрофильных ацетона и изопропанола зависит, как от маршрута модификации, так и от количества атомов углерода в молекуле алкана, вызывающего изменение в структуре полимера. В работе показано, что модификация ПП пленки алканами приводит к увеличению проницаемости ацетона и изопропанола в процессе первапорации. Наибольшее повышение величины проницаемости достигается при обработке пленки гексаном по всем маршрутам. На процесс массопереноса оказывает влияние способ модификации мембраны: поверхностная, когда модификация проводится в первапорационной установке и алканы сорбируются на стороне мембраны, обращенной к жидкости, и объемная, при которой мембрана набухает в алканах в свободном состоянии вне первапорационной установки. В случае объемной модификации изменение структуры мембраны происходит по всей толщине, что приводит к увеличению свободного объема полимера и возрастанию проницаемости ацетона и изопропанола. Повышение температуры в процессе первапорации также приводит к увеличению проницаемости исследуемых растворителей.

**Ключевые слова:** сорбция, первапорация, мембраны, полипропилен.

**Для цитирования:** Струсовская Н.Л., Матушкина Н.Н. Особенности сорбции и массопереноса гидрофильных веществ через гидрофобный изотактический полипропилен // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 748-759. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10717>

Original article

### Features of sorption and the mass transfer of hydrophilic substances through hydrophobic isotactic polypropylene

Nadezhda L. Strusovskaya<sup>1✉</sup>, Natalia N. Matushkina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, nlshome@yandex.ru<sup>✉</sup>



**Abstract.** Recently, a lot of attention has been paid to the study of the modification of industrial polymers in the literature. Modified systems and polymer composite materials based on large-tonnage polymers make it possible to effectively expand the brand range of polymer materials and significantly improve their technological and operational properties, create new types of products for new areas of application. In technical terms, isotactic polypropylene (PP), which, in particular, showed good results in the pervaporation process during the separation of a mixture of toluene- n-butanol is promising. It is widely used as one of the components of composite membranes. In this work, the research of sorption and mass transfer in the pervaporation process of two classes of sorbates on membranes made of modified isotactic industrial hydrophobic PP brand 01030 (GOST 26996-86) was continued. The modification was carried out processing PP films with liquid alkanes with an increasing number of carbon atoms C6-C9 in several ways, which we called routes. Their essence is swelling of PP in one sorbate (alkanes) followed by swelling (immediately or after drying) in another sorbate (acetone, isopropanol). The sorption value of hydrophilic (acetone and isopropanol) depends both on the route of modification and on the number of carbon atoms in the alkane molecule causing a change in the polymer structure. It was shown that the modification of a PP film with alkanes led to an increase in the permeability of acetone and isopropanol during pervaporation. The greatest increase in the permeability value was achieved when the film was treated with hexane along all routes. The process of mass transfer was affected by the method of membrane modification: surface modification, when modification was carried out using pervaporation unit and alkanes were sorbed on the side of the membrane facing the liquid, and volumetric, in which the membrane swells in alkane in a free state outside the pervaporation unit. In the case of volume modification, the membrane structure changed throughout the thickness, which led to an increase in the free volume of the polymer and an increase in the permeability of acetone and isopropanol. An increase in temperature during pervaporation also led to an increase in the permeability of the studied solvents.

**Keywords:** sorption, pervaporation, membranes, polypropylene.

**For citation:** Strusovskaya N.L., Matushkina N.N. Features of sorption and the mass transfer of hydrophilic substances through hydrophobic isotactic polypropylene. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 748-759. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10717>

## Введение

Исследованию модифицированных полимеров в настоящее время уделяется большое внимание. Как отмечено в работе [1], производство полимерных материалов развивается ускоренными темпами (годовой объем >300 млн. т), при этом основными валобразующими продуктами становятся не впервые синтезируемые, а модифицированные системы и полимерные композиционные материалы на основе крупнотоннажных полимеров. Эффективное расширение марочного ассортимента полимерных материалов достигается за счет их направленной модификации, что позволяет существенно улучшить их технологические и эксплуатационные свойства, создавать новые виды продукции для новых областей применения [1-3].

В техническом плане наиболее важным и перспективным является изотактический полипропилен. В зависимости от молекулярной массы и изотактического

содержания свойства полипропилена могут варьироваться в широком диапазоне. Наибольший промышленный интерес представляет полипропилен с молекулярной массой 80 000-200 000 и изотактическим содержанием 80-98%. Благодаря своей кристаллической структуре стереорегулярный полипропилен сохраняет хорошие механические свойства и форму до точки плавления, химически устойчив и не трескается при воздействии окружающей среды. ПП широко используется в качестве микрофильтрационной мембраны для очистки химически активных сред от микропримесей одного из компонентов композитных мембран [4-6]. Исходя из этого, промышленный изотактический ПП марки 01030 (ГОСТ 26996-86) был выбран в качестве модельного образца для модификации.

Ранее было показано [7, 8], что модификация пленок ПП с использованием гидрофобных веществ может приводить к увеличению сорбции и проницаемости гидрофильной воды, аналогично тому, что происходило с

полиамидами. Продолжая работу в этом направлении, мы изучили модификацию ПП пленок путем обработки их жидкими алканами с увеличивающимся числом атомов углерода с целью выявления влияния гидрофобных веществ на сорбцию и массоперенос ацетона и изопропанола при первапорации.

### Экспериментальная часть

**Объекты исследования.** Объектами исследования были промышленные пленки ПП марки 01030 (ГОСТ 26996–86) с толщиной 20 мкм, степенью кристалличности 52.1% [9] и следующие сорбаты 1: гексан, гептан, н-нонан и сорбаты 2: ацетон, изопропанол, их характеристики представлены в таблице 1.

**Методы исследования.** Сорбцию жидкостей ПП проводили весовым методом, погружая исследуемые образцы в жидкость при атмосферном давлении и температуре 20°C по методике, описанной в [8]. Степень набухания полимера  $\alpha_\infty$  (%) определяли гравиметрически с точностью  $\pm 10^{-4}$  г до достижения постоянной массы:

$$\alpha_\infty = \frac{m_\infty - m_0}{m_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $m_\infty$  – масса образца при равновесии,  $m_0$  – исходная масса образца.

Нами было показано [16], что степень набухания полимера ( $\alpha_\infty$ ) можно увели

чить, если провести предварительную обработку его “хорошим” растворителем. Она зависит от маршрута проведения сорбционного процесса. Были разработаны 4 маршрута проведения эксперимента:

маршрут № 1: погружают пленки в сорбат 1, через определенные промежутки времени их вынимают, промокают фильтровальной бумагой и взвешивают в эксикаторе. Процедуру повторяют вплоть до достижения постоянной массы;

маршрут № 2: пленку, набухшую в сорбате 1, высушивают на воздухе и вновь погружают эту пленку в сорбат 1 (степень набухания определяли относительно массы сухой пленки);

маршрут № 3 отличается от маршрута № 2 тем, что повторное набухание пленки происходит в сорбате 2. Степень набухания в сорбате 2 определяли относительно массы высохшей после набухания в первом сорбате пленки;

маршрут № 4: пленку, набухшую в сорбате 1, погружают в сорбат 2 и взвешивают до постоянных значений. Степень набухания в сорбате 2 определяли относительно массы исходной пленки.

Температурную зависимость проницаемости пленок ПП изучали методом первапорации в вакуум на установке с площадью мембраны 0.002 м<sup>2</sup>. В этом процессе прошедшие через мембрану пары

Таблица 1. Характеристики объектов исследования  
 Table 1. Characteristics of the objects of study

Объекты исследования	Параметр растворим. $\delta_p$ , (мДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Дипольн. момент, D	Мол. масса	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{кип}$ , °C	Динам. вязкость, сП	Поверхн. натяж. при 20°C, $\sigma \times 10^3$ , Н/м
ПП	18.8-19.2	–	(75-300) · 10 <sup>3</sup>	0.90-0.92	–	–	–
Сорбаты 1 [7]							
Гексан	14.8	0.08	86	0.65	68.7	0.3	18.4
Гептан	15.1	0	100	0.68	98.4	0.4	20.1
н-Нонан	15.7	0	128	0.72	150.8	0.7	23.0
Сорбаты 2 [10-15]							
Ацетон	19.9	2.85	58	0.79	56.0	0.00032	23.7
Изопропанол	23.5	1.68	60	0.78	82.6	0.00239	21.7



конденсировались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом [17].

Плотность первапорационного потока  $J$  ( $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) определяли по количеству пенетранта, выделившегося через единицу площади мембраны в единицу времени.

Изучение влияния модификации полимера на массоперенос в процессе первапорации проводили по маршрутам, согласованным с сорбционными методиками:

*маршрут № 1:* первапорация сорбата 1 через исходную (сухую) пленку;

*маршрут № 2:* первапорация сорбата 2 после достижения стационарного потока сорбата 1 по маршруту № 1;

*маршрут № 3:* первапорация сорбата 2 после набухания пленки в сорбате 1 в чашке Петри до постоянной массы и сушки в первапорационной установке для предотвращения усадки пленки;

*маршрут № 4:* аналогичен предыдущему маршруту, но сушку пленки не производили.

Количество параллельных опытов во всех экспериментах было не меньше пяти. Полученные результаты обрабатывали по теории ошибок. Доверительный интервал рассчитывали для уровня значимости 0.05.

### Обсуждение результатов

На механизм сорбционного процесса влияют как структура и свойства самого

полимера и исследуемых веществ, так и взаимодействия между ними [18]. При набухании полимера проходят следующие процессы: диффузия вещества внутрь, приводящая к уменьшению массы за счет вымывания пластификатора и других примесей, оставшихся в полимере в процессе синтеза, и увеличение массы за счет сорбции, сопровождающееся релаксацией объема к равновесному состоянию [19]. Известно, что наличие таких примесей и способ их удаления значительно влияют на физико-химические свойства пленок [20, 21].

В таблице 2 представлены результаты набухания ПП в различных сорбатах и их проницаемость через ПП мембраны. Вещества выбраны таким образом, чтобы можно было проследить зависимость сорбции от параметров растворимости компонентов смеси и их дипольных моментов. Алканы располагаются по степени набухания в них гидрофобного изотактического ПП в ожидаемом порядке: с увеличением числа атомов углерода в них возрастают силы межмолекулярного взаимодействия с полимером, следовательно, возрастает и степень его набухания.

В работах ряда авторов [24-26] предложено учитывать относительную

Таблица 2. Сорбция и проницаемость ПП в исследованных сорбатах  
Table 2. Sorption and permeability of PP in the studied sorbates

Сорбаты	Ст. набух., $\alpha_{\infty}$ , %	Колич. удаленных примесей, %	Сорбция, $S$ , %	$J$ , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	Мольный объем растворителя, $\text{см}^3/\text{моль}$ [22, 23]
Сорбаты 1					
Гексан	7.0	0	8.0	0.0610	130.7; 131.3
Гептан	9.7	0	10.0	0.0130	146.6; 147.5
н-Нонан	13.9	0	14.0	0.0022	178.8
Сорбаты 2					
Ацетон	-0.1	4.8	4.6	0.0012	73.89
Изопропанол	2.2	0.5	3.0	0.0015	76.96

массу вымываемых примесей и считать сорбцию по формуле:

$$S = \Delta m + |\Delta m_b|, \quad (2)$$

где  $\Delta m = \alpha_\infty$  (уравнение 1),  $\Delta m_b$  (%) – относительная масса примесей, вымываемых из пленок в жидкую среду в процессе сорбции, которую рассчитывали по формуле:

$$\Delta m_b = \frac{m_0 - m_c}{m_0} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $m_c$  – масса образца в конце опыта после высушивания его до постоянной массы при атмосферном давлении и температуре 20°C.

Для того, чтобы рассчитать количество вымытых примесей (уравнение 3), необходимо провести эксперимент по маршруту № 1, а затем высушить пленку до постоянной массы. Как показали проведенные исследования, масса набухших в алканах пленок после высушивания не изменилась, т.е. количество вымытых примесей равно нулю (табл. 2).

При набухании ПП в гидрофильных ацетоне и изопропанолу (с дипольными моментами 2.85 и 1.66 Д, соответственно), которые содержат по две гидрофобные метильные группы, наблюдается уменьшение массы высушенной пленки после проведения эксперимента по маршруту №1. Для пленки, предварительно набухшей в ацетоне, оно примерно в 10 раз (табл. 2), больше, чем набухшей в изопропанолу. Вероятно, это связано с большей величиной динамической вязкости и мольного объема последнего, как ассоциированной жидкости. Сорбция, рассчитанная с учетом вымытых примесей по уравнению (2), для ацетона также возрастает (табл. 2).

В процессе проведения эксперимента по маршруту № 2 происходит кондиционирование полимера. Последующее набухание такой пленки в этом растворителе не приводит к изменению значений величины сорбции.

На рис. 1 показано, как изменяется сорбция ацетона при проведении экспериментов по маршрутам № 3 и 4 в

зависимости от того, каким алканом была предварительно обработана пленка ПП.

Известно, что при набухании полимеров молекулы низкомолекулярной жидкости проникают в небольшие промежутки, имеющиеся между макромолекулами полимера, и раздвигают молекулярные цепи. Поэтому в результате высокого поглощения сорбата 1 межцепные расстояния в ПП увеличиваются. При последующей десорбции алканов образовавшаяся структура, по-видимому, сохраняется. При полном удалении ранее растворенного вещества (гексан) остаются «пустоты», через которые возможно проникновение сорбата 2 (ацетон) по маршруту № 3 (рис. 1, кривая 1). В то же время гептан и н-нонан полностью не удаляются [7]. Перенос веществ с высоким мольным объемом медленнее, чем для растворителей с меньшим мольным объемом, независимо от их полярности и совместимости с материалом мембраны [27]. При этом параметр растворимости не имеет решающего значения в явлениях переноса. Кроме того, при увеличении длины цепочки алканов растет и их мольный объем (табл. 2), поэтому свободного объема в пленках остается меньше и сорбат 2 проникает в ПП в меньшей степени.

При изучении процесса первапорации для целенаправленной модификации полимера необходимо знать специфику массопереноса через полимерную мембрану, на который можно влиять, изменяя свойства самой мембраны. Механизм массопереноса состоит из последовательных стадий сорбции, диффузии, десорбции [28]. Интенсификация любой из них должна увеличить производительность процесса первапорации. Данные температурной зависимости проницаемости ацетона и изопропанола, представленные рис. 3 и 4, показывают влияние модификации полимера на процесс массопереноса.

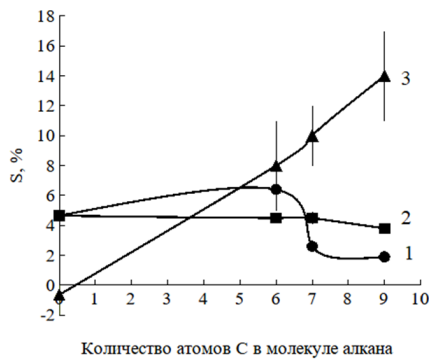


Рис. 1. Изменение величины сорбции ацетона ПП при проведении процесса набухания по маршрутам № 3 (кривая 1) и 4 (кривая 2). На кривой 3 показаны величины сорбции исходных веществ ПП (маршрут № 1).  
 Fig. 1. Change in the sorption of acetone by PP during swelling via routes No. 3 (curve 1) and 4 (curve 2). The sorption of starting materials by PP is shown in curve 3 (route No. 1).

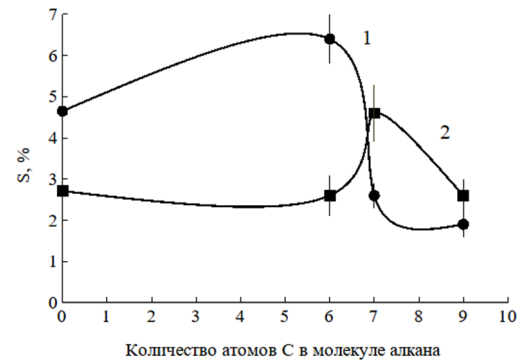


Рис. 2. Изменение величины сорбции ацетона (кривая 1) и изопропанола (кривая 2) ПП при проведении эксперимента по маршруту № 3.  
 Fig. 2. Change in the sorption of acetone (curve 1) and isopropanol (curve 2) by PP during the experiment proceeding via route No. 3.

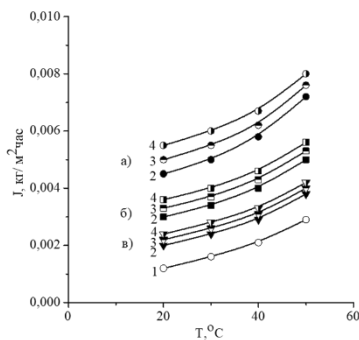


Рис. 3. Температурная зависимость проницаемости ацетона (1) после сорбции гексана – а), гептана – б), н-нонана – в) по маршрутам: № 2 – кривые 2, № 3 – кривые 3, № 4 – кривые 4.  
 Fig. 3. Temperature dependence of the permeability of acetone (1) after sorption of hexane - a), heptane - b), n-nonane - c) via routes: No. 2 – curves 2, No. 3 – curves 3, No. 4 – curves 4

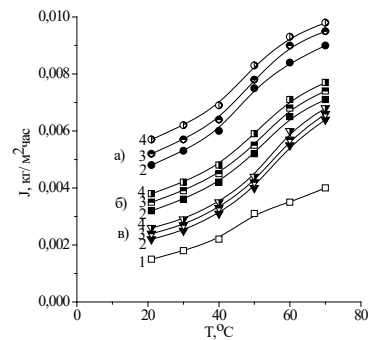


Рис. 4. Температурная зависимость проницаемости изопропанола (1) после сорбции гексана – а), гептана – б), н-нонана – в) по маршрутам: № 2 – кривые 2, № 3 – кривые 3, № 4 – кривые 4.  
 Fig. 4 Temperature dependence of the permeability of isopropanol (1) after sorption of hexane - a), heptane - b), n-nonane - c) via routes: No. 2 – curves 2, No. 3 – curves 3, No. 4 – curves 4.

При проведении модификации структуры ПП по маршруту № 2 алканы сорбируются на стороне мембраны, обращенной к жидкости. Обратная сторона, за счет постоянного отвода пермеата в виде пара не набухает, и структура полимера изменяется не по всей толщине мембраны. Реализуется поверхностная модификация мембраны [29, 30], при которой происходит

снижение поверхностной энергии и увеличение проницаемости ацетона и изопропанола. В маршрутах № 3 и № 4 происходит объемная модификация мембраны [30], при которой структура полимера изменяется по всей толщине мембраны. При набухании в алканах происходит увеличение свободного объема полимера и проницаемость ацетона и изопропанола возрастает.

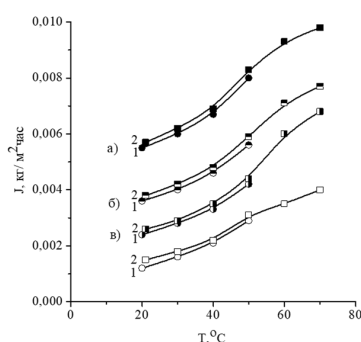


Рис. 5. Температурная зависимость проницаемости ацетона (кривые 1) и изопропанола (кривые 2) после сорбции гексана – а), гептана – б), н-нонана – в) по маршруту № 4.

Fig. 5. Temperature dependence of the permeability of acetone (curves 1) and isopropanol (curves 2) after sorption of hexane – a), heptane – b), n-nonane – c) via route No. 4.

Проницаемость ацетона и изопропанола в маршруте № 3 несколько меньше, чем в маршруте № 4. Это происходит потому, что, с одной стороны, жесткое закрепление мембраны в установке препятствует ее усадке и изменению надмолекулярной структуры, а с другой, полимер в механически напряженном состоянии обладает меньшей проницаемостью.

Как отмечено в работах [25, 26], наличие остаточного растворителя в мембране, в нашем случае сорбата 1, который является своеобразным пластификатором, проникая между макромолекулами или надмолекулярными структурами, влияет на подвижность цепей и звеньев, разрыхляет упаковки цепей, что приводит к увеличению проницаемости сорбата 2 в маршруте № 4. При высушивании пленки в напряженном состоянии после сорбции в маршруте № 3 происходит испарение сорбата 1, что способствует упорядочению упаковки цепей и формированию структуры с пониженной проницаемостью к сорбату 2.

Представленные данные показывают, что модификация мембраны по всем маршрутам приводит к повышению проницаемости ацетона и изопропанола в среднем в 3.5 раза, но объемная модификация позволяет достичь более высоких потоков. Следует отметить, что

разница в величинах проницаемости ацетона и изопропанола при разных маршрутах уменьшается от гексана к н-нонана. Как было показано [7], это связано с тем, что гептан и н-нонан полностью из полимера не удаляются, в отличие от гексана. Данная закономерность наблюдалась нами при изучении проницаемости воды в аналогичных условиях [7].

Известно [31], что проницаемость растворителей зависит от параметра растворимости, полярности (диэлектрической проницаемости), поверхностного натяжения и вязкости. В работе [27] показано, что вязкость и полярность имеют большее влияние на массоперенос, чем другие параметры. На рис. 5 представлена температурная зависимость проницаемости ацетона и изопропанола для маршрута № 4, в котором модификация приводит к наибольшему увеличению потока растворителей по сравнению с маршрутами № 1-3.

Данные табл. 1 показывают, что ацетон и изопропанол имеют близкие физико-химические параметры и, соответственно, проницаемость (рис. 5). Однако, изопропанол проникает лучше, чем ацетон, что возможно, связано с его более низким поверхностным натяжением.



Полученные в работе данные показывают, что с повышением температуры проницаемость исследуемых растворителей возрастает примерно в 1.5-2.0 раза. Происходит снятие напряжений после перегруппировки сегментов цепей в набухшем состоянии, которое сопровождается структурными перестройками в полимере [32]. Учитывая сложноступенчатый механизм образования структуры и разрушения ее под действием температуры и растворителя, что имеет место в процессе первапорации, можно предположить, что повышение температуры приводит к увеличению равновесных значений сорбции и, соответственно, к увеличению первапорационного потока.

#### Заключение

В работе показано, что модификация мембран из изотактического промышленного ПП гидрофобными веществами,

#### Список литературы

1. Озерин А.Н. Новые типы материалов на основе крупнотоннажных полимеров // «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020», сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции, 09–13 ноября 2020 г., Москва, ООО «МЕСОЛ». 2020, С. 42.

2. Любимов А.Г., Прокопчук Н.Р., Мануленко А.Ф. Особенности модификации полипропилена для изготовления пленочной нити // *Химия и технология органических веществ, материалов и изделий. Труды БГТУ*. 2011. № 4. С. 59-63

3. Абдукаримова С.А., Бозорова Н.Х., Тураев Э.Р. Особенности модификации полипропилена // *Universum: технические науки, электрон. научн. журн.* 2022. 1(94). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12949>

4. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. Полипропиленовые трековые мембраны для микро- и

проведенная по предложенным маршрутам, может быть использована для увеличения сорбции и проницаемости по отношению к гидрофильным веществам. Модификация полимера проводилась по четырем маршрутам при разных температурах. Установлено, что объемная модификация полимера, приводит к более заметному возрастанию проницаемости ацетона и изопропанола по сравнению с поверхностной модификацией.

#### 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.

ультрафильтрации химически агрессивных сред. I. Травление треков высокоэнергетичных ионов в полипропилене // *Мембраны*. 2000. № 7. С. 13-28.

5. Dai Z.-W., Wan L.-S., Xu Z.-K. Glycopolymer-filled microporous polypropylene membranes for pervaporation dehydration // *J. of Membrane Science*. 2010. Vol. 348, no. 1-2. P. 245-251.

6. Shahverdi M., Baheri B., Rezakazemi M., Motaee E., Mohammadi T. Pervaporation Study of Ethylene Glycol Dehydration Through Synthesized (PVA-4A)/Polypropylene Mixed Matrix Composite Membranes // *Polymer Engineering and Science*. 2013. Vol. 53, no. 7. P. 1487-1493.

7. Струсовская Н.Л., Матушкина Н.Н. Влияние модификации изотактического полипропилена на его транспортные свойства // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20, № 2. С. 335-342.

8. Агеев Е.П., Струсовская Н.Л., Долгова А.А. Влияние сорбционной предыстории и процесса крейзования на





- набухание пленок алифатических полиамидов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11, № 2. С. 211-219.
9. Смирнов А.В., Федоров Б.А., Темнов Д.Э., Фомичева Е.Е. Структурные и электретные свойства полипропилена с различным содержанием аморфного диоксида кремния // *Наносистемы: Физика, химия, математика*. 2012. Т. 3, № 2. С. 65-72.
10. Стекольщиков М.Н. Углеродные растворители: Свойства, производство, применение: Справочное изд. М.: Химия, 1986, 120 с.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1977. 376 с.
12. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988, т.1. 625 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Ленинград: Химия, 1983. 231 с.
14. Кондратов А.П., Журавлева Г.Н. Физика и химия материалов и технологических процессов. М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2016. 52 с. (С. 12).
15. Филиппов В.В. Теплообмен в химической технологии. Теория. Основы проектирования: учеб. Пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. 197 с.
16. Струсовская Н.Л., Агеев Е.П. Роль сорбционной предыстории в набухании полиамидных пленок // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15, № 5. С. 600-606.
17. Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Струсовская Н.Л. Особенности поведения пленок изотактического полипропилена в процессе первапорации // *Коллоидный журнал*. 2018. Т. 80. С.41-46.
18. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Бородин Е.В., Рёсснер Ф. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14, № 5. С. 784-794.
19. Schott H. Kinetics of swelling of polymers and their gels // *J. Pharmaceutical Sci.* 1990. Vol. 5, no. 81. P. 467-470.
20. Hu C.-C., Fu Y.-J., Qui H.-Z., Lee K.-R., Lai J.-Y. Effects of residual solvent on gas separation properties of polyimide membranes // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 62. P. 175-182.
21. Guan R., Dai H., Li C., Liu J., Xu J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes // *J. Membrane Sci.* 2006. Vol. 277. P. 148-156.
22. Урядов В.Г., Аристова Н.В. Офицеров Е.Н. Численная характеристика структуры органической молекулы. Часть 10. Определение численной характеристики структуры алканов нормального строения по экспериментальным данным // *Бутлеровские сообщения*. 2010. Т. 19, № 1. С. 66-73.
23. Зевацкий Ю.Э. Модель сольватации и ассоциации в растворах неэлектролитов // *Журнал общей химии*. 2019. Т. 89, № 11. С. 1724-1731.
24. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Васильева Н.В. и др. Влияние наполнителя на процессы миграции из пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. Вып. 2. С. 308-313.
25. Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П. Изменение структуры и газоразделительных свойств полиэфиримидов под действием хлороформа // *Высокомолекулярные соединения. А*. 2006. Т. 48, №1. С. 41-48.
26. Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А., Калюжная Л.М. и др. Сорбция и транспорт водных растворов изопропанола в композитах из полиимида и поли(анилин-СО-антрапиловой



кислоты) // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, Вып. 5. С. 810-817.

27. Darvishmanesh S., Degreve J., van der Bruggen B. Physicochemical characterization of transport in nanosized membrane structures // *a European journal of chemical physics and physical chemistry*. 2010. Vol. 11, no. 2. P. 404-411.

28. Волков В.В. Разделение жидкости испарением через полимерные мембраны // *Известия Академии наук, серия химическая*. 1994. №2. С. 208-218.

29. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Свидерский В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // *Восточно-Европейский журн. передовых технологий. Технологии органических и неорганических веществ*. 2014. Т. 1, №6 (67). С. 23-26.

30. Тимакова К.А., Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Лепешин С.А., Панов Ю.Т. Модификация полимерных пленок, покрытий и мембран // *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2, № 2. С.74-84.

31. Хванг С.Т., Каммермейер К. *Мембранные процессы разделения*. М.: Химия, 1981. 464 с.

32. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М. Химия, 1975. 232 с.

### References

1. Ozerin A.N. Novye tipy materialov na osnove krupnotonnazhnykh polimerov. "Polimery v strategii nauchno-tehnicheskogo razvitiya RF "Polimery-2020", sbornik tezisov Vos'moj Vserossijskoj Karginskoj konferencii, 09-13 nojabrja 2020 g., М. Obshhestvo s ogranichennoj otvetstvenost'ju "MESOL", 2020, P 42. (In Russ.)

2. Ljubimov A.G., Prokopchuk N.R., Manulenko A.F. Osobennosti modifikacii polipropilena dlja izgotovlenija plenochnoj niti. *Himija i tehnologija organicheskikh veshhestv, materialov i izdelij. Trudy BGTU*. 2011; 4: 59-63. (In Russ.)

3. Abdugarimova S.A., Bozorova N.H., Turaev Je.R. Osobennosti modifikacii polipropilena. *Universum: tehnicheckie nauki, jelektron. nauchn. Zhurn.* 2022; 1(94). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12949>. (In Russ.)

4. Kravec L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu. *Polipropilenovye trekovye membrany dlya mikro- i ultrafiltracii himicheskii agressivnykh sred. I. Travlenie trekov vysokoenergetichnykh ionov v polipropilene, Membrany*, 2000, No 7, pp. 13-28.

5. Dai Z.-W., Wan L.-S., Xu Z.-K. Glycopolymer-filled microporous polypropylene membranes for pervaporation dehydration. *J. of Membrane Science*. 2010; 348(1-2): 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.007>

6. Shahverdi M., Baheri B., Rezakazemi M., Motaee E., Mohammadi T. Pervaporation Study of Ethylene Glycol Dehydration Through Synthesized (PVA-4A)/Polypropylene Mixed Matrix Composite Membranes. *Polymer Engineering and Science*. 2013; 53(7): 1487-1493. <https://doi.org/10.1002/PEN.23406>

7. Strusovskaja N.L., Matushkina N.N., Vlijanie modifikacii izotakticheskogo polipropilena na ego transportnye svojstva. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2020; 20(2): 335-342. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2870> (In Russ.)

8. Ageev E.P., Strusovskaja N.L., Dolgova A.A. Vlijanie sorbcionnoj predystorii i processa krejzovaniya na nabuhanie plenok alifaticeskikh poliamidov. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2011; 11(2): 211-219. (In Russ.)

9. Smirnov A.V., Fedorov B.A., Temnov D.Je. Fomicheva E.E. Strukturnye i jelektretnye svojstva polipropilena s razlichnym sodержaniem amorfnoho dioksida kremnija. *Nanosistemy: Fizika, himija, matematika*. 2012; 3(2): 65-72. (In Russ.)

10. Stekol'shnikov M.N. Uglevodородnye rastvoriteli: Svojstva,



- производство, primeneniye: Spravochnoe izd. M. Himija Publ.; 1986. 120 p. (In Russ.)
11. Rabinovich V.A., Havin Z.Ja. *Kratkij himicheskij spravochnik*. Leningrad, Himija Publ.; 1977. 376 p. (In Russ.)
  12. *Himicheskaja jenciklopedija*. M. Sovetskaja jenciklopedija Publ.; 1988; 1. 625 p. (In Russ.)
  13. *Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin*. Izd. 8. Pod red. A.A. Ravdelja i A.M. Ponomarevoj. Leningrad. Himija Publ.; 1983. 231 p. (In Russ.)
  14. Kondratov A.P., Zhuravleva G.N. *Fizika i himija materialov i tehnologicheskikh processov*. M. MGUP imeni Ivana Fedorova Publ.; 2016. 52 p. (In Russ.)
  15. Filippov V.V. *Teploobmen v himicheskoi tehnologii. Teorija. Osnovy proektirovaniya: ucheb. Posobie*. Samara. Samar. gos. tehn. Un-t Publ.; 2014. 197 p. (In Russ.)
  16. Strusovskaja N.L., Ageev E.P. Rol' sorbcionnoj predystorii v nabuhanii poliamidnykh plenok. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 600-606. (In Russ.)
  17. Ageev E.P., Matushkina N.N., Strusovskaja N.L. Osobennosti povedeniya plenok izotakticheskogo polipropilena v processe pervaporacii. *Kolloidnyj zhurnal*. 2018; 80: 41-46. <https://doi.org/10.7868/S0023291218010032> (In Russ.)
  18. Krizhanovskaja O.O., Sinjaeva L.A., Karpov S.I., Selemenev V.F., Borodina E.V., Rjossner F. Kineticheskie modeli pri opisanih sorbcii zhirorastvorimyh fiziologicheskii aktivnykh veshhestv vysokouporjadochennymi neorganicheskimi kremnijsoderzhashhimi materialami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(5): 784-794. (In Russ.)
  19. Schott H. Kinetics of swelling of polymers and their gels. *J. Pharmaceutical Sci.* 1990; 5(81): 467-470.
  20. Hu C.-C., Fu Y.-J., Qui H.-Z., Lee K.-R., Lai J.-Y. Effects of residual solvent on gas separation properties of polyimide membranes. *Separation and Purification Technology*. 2008; 62: 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.008>
  21. Guan R., Dai H., Li C., Liu J., Xu J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *J. Membrane Sci.* 2006; 277: 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.025>
  22. Urjadov V.G., Aristova N.V., Oficerov E.N. Chislennaja harakteristika struktury organicheskoi molekuly. Chast' 10. Opredelenie chislennoi harakteristiki struktury alkanov normal'nogo stroeniya po jeksperimental'nym dannym. *Butlerovskie soobshhenija*. 2010; 19(1): 66-73. (In Russ.)
  23. Zevackij Ju.Je. Model' sol'vatsii i asociacii v rastvorah nejelektrolitov. *Zhurnal obshhej himii*. 2019; 89(11): 1724-1731. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19110131> (In Russ.)
  24. Lirova B.I., Ljutikova E.A., Vasil'eva N.V. et al. Vlijanie napolnitelja na processy migracii iz plastificirovannykh kompozicij na osnove polivinilhlorida. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2008; 81(2): 308-313. (In Russ.)
  25. Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Alent'ev A.Ju., Jampol'skij Ju.P. Izmenenie struktury i gazorazdelitel'nykh svojstv polijefirimidov pod dejstviem hlороформа. *Vysokomolekuljarnye soedinenija A*. 2006; 48(1): 41-48. (In Russ.)
  26. Puljalina A.Ju., Polockaja G.A., Kaljuzhnaja L.M. et al. Sorbcija i transport vodnykh rastvorov izopropanola v kompolzitatih iz poliimida i poli(anilin-SO-antranilovoi kisloty). *Zhurnal prikladnoj himii*. 2011; 84(5): 810-817. (In Russ.)
  27. Darvishmanesh S., Degreve J., van der Bruggen B. Physicochemical characterization of transport in nanosized membrane structures. *a European journal of chemical physics and physical chemistry*. 2010; 11(2): 404-411. (In Russ.)
  28. Volkov B.B. Razdelenie zhidkosti isparenijem cherez polimernye membrany. *Izvestija Akademii nauk, serija himicheskaja*. 1994; 2: 208-218. (In Russ.)



29. Mironjuk A.V., Pridatko A.V., Sivolapov P.V., Sviderskij V.A. Osobennosti ocenki smachivaniya polimernyh poverhnostej. *Vostochno-Evropejskij zhurn. peredovyh tehnologij, Tehnologii organicheskikh i neorganicheskikh veshhestv.* 2014; 1(6(67)): 23-26. (In Russ.)
30. Timakova K.A., Tarasov A.V., Fedotov Ju. A., Lepeshin S.A., Panov Ju.T., Modifikacija polimernyh plenok, pokrytij i membrane. *Membrany i membrannye tehnologii.* 2012; 2(2): 74-84. (In Russ.)
31. Hvang S.T., Kammermejer K. Membrannye processy razdelenija. M., Himija Publ.; 1981. 464 p. (In Russ.)
32. Dytnerskij Ju.I. Membrannye processy razdelenija zhidkih smesej. M. Himija Publ.; 1975. 232 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**Н.Л. Струсовская** – к.х.н., научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, Россия

**N.L. Strusovskaya** – PhD, Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [nlshome@yandex.ru](mailto:nlshome@yandex.ru)

**Н.Н. Матушкина** – к.х.н., ст. научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, Россия

**N.N. Matushkina** – PhD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: [mnnmsu1958@mail.ru](mailto:mnnmsu1958@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 16.05.2022; одобрена после рецензирования 04.10.2022; принята к публикации 26.10.2022.*  
*The article was submitted 16.05.2022; approved after reviewing 04.10.2022; accepted for publication 26.10.2022.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081:577.32:577.15

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10695

### Изучение *in silico* особенностей и механизмов адсорбции целлюлазы из *Aspergillus niger* на синтетических полимерах

Марина Геннадьевна Холявка<sup>1,2✉</sup>, Даниил Юрьевич Богомолов<sup>1</sup>,  
Матвей Александрович Албет<sup>2</sup>, Валерий Григорьевич Артюхов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, holyavka@rambler.ru✉

<sup>2</sup>Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

**Аннотация.** В настоящее время целлюлозно-бумажная промышленность основана преимущественно на химическом гидролизе целлюлозы, что приводит к высокой экологической нагрузке. Остроту проблемы можно уменьшить с помощью применения иммобилизованной целлюлазы. Кроме того, целлюлазы обладают способностью превращать лигноцеллюлозный материал в ферментируемые сахара, используемые в качестве субстратов для образования биотоплива.

Предложен ряд ионообменных смол и волокон, а также производных хитозана для получения композиционных биокатализаторов на основе целлюлазы. Установлено, что синтетические ионообменные смолы АВ-17-2П, КУ-2, волокна ВИОН КН-1, ВИОН АН-1, а также карбоксиметилхитозан и сульфат хитозана могут применяться в качестве носителей для иммобилизации целлюлазы из *Aspergillus niger* (PDB ID: 5I77).

Данные были получены методом молекулярного докинга в программе AutoDock Vina, проанализированы с помощью LigPlot, визуализация проводилась в программе Maestro 10.3. Вычисление параметров туннелей, пор и внутренних полостей осуществлялось при помощи программы MOLE.

В результате исследования было установлено, что все исследуемые носители для иммобилизации связываются в области активного центра фермента, что может, с одной стороны, привести к его экранированию для субстрата, но, с другой стороны, может возникнуть эффект стабилизации пространственной структуры активного центра целлюлазы.

После адсорбции на большинстве изученных нами носителей молекула целлюлазы приобретает более компактную структуру, о чем свидетельствует уменьшение количества туннелей или их полное отсутствие при образовании комплекса фермента с ВИОН АН-1 и сульфатом хитозана. Исключение составляет только КУ-2, иммобилизация на котором приводит к увеличению количества и длины туннелей в структуре энзима.

Поры в молекуле целлюлазы как до, так и после иммобилизации, отсутствуют. Конфигурация и объем внутренних полостей при связывании целлюлазы с ионообменными материалами не изменяются, а при адсорбции на производных хитозана их объем уменьшается, причем после сорбции на сульфате хитозана одна из внутренних полостей исчезает.

**Ключевые слова:** целлюлазы, пространственная структура, внутренние полости, туннели, поры, иммобилизация, адсорбция, молекулярный докинг.

**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:** Холявка М.Г., Богомолов Д.Ю., Албет М.А., Артюхов В.Г. Изучение *in silico* особенностей и механизмов адсорбции целлюлазы из *Aspergillus niger* на синтетических полимерах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 760-773. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10695>



Original article

## The study of *in silico* features and mechanisms of cellulase adsorption from *Aspergillus niger* on synthetic polymers

Marina G. Holyavka<sup>1,2✉</sup>, Daniil Yu. Bogomolov<sup>1</sup>,  
Matvey A. Albet<sup>2</sup>, Valery G. Artyukhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, holyavka@rambler.ru✉

<sup>2</sup>Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation

**Abstract.** Currently, the pulp and paper industry is predominantly based on the chemical hydrolysis of cellulose, which results in a high environmental burden. The severity of the problem can be reduced by the use of immobilized cellulase. In addition, cellulases have the ability to convert lignocellulosic material into fermentable sugars used as substrates for the formation of biofuels.

A number of ion-exchange resins and fibres, as well as chitosan derivatives, have been proposed for the preparation of composite biocatalysts based on cellulase. It has been established that synthetic ion-exchange resins AV-17-2P, KU-2, fibres VION KN-1, VION AN-1, as well as carboxymethyl chitosan and chitosan sulphate can be used as carriers for the immobilization of cellulase from *Aspergillus niger* (PDB ID: 5177).

The data were obtained by molecular docking using the AutoDock Vina program, analysed using LigPlot, visualization was carried out using the Maestro 10.3 program. The parameters of tunnels, pores, and interior cavities were calculated using the MOLE program.

As a result of the study, it was found that all the studied carriers for immobilization bind in the region of the active site of the enzyme, which, on the one hand, can lead to its screening for the substrate, but, on the other hand, the effect of stabilizing the spatial structure of the cellulase active site can occur.

After adsorption on most of the studied carriers, the cellulase molecule acquired a more compact structure, as was evidenced by a decrease in the number of tunnels or their complete absence during the formation of the enzyme complex with VION AN-1 and chitosan sulphate. The only exception was KU-2, immobilization on which led to an increase in the number and length of tunnels in the enzyme structure.

There were no pores in the cellulase molecule both before and after immobilization. The configuration and volume of interior cavities did not change when cellulase had bound to ion-exchange materials, while adsorption on chitosan derivatives reduced their volume, and after sorption on chitosan sulphate, one of the internal cavities disappeared.

**Keywords:** cellulases, spatial structure, internal cavities, tunnels, pores, immobilization, adsorption, molecular docking.

**Acknowledgments:** the study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2020-2022, project no. FZGU-2020-0044.

**For citation:** Holyavka M.G., Bogomolov D.Yu., Albet M.A., Artyukhov V.G. The study of *in silico* features and mechanisms of cellulase adsorption from *Aspergillus niger* on synthetic polymers. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 760-773. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10695>

### Введение

Целлюлоза является одним из самых распространенных органических материалов в мире, и использование отходов целлюлозной промышленности в качестве сырья для производства этанола является многообещающим подходом к устойчивому удовлетворению текущих и будущих потребностей человечества в энергии.

Ферментативный гидролиз целлюлозы является наиболее эффективным путем ее

промышленной переработки, поскольку биокатализаторы обладают высокой специфичностью и активностью. Среди продуктов реакции в данном случае не образуется большого количества токсичных соединений, что приводит к снижению экологической нагрузки производственного процесса, а также расходов на утилизацию отходов.

Целлюлазы представляют собой группу ферментов, катализирующих гидролиз целлюлозы. Для эффективного расщепления лигноцеллюлозного материала



требуется смесь ферментов, преимущественно целлюлаз и гемицеллюлаз [1]. Существует три типа ферментов, осуществляющих гидролиз целлюлозы: эндоглюканазы (КФ 3.2.1.4), ответственные за случайное расщепление внутренних областей аморфной структуры целлюлозного волокна; целлобиогидролазы (КФ 3.2.1.91), действующие, главным образом, на кристаллическую часть целлюлозы и катализирующие отщепление глюкозы или целлобиозы с концов целлюлозного волокна;  $\beta$ -глюкозидазы (КФ 3.2.1.21), которые не считаются истинными целлюлазами и не действуют непосредственно на целлюлозу, однако, они тесно связаны с процессом ее гидролиза, поскольку действуют на олиго- и дисахариды, в большинстве случаев на целлобиозу [2-4].

Действие целлюлаз на целлюлозное волокно осуществляется в основном в 4 этапа: адсорбция, комплексообразование, гидролиз и десорбция. Первый шаг относится к связыванию целлюлозы с соответствующими участками на поверхности молекулы фермента, второй – к расположению целлюлозы в непосредственной близости к активному центру целлюлазы. Третий – к гидролизу субстрата, последний – к диффузии продукта в жидкую фазу [5]. Ядром этого процесса являются участки связывания углеводов, которые принимают на себя важную роль распознавания субстрата, вызывают аморфогенез и дезорганизацию волокна [6].

Целлюлазы являются одной из распространенных групп ферментов, применяемых в промышленности для обработки тканей, для придания им мягкости и улучшения структуры [7-9], кроме того, их используют для сохранения цвета волокон [10, 11]. В бумажной и целлюлозной промышленности гемицеллюлазы и целлюлазы применяют для модификации биохимического процесса варки грубой пульпы и улучшения ее прочности [12,

13]. Они одинаково полезны для деполяризации переработанной целлюлозы, а также для повышения эффективности бумажных фабрик [14, 15]. Целлюлазы применяются для удаления тонеров и покрытий с бумаги [16, 17], в производстве биоразлагаемого картона [18], для улучшения текстуры продукта при изготовлении гигиенической бумаги и бумажных полотен [19-21].

Производство биотоплива путем биоконверсии лигноцеллюлозных отходов – одно из недавно предложенных направлений применения целлюлаз. Целлюлазы обладают способностью превращать лигноцеллюлозный материал в ферментируемые сахара, такие как глюкоза и мальтоза, используемые в качестве субстратов для образования биоэтанола [22-24].

Однако использование свободных форм энзимов сопровождается рядом недостатков. Самыми большими проблемами при оптимизации производства и, следовательно, повышении осуществимости крупномасштабного промышленного применения являются стабильность и возможность повторного использования ферментов. Данные проблемы решаются путём иммобилизации биокатализаторов на твердых нерастворимых носителях, что делает их пригодными для повторного использования и снижает эксплуатационные расходы, связанные с использованием энзимов [25, 26].

Наиболее простым и дешевым среди физических методов иммобилизации является адсорбция молекул фермента за счет слабых водородных связей, ван-дер-ваальсовых, гидрофобных и электростатических взаимодействий. При этом конформационная подвижность биокатализатора сохраняется на достаточно высоком уровне [27].

Целью нашей работы является изучение механизмов взаимодействия ионообменных материалов АВ-17-2П, КУ-2, ВИОН АН-1, ВИОН КН-1, а также сульфата хитозана и карбоксиметилхитозана



с целлюлазой из *Aspergillus niger* (PDB ID: 5I77).

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выступал фермент целлюлаза из *Aspergillus niger* (PDB ID: 5I77, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/Structure/pdb/5I77>). В качестве потенциальных носителей для иммобилизации мы рассматривали ионообменные смолы АВ-17-2П, КУ-2, ионообменные волокна ВИОН АН-1 и ВИОН КН-1, производные хитозана – сульфат хитозана и карбоксиметилхитозан. Подробная характеристика носителей дана в работах [28-30].

Связывание носителя с ферментом моделировали методом молекулярного докинга с помощью программы AutoDock Vina (<https://sourceforge.net/projects/autodock-vina-1-1-2-64-bit/>). Визуализацию моделей пространственных структур осуществляли с помощью программы Maestro 10.3 (<https://www.schrodinger.com/products/maestro>). Взаимодействия между молекулой носителя и молекулой фермента анализировали программой LigPlot (<https://www.ebi.ac.uk/thornton-srv/software/LigPlus/>).

Вычисление параметров туннелей, пор и внутренних полостей осуществлялось при помощи программы MOLE (<http://mole.chemi.muni.cz/>). В качестве внутренней полости выступает закрытое пространство внутри молекулы фермента, которое не имеет точек выхода на поверхность глобулы. Порой называется углубление на поверхности или в толще белковой молекулы, которое сообщается с её поверхностью только через единственное отверстие. Туннелем считается сквозное отверстие в белковой молекуле, сообщающееся с её поверхностью через два или более отверстия.

*In silico* нами были исследованы поверхности моделей целлюлаз до и после ее адсорбции на предлагаемых нами носителях. Вычислены расстояния ( $r$ ) между аминокислотными остатками на

поверхности фермента на основе координат атомов в их составе по формуле:

$$r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2},$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – координаты атомов двух аминокислот по оси абсцисс,  $y_1$  и  $y_2$  – координаты атомов аминокислот по оси ординат,  $z_1$  и  $z_2$  – координаты по оси аппликат. В случае, если расстояние между ближайшими друг к другу атомами двух аминокислот не превышало 10 Å, они были отнесены нами к одному скоплению [31].

### Обсуждение результатов

Аминокислотный состав и расположение контактных участков при связывании целлюлазы с исследуемыми носителями.

Связи и взаимодействия носителей АВ-17-2П, КУ-2, ВИОН АН-1 и ВИОН КН-1 с целлюлазой из *Aspergillus niger* (PDB ID: 5I77) представлены в табл. 1 и на рис. 1.

В активный центр целлюлазы из *Aspergillus niger* входят Glu160 и Glu267. Субстрат-связывающий центр фермента образуют 15 аминокислотных остатков: Glu43, Phe44, Gly45, Asp55, His120, Tyr122, Glu160, Tyr227, Ser233, Gly234, Glu267, Trp300, Trp305, Trp306, Tyr309. [32]. При этом только один из них (Asp55) не принимает участия в формировании связей и взаимодействий ни с одним из полимеров-носителей.

Интересно отметить, что практически все изученные нами носители для иммобилизации целлюлазы образуют связи и взаимодействия с аминокислотными остатками из ее субстрат-связывающего и активного центров. Исключения составили только следующие типы полимеров:

1. целлюлаза не образует ни одной водородной связи с анионитом АВ-17-2П;
2. связи и взаимодействия целлюлазы с катионитом КУ-2 не затрагивают активный центр фермента.

Функциональная группа анионита АВ-17-2П  $-N^+(CH_3)_3$  не имеет протонакцепторной группировки, необходимой для образования водородной связи, поэтому между четвертичным аммониевым основа-



Таблица 1. Аминокислотные остатки целлюлазы, формирующие связи и взаимодействия с носителями для ее иммобилизации

Table 1. Amino acid residues of cellulase forming bonds and interactions with carriers for its immobilization

Носитель	Водородные связи, их длина	Иные типы взаимодействий
АВ-17-2П	Водородные связи не обнаружены	<b>Glu43, Phe44, Gly45, Met80, Glu82, His120, Asn121, Tyr122, Arg124, Glu160, His162, Tyr227, Ser233, Gly234, Trp300, Trp305, Trp306, Tyr309</b>
КУ-2	<b>His120</b> (3.29 Å) <b>Tyr122</b> (3.10 Å) <b>Trp305</b> (2.88 Å) <b>Trp306</b> (2.89 Å) Asp308 (3.02 Å)	<b>Glu43, Phe44, Gly45, Trp300, Tyr309</b>
ВИОН АН-1	<b>Tyr227</b> (2.87 Å) <b>Glu267</b> (2.89 Å) <b>Trp300</b> (2.82 Å)	<b>Glu43, Phe44, Gly45, His120, Tyr122, Glu160, Trp197, Gly199, Trp201, His225, Gln226, Gly232, Ser233, Gly234, Thr235, Trp306 Tyr309</b>
ВИОН КН-1	<b>Glu43</b> (2.93 Å) <b>Tyr122</b> (2.99 Å) Gly232 (2.84 Å) <b>Ser233</b> (2.99 Å) <b>Trp300</b> (2.95 Å) <b>Tyr309</b> (3.00 Å)	<b>His120, Glu160, Trp197, Tyr227, Trp306</b>
Карбоксиметилхитозан	<b>Glu43</b> (3.03 Å) <b>Gly45</b> (2.36 Å) Glu82 (3.32 Å и 3.11 Å) Gly127 (2.93 Å) <b>Glu160</b> (2.88 Å) <b>Tyr309</b> (2.74 Å)	<b>Phe44, Thr46, Met80, His120, Tyr122, Arg124, Tyr125, His162, Tyr227, Ser233, Thr235, Trp300</b>
Сульфат хитозана	<b>Tyr122</b> (3.02 Å) Ser196 (3.09 Å и 3.03 Å) Trp201 (3.06 Å) Thr202 (2.97 Å) <b>Ser233</b> (2.85 Å) <b>Glu267</b> (3.23 Å)	<b>Glu43, Phe44, His120, Glu160, Asp163, Trp197, Gly199, Gln226, Tyr227, Asp231, Gly232, Thr235, Trp300, Trp306</b>

\*жирным шрифтом выделены аминокислотные остатки, которые входят в субстрат-связывающий центр фермента, в рамку обведены остатки, составляющие активный центр целлюлазы

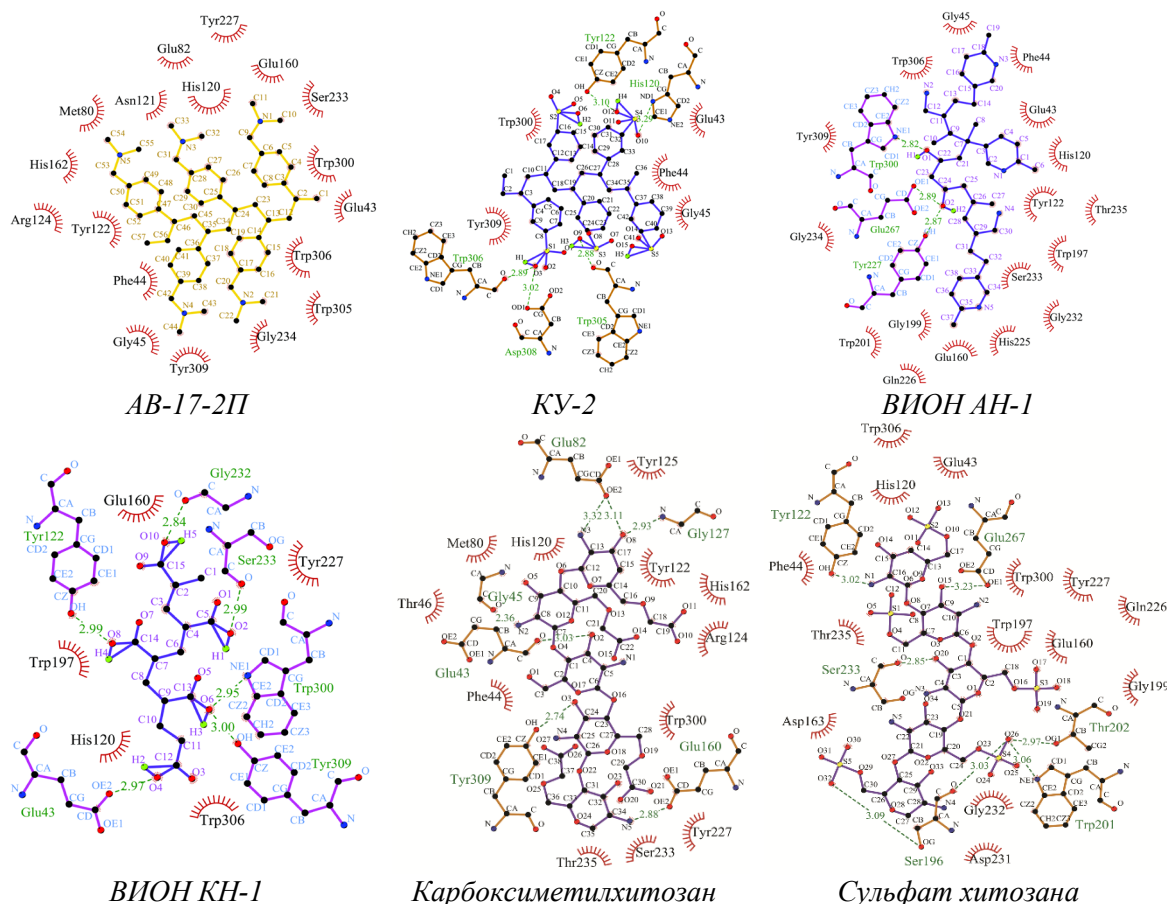


Рис. 1. Связи и взаимодействия между целлюлазой и носителями для ее иммобилизации (пунктирными линиями обозначены водородные связи, длина связей приведена в Å)  
 Fig. 1. Bonds and interactions between cellulase and carriers for its immobilisation (dotted lines indicate hydrogen bonds, bond lengths are given in Å)

нием матрицы носителя и его противоионом (участок на поверхности молекулы целлюлазы) образуются ионные пары [33].

На рис. 2 видно, что носители связываются с целлюлазой в непосредственной близости к активному центру. Вероятно, благодаря перекрытию некоторых аминокислотных остатков из субстрат-связывающего и активного центров целлюлазы и тех, которые участвуют в процессах адсорбции фермента на полимерах, могут возникнуть эффекты модуляции каталитической активности энзима при его иммобилизации.

Изменение внутренних структур молекулы целлюлазы (туннелей, полостей и пор) при ее связывании с исследуемыми носителями. Трехмерная структура белка включает очень сложную систему пустот,

таких как внутренние полости, поры и туннели, которые играют существенную роль во многих биологических процессах, поскольку представляют собой подходящую микросреду для биохимических реакций [34, 35]. Во многих ферментах полости скрыты глубоко внутри гидрофобного ядра, экранированы от молекул воды и доступны для растворителя через систему туннелей [36]. Специфичность фермента определяется не только взаимодействием белка с субстратом в активном центре, но также зависит от селективности этих туннелей, которая определяется размером, формой и физико-химическими свойствами аминокислотных остатков, выстилающих их

[37]. Длины и количество туннелей в составе макромолекулы в кристаллическом состоянии и в комплексе с различными лигандами представлены в табл. 2. Профили этих туннелей отражены на рис. 3, расположение туннелей и внутренних полостей в молекуле отражено на рис. 4. Объемы внутренних полостей приведены

в табл. 3. В составе пространственных структур целлюлазы как свободной, так и в комплексе с изученными нами лигандами пор не обнаружено.

В молекуле целлюлазы из *Aspergillus niger* (PDB ID: 5I77) выявлено 2 туннеля, которые после ее иммобилизации на всех исследуемых носителях не сохраняются.

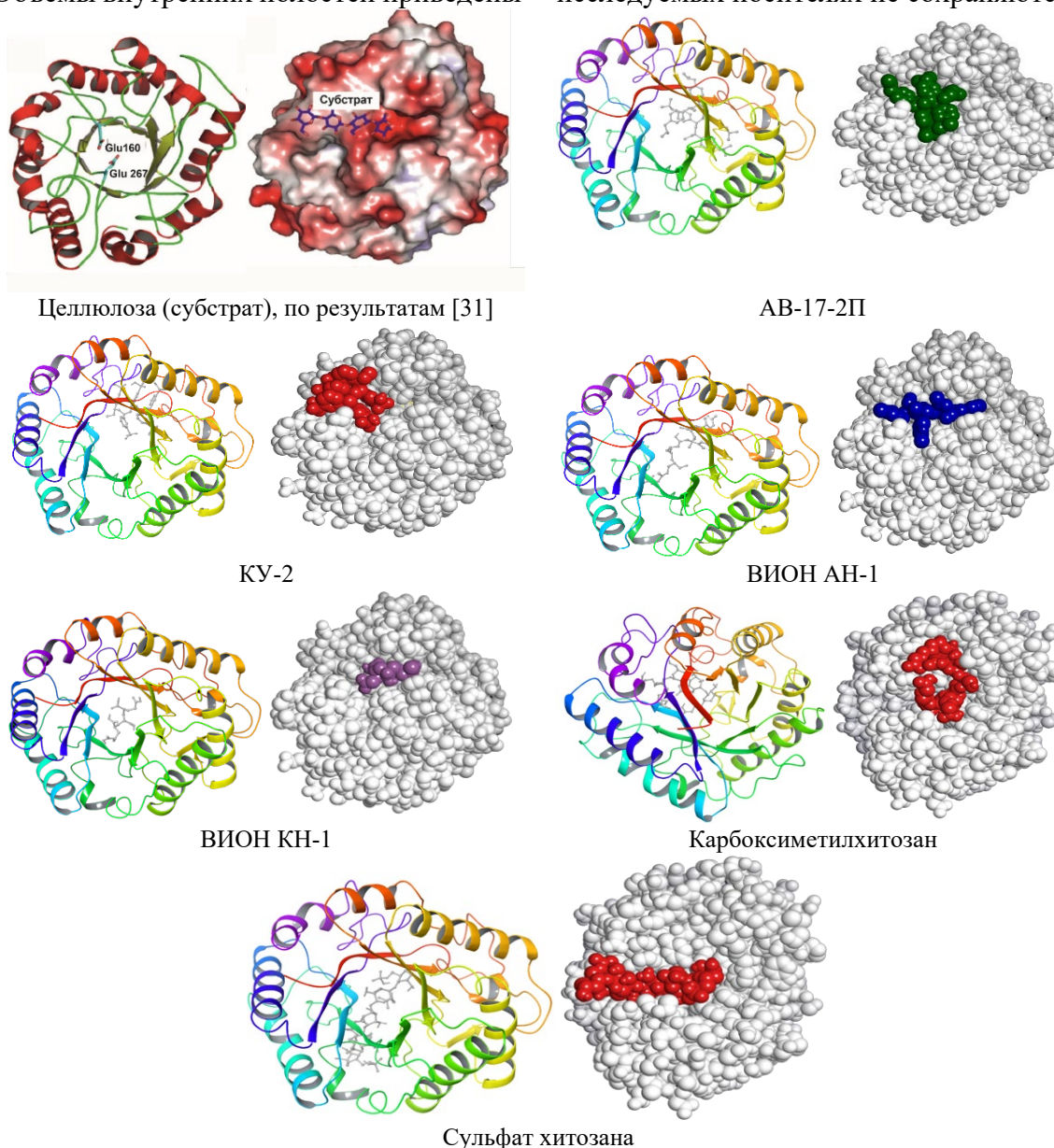


Рис. 2. Участки связывания молекулы целлюлазы из *Aspergillus niger* с различными лигандами: слева представлена модель, отражающая вторичную структуру фермента, справа – модель поверхности молекулы, на которой цветом выделена молекула лиганда

Fig. 2. The binding sites of the cellulase molecule from *Aspergillus niger* with different ligands: the model that reflects the secondary structure of the enzyme is shown on the left, the model of the surface of the molecule, on which the ligand molecule is highlighted in colour is shown on the right

После адсорбции на АВ-17-2П, ВИОН КН-1 и карбоксиметилхитозане в структуре фермента наблюдается лишь один туннель, после связывания с ВИОН АН-1 и сульфатом хитозана туннели в структуре фермента исчезают и только после взаимодействия с матрицей КУ-2 молекула энзима приобретает более «рыхлую» структуру, включающую 3 туннеля,

два из которых по своей длине превышают туннели из других полученных нами моделей. Один из туннелей длиной 9.38 Å наблюдается сразу у трех моделей целлюлазы, а именно при ее адсорбции на АВ-17-2П, КУ-2 и карбоксиметилхитозане. Конфигурация и объем внутренних полостей при связывании целлюлазы с ионообменными материалами не изменяются, а при адсорбции на производных хитозана

Таблица 2. Количество и длины туннелей (в ангстремах) в составе пространственной структуры целлюлазы в комплексе с различными лигандами  
 Table 2. The number and lengths of tunnels (in angstroms) in the spatial structure of cellulase in a complex with various ligands

Лиганд	Туннель 1	Туннель 2	Туннель 3
Без лиганда	3.95	5.86	-
АВ-17-2П	<b>9.38</b>	-	-
КУ-2	11.47	15.86	<b>9.38</b>
ВИОН КН-1	9.14	-	-
ВИОН АН-1	-	-	-
Карбоксиметилхитозан	<b>9.38</b>	-	-
Сульфат хитозана	-	-	-

\*жирным шрифтом обозначен туннель, одинаковый по всем характеристикам у трех моделей фермента

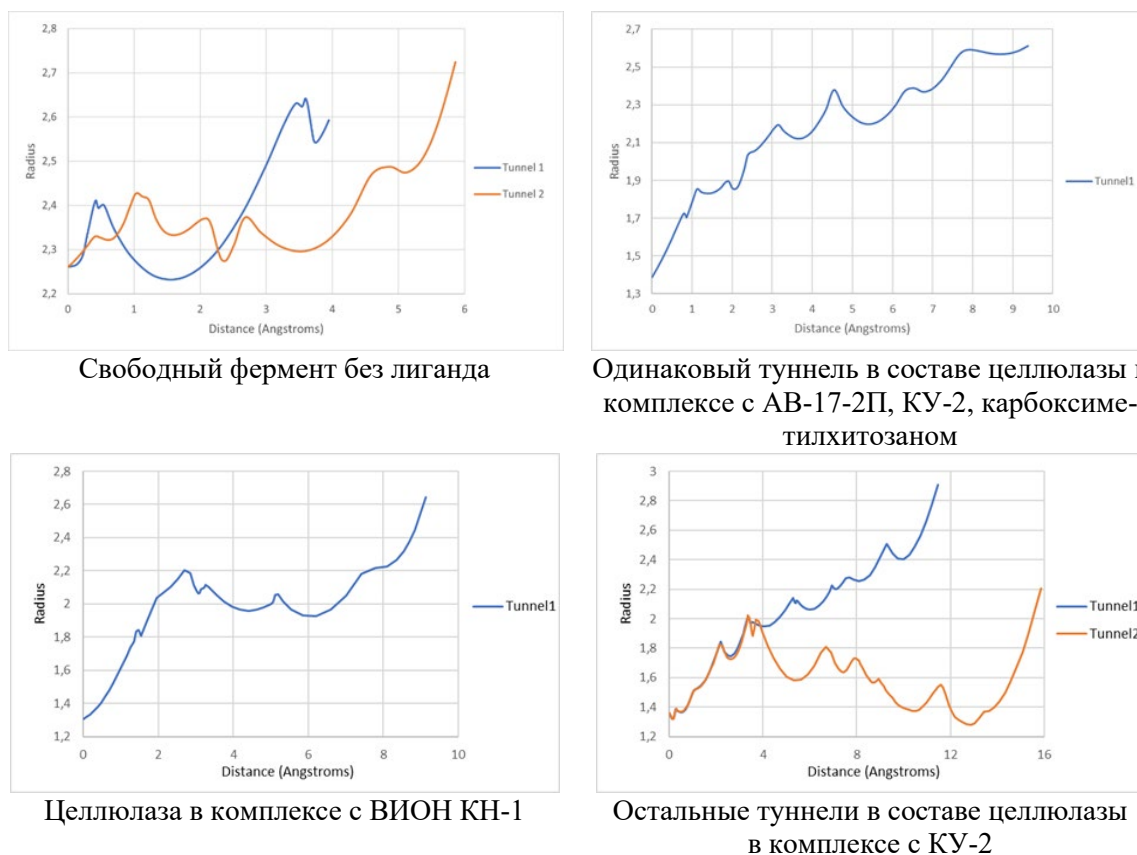


Рис. 3. Профили туннелей в составе целлюлазы из *Aspergillus niger*  
 Fig. 3. Tunnel profiles in cellulase from *Aspergillus niger*



их объем уменьшается, причем после сорбции на сульфате хитозана одна из внутренних полостей исчезает. Таким образом, адсорбционная иммобилизация

целлюлазы на сульфате хитозана модифицирует ее структуру в наибольшей степени – исчезают оба туннеля и одна внутренняя полость, т.е. молекула становится более компактной.

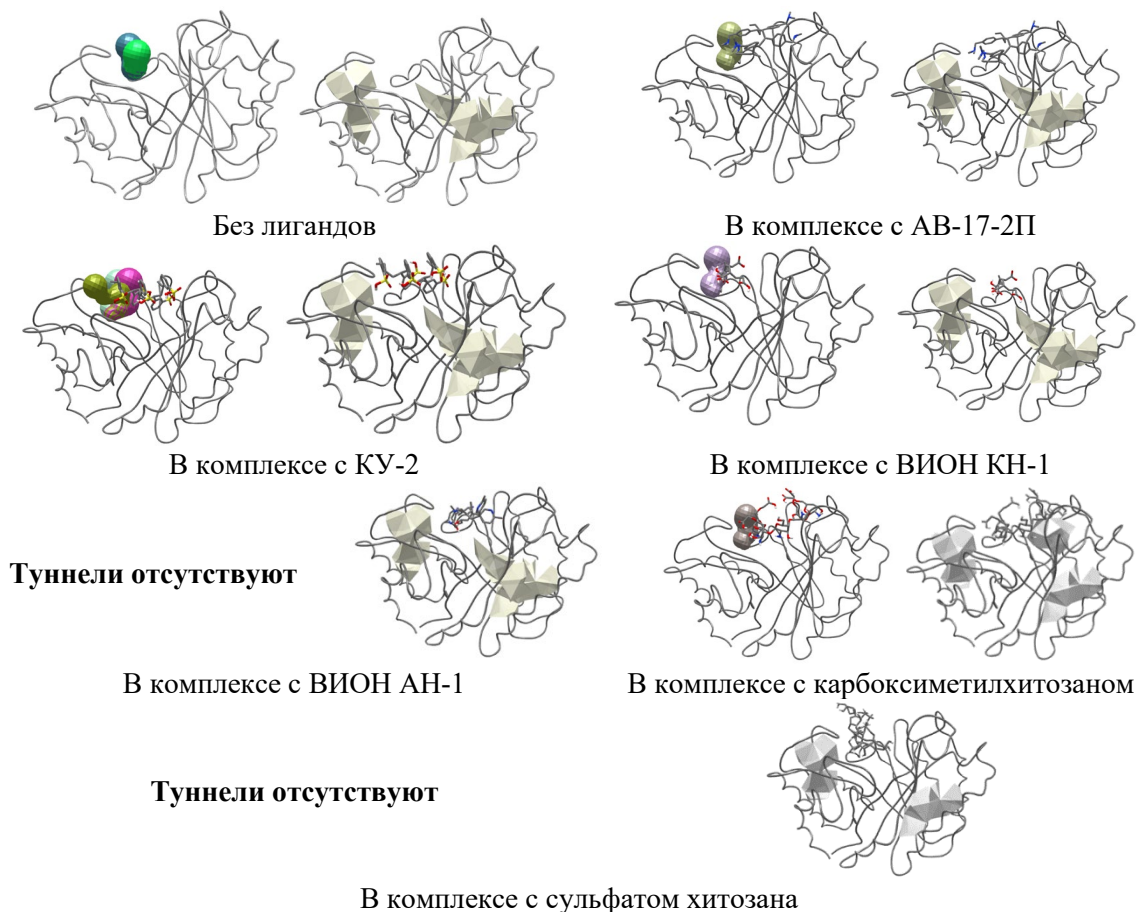


Рис. 4. Туннели (слева) и внутренние полости (справа) в составе моделей целлюлазы из *Aspergillus niger*

Fig. 4. Tunnels (left) and internal cavities (right) in cellulase models from *Aspergillus niger*



Рис. 5. Локализация скоплений заряженных аминокислотных остатков в составе модели целлюлазы из *Aspergillus niger* как до, так и после ее иммобилизации

Fig. 5. Localization of accumulations of charged amino acid residues in the cellulase model from *Aspergillus niger* both before and after immobilization

Таблица 3. Объемы внутренних полостей (нм<sup>3</sup>) в составе пространственной структуры целлюлазы в комплексе с различными лигандами

Table 3. Volumes of internal cavities (nm<sup>3</sup>) as part of the spatial structure of cellulase in a complex with various ligands

Лиганд	Полость 1	Полость 2	Полость 3	Полость 4	Суммарный объем полостей
Без лиганда	0.21644	0.15131	0.11861	0.11453	0.60089
АВ-17-2П	0.21644	0.15131	0.11861	0.11453	0.60089
КУ-2	0.21644	0.15131	0.11861	0.11453	0.60089
ВИОН КН-1	0.21644	0.15131	0.11861	0.11453	0.60089
ВИОН АН-1	0.21644	0.15131	0.11861	0.11453	0.60089
Карбоксиметилхитозан	0.19873	0.14999	0.14569	0.10092	0.59533
Сульфат хитозана	0.19873	0.14999	0.10092	-	0.44964

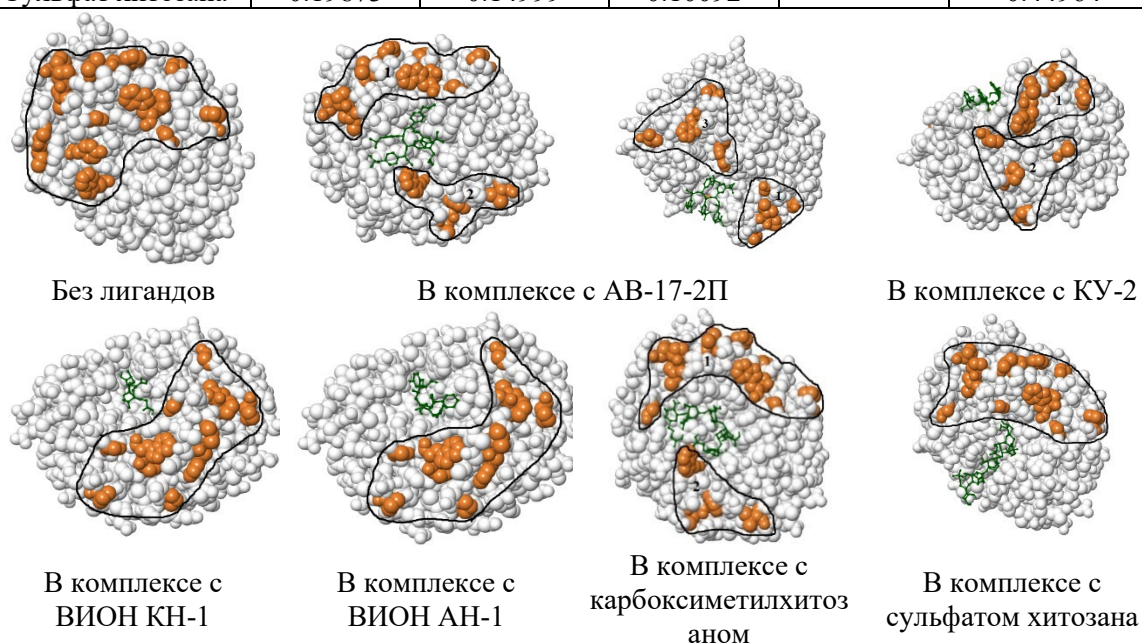


Рис. 6. Локализация скоплений гидрофобных аминокислотных остатков в составе моделей целлюлазы из *Aspergillus niger*

Fig. 6. Localization of accumulations of hydrophobic amino acid residues in the composition of cellulase models from *Aspergillus niger*

Таблица 4. Аминокислотный состав скоплений заряженных аминокислотных остатков в составе пространственной структуры целлюлазы в комплексе с различными лигандами

Table 4. Amino acid composition of clusters of charged amino acid residues in the spatial structure of cellulase in a complex with various ligands

	Аминокислотные остатки
Скопление 1	Asp69, Lys70, Asp274, Arg277, Glu285, Asp317, Asp326, Glu329
Скопление 2	Asp87, Asp94, Glu95, Glu96, Asp135
Скопление 3	Lys106, Asp110, Lys148, Asp149, Asp151
Скопление 4	Glu128, Asp163, Asp165, Asp167
Скопление 5	Asp208, Asp205, Lys211, Asp218, Glu247, Glu251, Lys257, Asp258, Lys260, Asp292

Таблица 5. Аминокислотный состав скоплений гидрофобных аминокислотных остатков в составе пространственной структуры целлюлазы в комплексе с различными лигандами  
 Table 5. Amino acid composition of clusters of hydrophobic amino acid residues in the spatial structure of cellulase in a complex with various ligands

Лиганд	Скопление 1	Скопление 2	Скопление 3
Без лиганда	Gly45, Ile48, Pro49, Val51, Trp52, Pro61, Pro86, Tyr122, Gly127, Ile129, Trp197, Pro304, Trp305, Gly307, Pro316	-	-
AB-17-2П	Ile48, Pro49, Val51, Trp52, Pro61, Pro86, Pro304, Trp305, Gly307, Pro316	Trp197, Trp201, Val204, Val240	-
КУ-2	Ile48, Pro49, Val51, Trp52, Pro86, Gly127	Pro61, Ala99, Gly111, Gly112, Pro304	Trp197, Trp201, Val204, Val240
ВИОН КН-1	Gly45, Ile48, Pro49, Val51, Trp52, Pro61, Pro86, Gly127, Pro304, Trp305, Gly307, Pro316	-	-
ВИОН АН-1	Ile48, Pro49, Val51, Trp52, Pro61, Pro86, Gly127, Pro304, Trp305, Gly307, Pro316	-	-
Карбоксиметилхитозан	Ile48, Pro49, Val51, Trp52, Pro61, Pro86, Gly127, Pro304, Trp305, Gly307, Pro316	Trp197, Trp201, Val204, Val240	-
Сульфат хитозана	Gly45, Ile48, Pro49, Val51, Trp52, Pro61, Pro86, Gly127, Pro304, Trp305, Gly307, Pro316	-	-

Состав и локализация скоплений заряженных и гидрофобных аминокислотных остатков на поверхности целлюлазы при ее связывании с исследуемыми носителями.

В пространственной структуре целлюлазы из *Aspergillus niger* (PDB ID: 5I77) обнаружено 4 скопления заряженных аминокислотных остатков. После адсорбции на всех исследуемых носителях количество, локализация (рис. 5) и аминокислотный состав (табл. 4) этих скоплений

не изменяются. Для скоплений гидрофобных аминокислотных остатков, напротив, наблюдаются изменения их состава (табл. 5), количества и локализации (рис. 6) при связывании с различными типами носителей.

### Заключение

В настоящее время целлюлазы являются перспективными промышленными



катализаторами. Применение энзимов данной группы позволяет снизить экологическую нагрузку и затратность целлюлозно-бумажной промышленности. Кроме того, целлюлазы могут быть использованы в производстве биотоплива, которое также имеет низкую стоимость и отличается значительной экологичностью.

Свободные формы фермента обладают рядом недостатков, таких как низкая стабильность к агрессивным условиям реакционной среды, трудности в отделении катализатора от конечного продукта, а также ограниченный срок хранения и низкий потенциал к регулированию моментов начала и конца реакции. Данные проблемы в значительной степени решаются путем иммобилизации энзимов, в связи с чем значительные перспективы имеют исследования взаимодействий белковых глобул с полимерами различной природы.

В работе изучен механизм взаимодействия целлюлазы из *Aspergillus niger* с по-

тенциальными носителями для ее иммобилизации и вероятные изменения в структуре молекулы фермента после связывания с полимерами различного типа. Установлено, что адсорбционная иммобилизация целлюлазы на сульфате хитозана модифицирует ее структуру в наибольшей степени по сравнению с другими изученными нами носителями – исчезают оба туннеля и одна внутренняя полость, т.е. молекула становится более компактной.

Представленные в работе данные имеют значительную ценность при проектировании промышленных катализаторов на основе целлюлазы, иммобилизованной на представленных в работе типах носителей.

### 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. Orencio-Trejo M., la Torre-Zavala D., Rodriguez-Garcia A., Avilés-Arnaut H., Gastelum-Arellanez A. Assessing the performance of bacterial cellulases: the use of *Bacillus* and *Paenibacillus* strains as enzyme sources for lignocellulose saccharification. *BioEnergy Research*. 2016; 9(4): 1023-1033. <https://doi.org/10.1007/s12155-016-9797-0>
2. Jørgensen H., Pinelo M. Enzyme recycling in lignocellulosic biorefineries. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2017; 11(1): 150-167. <https://doi.org/10.1002/bbb.1724>
3. Kubicek C.P., Kubicek E.M. Enzymatic deconstruction of plant biomass by fungal enzymes. *Current opinion in chemical biology*. 2016; 35: 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2016.08.028>
4. Silva C.O., Vaz R.P., Filho E.X. Bringing plant cell wall-degrading enzymes into

the lignocellulosic biorefinery concept. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2018; 12(2): 277-289. <https://doi.org/10.1002/bbb.1832>

5. Jeoh T., Cardona M.J., Karuna N., Mudinoor A.R., Nill J. Mechanistic kinetic models of enzymatic cellulose hydrolysis – a review. *Biotechnology and bioengineering*. 2017; 114(7): 1369-1385. <https://doi.org/10.1002/bit.26277>

6. Rahikainen J.L., Evans J.D., Mikander S., Kalliola A., Puranen T., Tamminen T., Kruus K. Cellulase–lignin interactions – the role of carbohydrate-binding module and pH in non-productive binding. *Enzyme and microbial technology*. 2013; 53(5): 315-321. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2013.07.003>

7. Xia L., Cen P. Cellulase production by solid state fermentation on lignocellulosic waste from the xylose industry. *Process Biochemistry*. 1999; 34(9): 909-912. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00015-1)





8. Belghith H., Chaabouni S. E., Gargouri A. Stabilization of *Penicillium occitanis* cellulases by spray drying in presence of maltodextrin. *Enzyme and Microbial Technology*. 2001; 28(2-3): 253-258. [https://doi.org/10.1016/s0141-0229\(00\)00322-7](https://doi.org/10.1016/s0141-0229(00)00322-7)
9. Galante Y.M., De Conti A., Monteverdi R. Application of *Trichoderma* enzymes in the textile industry. *Trichoderma & Gliocladium*. 1998; 2: 311-325.
10. Kvietok L.L., Trinh T., Hollingshead J.A. US Patent. no. 5445747, 1995.
11. Galante Y.M., Formantici C. Enzyme applications in detergency and in manufacturing industries. *Current organic chemistry*. 2003; 7(13): 1399-1422. <https://doi.org/10.2174/1385272033486468>
12. Bedford M.R., Morgan A.J., Fowler T., Clarkson K.A., Ward M.A., Collier K.D., Larenas E.A. US Patent. no. 6562340, 2003.
13. Akhtar M. Biochemical pulping of aspen wood chips with three strains of *Ceriporiopsis subvermispora*, *Holzforschung*. 1994; 48: 199-202. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1994.48.3.199>
14. Oksanen T., Pere J., Buchert J., Viikari L. The effect of *Trichoderma reesei* cellulases and hemicellulases on the paper technical properties of never-dried bleached kraft pulp, *Cellulose*. 1997; 4(4): 329-339. <https://doi.org/10.1023/A:1018456411031>
15. Prasad D.Y., Heitmann J.A., Joyce T.W. Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste. *Progress in paper recycling*. 1992; 1(3): 21-30.
16. Pere J., Paavilainen J., Siikaaho M., Cheng Z., Viikari L. Potential use of enzymes in drainage control of nonwood pulps. 1996, Proceedings, *3rd International Nonwood fiber pulping and papermaking conference*, Peter Lang Publishing Group., 421-430.
17. Franks N.E., Bazewicz S.E., Holm H.C. US Patent No. 5525193, 1996.
18. Kubicek C.P. Applications of *Trichoderma reesei* enzymes in the pulp and paper industry. *Trichoderma and Gliocladium*. 1998; 2: 357-378.
19. Salkinoja-Salonen M., US Patent No. 4980023, 1990.
20. Hsu J.C., Lakhani N.N., US Patent No. 6413363, 2002.
21. Sharyo M., Sakaguchi H., Ohishi M., Takahashi M., Kida K., Tamagawa H., Schulein M. Franks N., US Patent No. 6468391, 2002.
22. Martin J.W., US Patent No. 4092175, 1978.
23. Deshpande V., Keskar S., Mishra C., Rao M. Direct conversion of cellulose/hemicellulose to ethanol by *Neurospora crassa*. *Enzyme and microbial technology*. 1986; 8(3): 149-152. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(86\)90103-1](https://doi.org/10.1016/0141-0229(86)90103-1)
24. Sudha Rani K., Swamy M.V., Seenayya G. Increased ethanol production by metabolic modulation of cellulose fermentation in *Clostridium thermocellum*. *Biotechnology letters*. 1997; 19(8): 819-823. <https://doi.org/10.1023/A:1018312931542>
25. Kovaleva T.A., Kholyavka M.G., Artyukhov V.G. Characteristics of inulinases: methods for regulation and stabilization of their activity. *Biotechnology in Russia*. 2012; 1: 43-63.
26. Artyukhov V.G., Kholyavka M.G., Kovaleva T.A. Structural and functional properties of inulinases. Ways to regulate their activity. *Biophysics*. 2013; 58(4): 493-501.
27. Holyavka M.G., Kayumov A.R., Baydamshina D.R., Koroleva V.A., Trizna E.Y., Trushin M.V., Artyukhov V.G. Efficient fructose production from plant extracts by immobilized inulinases from *Kluyveromyces marxianus* and *Helianthus tuberosus*. *International journal of biological macromolecules*. 2018; 115: 829-834. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.107>
28. Kholyavka M.G., Kovaleva T.A., Khrupina E.A., Volkova S.A., Artyukhov V.G. Design of a heterogeneous enzymatic preparation on the basis of immobilized inulinase from *Helianthus tuberosus*. *Biotechnology in Russia*. 2012; 6: 31-41.
29. Ol'shannikova S.S., Malykhina N.V., Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Kholyavka



M.G., Artyukhov V.G. Razrabotka biokatalizatora na osnove papaina, stabilizirovannogo v kompleksakh s khitozonom i ego proizvodnymi: karboksimetilkhitozonom i N-(2-gidroksi)propil-3-trimetilammonii khitozonom. *Biotehnologiya*. 2022; 38(1): 39-46.

30. Gorbacheva I.I., Skorikova E.E., Vikhoreva G.A., Gal'braikh L.S., Babievskii K.K. Stroenie i svoistva sul'fata khitozana. *VMS. Seriya A*. 1991; 9: 1899-1904.

31. Sakibaev F.A., Holyavka M.G., Artyukhov V.G. Certificate of state registration of the computer program. No 2019616471, 2019.

32. Yan J., Liu W., Li Y., Lai H.L., Zheng Y., Huang J.W., Guo R.T. Functional and structural analysis of *Pichia pastoris*-expressed *Aspergillus niger* 1, 4- $\beta$ -endoglucanase. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2016; 475(1): 8-12.

<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2016.05.012>

33. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Eliseeva T.V., Voronyuk I.V., Karpov S.I., Belanova N.A., Mironenko N.V., Sinyaeva L.A. Mezhmolekulyarnye vzaimodejstviya i

obrazovanie peresyshchennykh rastvorov aminokislot v faze vysokoosnovnogo anionita. Soobshchenie 1. *Vestnik VGU. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya*. 2021;1: 20-35. (In Russ.)

34. Janin J., Chothia C., The structure of protein-protein recognition sites. *Journal of Biological Chemistry*. 1990; 265(27): 16027-16030.

35. Zvelebil M.J.J.M., Thornton J.M., Peptide-protein interactions: an overview. *Quarterly reviews of biophysics*. 1993; 26(3): 333-363.

36. Petrek M., Otyepka M., Banas P., Kosinova P., Koca J., Damborsky J. CAVER: a new tool to explore routes from protein clefts, pockets and cavities. *BMC bioinformatics*. 2006; 7(1): 316.

37. Chaloupkova R., Sykorova J., Prokop Z., Jesenska A., Monincova M., Pavlova M., Tsuda M., Nagata Y., Damborsky J., Modification of activity and specificity of haloalkane dehalogenase from *Sphingomonas paucimobilis* UT26 by engineering of its entrance tunnel. *Journal of Biological Chemistry*. 2003; 278(52): 52622-52628.

### Информация об авторах / Information about the authors

**М.Г. Холявка** – профессор кафедры биофизики и биотехнологии, д.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, профессор кафедры «Физика», Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

**Д.Ю. Богомолов** – студент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**М.А. Албет** – студент кафедры «Физика», Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

**В.Г. Артюхов** – д.б.н., профессор, зав. кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**M.G. Holyavka** – Ph.D. (biology), professor of department of biophysics and biotechnology, Voronezh State University, Voronezh, professor of Physics Department, Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation, e-mail: [holyavka@rambler.ru](mailto:holyavka@rambler.ru)

**D.Yu. Bogomolov** – student, department of biophysics and biotechnology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [danyabogomol-off@yandex.ru](mailto:danyabogomol-off@yandex.ru)

**M.A. Albet** – student of Physics Department, Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation

**V.G. Artyukhov** – Ph.D. (biology), professor, Head of the Biophysics and Biotechnology Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [artyukhov@bio.vsu.ru](mailto:artyukhov@bio.vsu.ru)

Статья поступила в редакцию 15.09.2022; одобрена после рецензирования 04.12.2022; принята к публикации 11.12.2022.

The article was submitted 15.09.2022; approved after reviewing 04.12.2022; accepted for publication 11.12.2022.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10718

### **Цвет Михаил Семенович – первый заведующий ботанической кафедрой Воронежского государственного университета**

**Владимир Александрович Агафонов<sup>1</sup>✉, Владимир Викторович Негробов<sup>1</sup>**

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

**Аннотация.** Статья посвящена 150-летию со дня рождения Михаила Семеновича Цвета – русского ботаника, исследователя физико-химических явлений (растворимости, адсорбции, флуоресценции и т.д.) и физиологических процессов (осмоса, фотосинтеза, роль пигментов и др.) растительной клетки, биохимической природы хлоропластов и растительных пигментов (хлорофилла и его производных, каротиноидов и антоцианов). Ученым изобретен метод хроматографии, а также различные методы микро-техники и микрохимии. М.С. Цвет впервые получил в чистом виде хлорофиллины а, b и g (ныне называемые хлорофиллами а, b и c) и ряд изомеров ксантофилла.

Научная карьера М.С. Цвета началась со студенческой работы по изучению анатомии стебля представителей семейств Solanaceae, Loganiaceae, Nolanaceae, за которую ему была присуждена награда Лондонского королевского общества – медаль Дэви.

Далее научные интересы М.С. Цвета из области классической ботаники устремились в новые развивающиеся направления биологии, такие как цитофизиология и биохимия растений. С помощью изобретенного метода хроматографии Цвет окончательно и неоспоримо смог доказать существование у высших растений двух форм зеленых пигментов — хлорофиллинов а и b (ныне хлорофиллов а и b), а у водорослей также хлорофиллина γ (ныне хлорофилла c), выделив эти формы впервые в химически чистом виде. В статье отмечено его наследие как ученого и организатора кафедры ботаники Воронежского государственного университета.

**Ключевые слова:** Цвет Михаил Семенович, анатомия растений, физиология растений, хроматография.

**Для цитирования:** Агафонов В.А., Негробов В.В. Цвет Михаил Семенович – первый заведующий ботанической кафедрой Воронежского государственного университета // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 774-779. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10718>

Original article

### **Mikhail Tsvet – the first head of the botanical department of Voronezh State University**

**Vladimir A. Agafonov<sup>1</sup>✉, Vladimir V. Negrobov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, agafonov@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** The article is dedicated to the 150th birthday anniversary of Mikhail Tsvet, a Russian botanist, researcher of physicochemical phenomena (solubility, adsorption, fluorescence, etc.) and physiological processes (osmosis, photosynthesis, the role of pigments, etc.) of a plant cell, biochemical the nature of chloroplasts and plant pigments (chlorophyll and its derivatives, carotenoids and anthocyanins). The scientist invented the method of chromatography, as well as various methods of microtechnics and microchemistry. M.S. Tsvet for the first time obtained pure chlorophyllins a, b, and g (now called chlorophylls a, b, and c) and a number of xanthophyll isomers.

The scientific career of M.S. Tsvet began with his student work on the study of the stem anatomy of representatives of the Solanaceae, Loganiaceae, and Nolanaceae families, for which he was awarded Davy Medal of the Royal Society of London.

Further, the scientific interests of M.S. Tsvet from classical botany turned to newly developing areas of biology, such as cytophysiology and plant biochemistry. Using the invented chromatography method, Tsvet finally and indisputably proved the existence of two forms of green pigments - chlorophyllins a and  $\beta$  (now chlorophylls a and b in higher plants, chlorophyllin  $\gamma$  (now chlorophyll c) in algae and for the first time isolated these compounds in chemically pure form. The article discusses his heritage as a scientist and organizer of the Department of Botany of the Voronezh State University.

**Keywords:** Mikhail Semenovich Tsvet, plant anatomy, plant physiology, chromatography.

**For citation:** Agafonov V.A., Negrobov V.V. Mikhail Tsvet – the first head of the botanical department of Voronezh State University. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 774-779. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10718>

Цвет Михаил Семенович представитель той плеяды ученых, чьи открытия опережали время и не были по достоинству оценены при их жизни (рис. 1). Его большой вклад в науку не ограничивается только разработкой метода адсорбционного хроматографического анализа, но и состоит в новых идеях о роли симбиогенеза в происхождении хлоропластов, в химико-генетической связи хлорофилла и гемоглобина, в эволюционных проблемах физиологии растений и других физико-химических вопросах биологии [1-3]. Личность М.С. Цвета вызывает интерес не только у исследователей исторической науки, но и у ученых разных областей естествознания. Предложенный Цветом хроматографический метод – пример «преждевременного научного открытия» [4], который был оценен научным сообществом только спустя десятилетия. Но это ни в коей мере не отменяет заслуг ученого в развитии науки.

Научная карьера М.С. Цвета началась на физико-математическом факультете

Женевского университета, который он закончил в 1896 году (с подробной биографией профессора М.С. Цвета можно ознакомиться в монографии Е. М. Сенченко-вой «М. С. Цвет – создатель хроматографии» [2]). В 1894 году Цвет выполнил научную студенческую работу по изучению анатомии стебля ряда представителей семейств Solanaceae, Loganiaceae, Nolanaceae, за которую ему была присуждена награда Лондонского королевского общества – медаль Дэви. Часть материалов этой работы М.С. Цвет опубликовал (рис. 2). В 1894 году в «Бюллетене гербария Буасье» вышла статья «О некоторых тератологических случаях в анатомии *Lycium*» [5], а в 1899 году в «докладах Немецкого ботанического общества» – публикация «О связи внешних и внутренних лептом пасленовых посредством промежуточных лептомных пучков» [6]. В своем исследовании Цвет изучил лубяные пучки стеблей растений и дал функциональную характеристику флоэмы, а



Рис. 1. Цвет Михаил Семенович (родился 14 мая 1872, г. Асти, Италия – умер 26 июня 1919, г. Воронеж, Россия)

Fig. 1. Mikhail Tsvet (born May 14, 1872, Asti, Italy – died June 26, 1919, Voronezh, Russia)

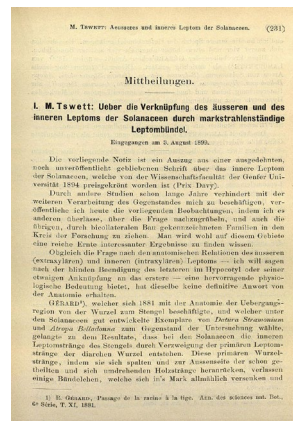
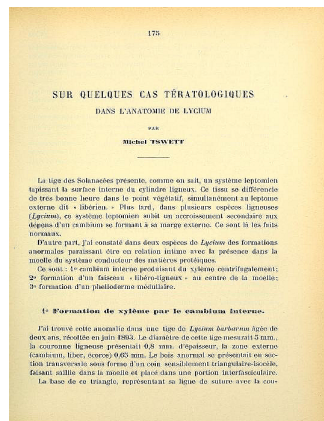


Рис. 2. Начальные страницы публикаций М.С. Цвета 1894 и 1899 гг. содержащих часть материалов студенческой научной работы по анатомии стебля представителей семейств пасленовых, логаниевых и нолановых.

Fig. 2. Initial pages of publications of M.S. Tsvet of 1894 and 1899 containing part of the materials of student scientific work on the stem anatomy of the stems of representatives of the Solanaceae, Loganiaceae, and Nolanaceae families.

также установил существование анастомозов между флоэмными пучками (лептомами) в сердцевинных лучах. Он также разработал оригинальную методику приготовления препаратов (мацерация тканей, контрастное окрашивание).

Далее научные интересы М.С. Цвета из области классической ботаники устремились в новые развивающиеся направления биологии, такие как цитофизиология и биохимия растений. В 1896 году Цветом было подготовлена докторская диссертация «Исследования по физиологии растительной клетки. Материалы к познанию движения протоплазмы, плазматических мембран и хлоропластов». Диссертация была опубликована одновременно в «Бюллетене лаборатории общей ботаники Женевского университета» и в «Архиве физических и естественных наук» (Женева), и Цвет получил свидетельство Женевского университета на право доктора естественных наук [2]. Данная работа во многом определила интересы ученого и последующие направления его исследований. В качестве основной научной проблемы он выбрал изучение хлоропластов. В 1901 году М.С. Цвет защитил магистерскую диссертацию в Казанском университете на тему:

«Физико-химическое строение хлорофильного зерна», а в 1910 году – в Варшавском университете диссертацию на степень доктора ботаники: «Хромофиллы в растительном и животном мире» (первая в истории университета диссертация по ботанике).

Как отметила в своей кандидатской диссертации Е.М. Сенченкова: «Заслугой Цвета является не только открытие нового метода адсорбционного хроматографического анализа, но и разработка теоретических основ этого вопроса. На основании изучения особенности адсорбентов и многих растворителей им впервые было установлено понятие о хроматограмме и разработаны приемы их проявления. Цвет был первым ученым, который на основании критического анализа капиллярного метода указал путь его превращения в современный метод распределительной хроматографии и поставил вопрос об использовании обменно-ионной хроматографии, а также о развитии хроматометрического анализа. Хотя Цвет назвал свой метод хроматографическим, он неоднократно указывал в работах 1907, 1910, и 1914 гг., что метод этот применим для разделения не только окрашенных веществ, по»



добных растительным пигментам, с которыми ему приходилось работать, но и самых разнообразных неокрашенных соединений» [1]. С помощью изобретенного метода Цвет окончательно и неоспоримо смог доказать существование у высших растений двух форм зеленых пигментов — хлорофиллинов а и в (ныне хлорофиллов а и b), а у водорослей также хлорофиллина γ (ныне хлорофилла с), выделив эти формы впервые в химически чистом виде. Несмотря на уход М.С. Цвета от проблем классической ботаники в 1907 году в журнале «Revue generale de botanique» он опубликовал статью по анатомии растений на тему: «Анатомические исследования гидатод лобелий» [7].

В августе 1918 года состоялся переезд М. С. Цвета из города Юрьева в город Воронеж вместе с эвакуированным университетом. В Воронеже в это время создавался новый университет, в организации которого участвовала как эвакуированная юрьевская, так и местная воронежская профессура. М.С. Цвет возглавил кафедру ботаники и, несмотря на серьезную болезнь, включился в работу по ее организации и совершенствованию преподавания ботаники в ВГУ. В докладной записке Комитету по организации Воронежского университета он предлагал: ««Ввиду предстоящего расширения деятельности российских университетов, — писал Цвет на имя физико-математического факультета, — считаю необходимым предложить факультету ходатайствовать в Комиссариате об учреждении 3-й профессуры по ботанике. Таковая уже существует при некоторых университетах (напр[имер] Одесском). Она позволяет разгрузить специалистов по систематике и по физиологии растений. Не отвлекаясь чтением общего курса на физико-математ[ическом] и медицинском факультетах, они могут всецело посвятить себя и ученой работе по своим специальностям.

*Предлагаемая третья профессура была бы также и при том органически*

*связана с особой специальностью, а именно с экологической географией растений. Эта молодая отрасль, рассматривающая распределение растений с точки зрения взаимоотношений между организмом и средой, имеет свои корни как в физиологии, так и в анатомии, морфологии и систематике растений и призвана заменить в университетском преподавании прежнюю сухую и мертвящую т[ак] н[азываемую] геоботанику, или флористику.*

*Помимо своего чисто научного значения, — заключал Цвет, — экологическая география растений имеет еще и большое практическое значение для агрономии в широком смысле слова, так как изучение экологической индивидуальности тех или иных полезных или могущих стать полезными растений связано с вопросом об их рациональной культуре в тех или иных областях» [2, с. 200].*

В этой своей организационной идее М.С. Цвет оказался, по сути, прав, т.к. впоследствии число специалистов, связанных с преподаванием ботаники и изучением растительного мира, в Воронежском университете выросло, оформились отдельные направления и новые подразделения. В 1920 году кафедра, организованная М.С. Цветом, получила название морфологии и систематики растений с двумя профессорами в штате (зав. каф. Б.М. Козо-Полянским и проф. Б.А. Келлером), при кафедре был сформирован ботанический кабинет. В 1924 г. в университете была открыта кафедра геоботаники. В 1925 году создается Научно-исследовательский институт Воронежского университета (биологическое и химическое отделения), а в 1935 году происходит его разделение на НИИ биологии и НИИ химии. В 1932 году была создана кафедра низших растений, в 1933 году кафедра физиологии растений. В 1937 году кафедрой систематики и морфологии высших растений был организован ботанический сад университета.





Воронежский период М. С. Цвета был самым коротким в его судьбе, т. к. серьезная болезнь рано оборвала жизнь ученого, но весь период его научного творчества характеризовался колоссальной профессиональной мобильностью, которая протекала в более чем десятке учебных и научных центров, расположенных в пяти городах Российской империи и в Швейцарии [2]. Созданная М. С. Цветом хроматография стала не только методом разделения и анализа смесей веществ,

изучения их физико-химических свойств, но и дала начало направлениям междисциплинарных исследований в биологии, химии, физике.

### 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. Сенченкова Е.М. Развитие учения о фотосинтезе, конец XVIII – 1-я четверть XX в. диссертация ... кандидата биологических наук. 03.00.00. М. 1961. 435 с.
2. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К. 1997; 440 с.
3. Сенченкова Е. М. Творчество М.С. Цвета в восприятии его современников. К 150-летию создателя хроматографии // *Аналитика*. 2022. Т. 12, №4. С. 294-305.
4. Родный А.Н. Цвет М. С. Избранные труды / отв. ред. Ю.А. Золотов, сост., авт. очерков и комм. Е.М. Сенченкова. Научный совет Программы фундаментальных исследований президиума РАН "Издания трудов выдающихся ученых"; институт истории естествознания и техники им. С. И. Вавилова РАН; отделение химии и наук о материалах; Научный совет РАН по аналитической химии. Москва, Наука, 2013, 679 С. (Памятники отечественной науки. XX век) // *Вопросы истории естествознания и техники*. 2014. Т. 35, № 2. С. 161-166.
5. Tswett M. Sur quelques cas tératologiques dans l'anatomie de Lycium // *Bull. Herbar Boissier*. 1894. Vol. 2. No. 3. P. 175-179.
6. Tswett M. Über die Verknüpfung des äusseren und des inneren Leptoms der Solanaceen durch markständige Leptombttndel // *Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft*. 1899. Bd.17. S. 231-235.
7. Tswett M. Recherches anatomiques sur les hydathodes des Lobeliacees. Nouveau

type de stomates aquifères // *Revue générale de botanique*. 1907. Vol.19. P. 305-316.

### References

1. Senchenkova E. M. Razvitie uchenija o fotosinteze, konec XVIII – 1-ja chetvert' XX v. dissertacija ... kandidata biologicheskikh nauk. 03.00.00. M., 1961. 435 p. (In Russ).
2. Senchenkova E.M. M.S. Cvet – sozdatel' hromatografii. M.: Janus-K; 1997. 440 p.
3. Centschenkowa E.M. Twortschestwo M.C. Zweta w wocpriyatii ego cowremennikow. K 150-letiju cosdatelja chromatogravii. *Analitika*. 2022; 12(4): 294-305. (In Russ).
4. Rodnyj A.N. Zwet M. C. Isbrannye trudy / otw. red. Ju. A. Solotow, sost., awt. otscherkow i komm. E.M. Centschenkowa. Nautschnyj cowet Programmy vundamental'nych iccledowanij presidiuma RAN "Isdaniija tradow wydajushichcja utschenych"; inctitut ictorii ectectwosnanija i techniki im. C. I. Wawilowa RAN; otdelenie chimii i nauk o materialach; Nautschnyj cowet RAN po analititscheckoj chimii. Mockwa, Nauka, 2013, 679 С. (Pamjatniki otetschectwennoj nauki. XX wek). *Woprocyc ictorii ectectwosnanija i techniki*. 2014; 35(2): 161-166. (In Russ).
5. Tswett M. Sur quelques cas tératologiques dans l'anatomie de Lycium. *Bull. Herbar Boissier*. 1894; 2(3): 175-179.
6. Tswett M. Über die Verknüpfung des äusseren und des inneren Leptoms der Solanaceen durch markständige Leptombttndel. *Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft*. 1899;17: 231-235.



7. Tswett M. Recherches anatomiques sur les hydathodes des Lobeliacees. Nouveau type de stomates aquifers. *Revue générale de botanique*. 1907: 19: 305-316.

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

**В.А. Агафонов** – д.б.н., профессор; зав. кафедрой ботаники и микологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**В.В. Негрбов** – к.б.н., доцент кафедры ботаники и микологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**V.A. Agafonov** – PhD, DSci, Full Professor, Head of the Department of Botany and Mycology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [agafonov@mail.ru](mailto:agafonov@mail.ru)

**V.V. Negrobov** – PhD, associate professor, Department of Botany and Mycology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [negrobov@mail.ru](mailto:negrobov@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 10.11.2022; одобрена после рецензирования 16.11.2022; принята к публикации 23.11.2022.*

*The article was submitted 10.11.2022; approved after reviewing 16.11.2022; accepted for publication 23.11.2022.*





## ИНФОРМАЦИЯ

### **Научный отчет о проведении Девятого Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета**

**Людмила Николаевна Коломиец<sup>1</sup>, Елена Вениаминовна Рыбакова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, rybakova\_elena@list.ru

Девятый Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета были проведены с 30 октября по 3 ноября 2022 года Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Научным советом по физической химии РАН, а именно, Секцией совета «Физико-химия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» в г. Сочи.

В работе симпозиума приняли участие в очном и заочном формате более 100 специалистов из 35 организаций: ведущих ученых-химиков, исследователей, сотрудников различных организаций, молодых ученых. Следует отметить, что симпозиум прошел очень успешно и продуктивно.

На симпозиуме были проведены заседания четырех секций: №1 «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия»; №2 «Хроматографические технологии»; №3 «Сорбционные и обменные процессы»; круглый стол «История отечественной хроматографии». Работу секций предваряли пленарные и ключевые доклады, соответствующие их тематике, в рамках секций проводилась школа-конференция молодых ученых.

На открытии симпозиума 30 октября с приветственным словом выступили сопредседатель симпозиума член-корреспондент РАН Алексей Константинович Буряк (ИФХЭ РАН) и заместитель председателя симпозиума член-корреспондент РАН Руслан Хажсетович Хамизов (ГЕОХИ РАН).

Симпозиум начался с круглого стола «История хроматографии к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета». Познавательным и запоминающимся был доклад доктора химических наук, профессора Воронежского госуниверситета «150 лет жизни создателя хроматографии М.С. Цвета». Докладчик отметил, что настоящий симпозиум и школа-конференция свидетельство того, что память о выдающемся ученом и человеке создателе хроматографии Михаиле Семеновиче Цвете жива в наших делах и воспоминаниях. Критическим моментом, который привел Цвета к открытию, было наблюдение парадоксального явления расширения зон растительных пигментов – хлорофиллов и ксантофиллов – и их полное разделение при промывании колонки с адсорбентом, поглотившим растительные пигменты, растворителем. Открытию способствовало то, что он работал в это время лаборантом, и у него не было помощников. В сообщении в Биологическом отделении Варшавского общества естествоиспытателей в 1903 г. он только описал эффект разделения растительных пигментов, а превратил его в метод в публикациях 1906 г.

В докладе Калиничева А.И. и Буряка А.К. «Лаборатория хроматографии и ее основатель чл.-корр. АН СССР К.В. Чмутов» представлена деятельность член-корр. АН СССР К.В. Чмутова как заведующего первой в АН СССР лаборатории хроматографии, упомянуты его книги, описывающие хроматографию как сложное явление, включающее массоперенос в колонке и сопровождающееся явлениями сорбции и



равновесия хроматографируемых компонентов. Кратко охарактеризована работа лаборатории в годы работы К.В. Чмутова, а также отмечена работа созданного им Научного Совета по хроматографии при АН СССР. Описана дальнейшая работа Научного Совета под руководством его преемника д.х.н. О.Г. Ларионова (с 1980 г.).

Доклад, посвященный развитию хроматографического приборостроения, был представлен Еленой Вениаминовной Рыбаковой (ИФХЭ РАН). В сообщении отражена история развития техники хроматографирования от аппаратуры М.С. Цвета до полностью автоматических хроматографических систем для жидкостной, газовой и ионной хроматографии. Отражена роль выдающихся отечественных хроматографистов, внесший вклад в разработку приборов, сорбентов и приспособлений для хроматографии.

Круглый стол вызвал большой интерес у участников симпозиума и завязалась интересная дискуссия. Очень важно помнить историю создания отечественной хроматографии, созданной русским ученым М.С. Цветом, и гордиться тем, что хроматография имеет мировое признание и непрерывно развивается несмотря на то, что ей скоро будет 120 лет.

Вечернее заседание было посвящено памяти выдающегося хроматографиста, д.х.н, профессора, заведующего лабораторией стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН), лауреата Государственной премии РФ, заслуженного деятеля науки РФ, лауреата ряда международных премий Вадима Александровича Даванкова. Участникам симпозиума была представлена запись пленарной лекции «Закономерности и случайности на пути эволюции материи от большого взрыва до живой субстанции (с точки зрения физической химии), сделанной В.А. Даванковым на Первом Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (2021 г., Севастополь). Лекция была выслушана с большим интересом, и

все ощутили боль и невосполнимость утраты великого ученого.

31 октября состоялось заседание секции №1 «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия» под председательством чл.-корреспондентов РАН А.К. Буряка и Р.Х. Хамизова. В начале работы секции выступил А.К. Буряк с докладом «Хроматография – метод построения структуры молекул». Докладчик рассмотрел новый вариант применения хромато-масс-спектрометрического метода. В докладе было показано, что в настоящий момент хроматография стала равноправным участником тандема хроматомасс-спектрометрии по построению структуры молекул. Это позволяет использовать хорошо работающие в других областях методы машинного обучения для идентификации «известных неизвестных» и новых молекул.

В докладе д.б.н. Игоря Викторовича Красильникова (Институт стволовых клеток человека) «Хроматография в разработке и производстве вакцин» было отмечено какую важную роль играет промышленная и аналитическая хроматография при разработке и производстве таких важных в настоящее время лекарственных препаратов как вакцины. Создана новая платформа для конструирования вакцин на основе природного бетулина. Наночастицы бетулина размером с вирус гриппа, на поверхности которых были адсорбированы вирусные антигены, показали высокую иммуногенность в экспериментах с рекомбинантным белком RBD-Fc вируса SARS CoV-2. Разработана технология получения вакцины с применением каскада хроматографических процессов, позволяющих получать очищенный (95%) рекомбинантный антиген. Хроматографические методы также применялись для контроля и идентификации адьюванта и рекомбинантного антигена.

В докладе Бориса Петровича Лапина «Потребность в твердофазном экстрагировании» был отмечен недостаток методических пособий по экстракции на русском языке и важность обучения химиков теории и практике твердофазного экстрагирования, благодаря которому любые образцы,



и даже такие сложные, как природные объекты, можно подготовить к хроматографическому исследованию.

С докладом «Механизм хирального распознавания адсорбентов с супрамолекулярной хиральностью» выступил д.х.н. Владимир Юрьевич Гуськов (Башкирский государственный университет). Докладчиком описан механизм хирального распознавания поверхностью с супрамолекулярной хиральностью при адсорбции энантиомеров. Определены условия протекания данного процесса, а также нижняя и верхняя границы возможного хирального распознавания. Показаны возможности применения таких адсорбентов в хроматографии.

Д.х.н. Александр Николаевич Зяблов (Воронежский государственный университет) выступил с докладом «Полимеры с молекулярными отпечатками – селективные материалы для химических сенсоров», в котором отметил, что полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) широко применяются в различных аналитических методах, таких как твердофазная экстракция, хроматография, сенсорика и др. Особенностью этих материалов является высокая избирательность к тем молекулам, которые использовали в качестве шаблона при синтезе ПМО. Модификация электродов сенсоров такими полимерами делает эти устройства перспективными для обнаружения и количественного определения веществ в многокомпонентных смесях. За последние 15 лет накоплен обширный материал по получению ПМО-сенсоров с отпечатками: аминокислот, карбоновых кислот, антибиотиков, синтетических красителей и др. Также разработаны методики определения этих веществ в лекарственных препаратах, пищевых продуктах, технологических растворах.

С докладом «Использование микрофлюидных систем с возможностью дозирования газовых проб» выступил д.т.н. Игорь Артемьевич Платонов. Докладчиком были представлены результаты разработанной конструкции микрофлюидного клапана, принцип его работы, определены мертвый объем, объем петли разработанного дози-

рующего устройства для газовой хроматографии на основе изготовленного клапана. Определено, что устройство позволяет варьировать в широком диапазоне объем вводимой пробы от времени ввода. Эксперименты проводили на газовом микрохроматографе «ПИА», разработанного и изготовленного в Самарском университете.

Вечернее заседание секции №1 прошло под председательством докторов химических наук Анджелы Владимировны Булановой и Валерия Дмитриевича Красикова. Доклады были посвящены различным аспектам хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

В докладе проф. Олега Борисовича Рудакова рассмотрены возможности метода пиролитической хромато-масс-спектрометрии в идентификации полимеров и композитов на их основе, а также в определении теплофизических характеристик высокомолекулярных соединений, их молекулярно-массового распределения, в установлении строения структурных звеньев гомо- и гетерополимеров, в идентификации присадок, используемых в полимерных материалах, в контроле качества и безопасности изделий из полимеров.

Хромато-масс-спектрометрический подход и метод машинного обучения были использованы для анализа продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина для оценки их идентификации и экологической опасности в докладе Анастасии Юрьевны Шолоховой. В докладе отмечалось, что методы машинного обучения позволяют отсекают ложных кандидатов при идентификации соединений. Предложены возможные структуры продуктов трансформации ранее неизвестных в литературе.

Интересный доклад сделал к.х.н. Юрий Анатольевич Каламбет («Амперсенд»), касающийся метрологической обработки хроматографических экспериментальных данных. Особое внимание было уделено методам сглаживания шума, вычисления отношения сигнал/шум, надежным способам оценки параметров пиков в случае узких пиков.



К.х.н. Иван Сергеевич Пыцкий изложил в своем сообщении основные принципы проведения полуколичественного и количественного анализа методами масс-спектрометрии поверхности, а именно лазерной десорбции/ионизации, бомбардировкой быстрыми атомами и вторично ионной масс-спектрометрии. В его докладе также рассмотрены основные достоинства и недостатки такого анализа и методологические подходы к нему. Приведены последние достижения авторов в этой области и показаны основные направления развития этого метода анализа.

К.х.н. Роман Сергеевич Борисов (ИНХС РАН) сделал сообщение о новом методе дериватизации серосодержащих соединений путем их алкилирования с образованием сульфониевых солей. Последние обладают высокой эффективностью (десорбции) ионизации в условия масс-спектрометрии ИЭР и МАЛДИ и могут быть легко отделены от исходных нефтей для последующего анализа.

На утреннем заседании 1 ноября под председательством д.х.н. Владимира Николаевича Сидельникова и д.т.н. Игоря Артемьевича Платонова был заслушан ряд докладов, касающихся, в основном, вопросов газовой хроматографии.

В.Н. Сидельников (Институт катализа РАН, Новосибирск), выступая от группы авторов, рассказал о количественной оценке селективности капиллярных PLOT колонок. Предложенная оценка основана на модели линейной зависимости свободной энергии (Абрахама). Были определены системные константы Абрахама для 9 PLOT колонок с пористым слоем сорбента различной природы: на основе дивинилбензол-стирольного сополимера (DVB/St, HP-PLOT/Q, Rt-S-BOND, RT-U-BOND, VIm30, VIm50), политриметилсилилпропина (колонки PTMSP и PTMSP/N<sub>2</sub>O), органо-неорганического полимера на основе диоксида кремния VTEOS50. Рассмотрены вклады различных типов взаимодействий со стороны сорбента в удерживание разделяемых веществ. Авторы впервые использовали данный метод

оценки полярности по отношению к колонкам с твердым сорбентом и предполагают, что полученные данные позволяют целенаправленно подходить к выбору PLOT колонок для разделения смесей соединений различных химических классов.

Хороший обзор по использованию ГХМС в области метаболомных исследований был сделан Натальей Владимировной Белобородовой. Рассмотрены примеры использования ГХМС для оценки состояния пациентов и прогнозов, касающихся исхода лечения на основе метаболомных исследований, для различных клинических ситуаций.

Любовь Владимировна Снегур (ИНЭОС РАН, Москва) рассказала о современных тенденциях в биометаллоорганической химии ферроцена. В этом докладе приведены примеры модификации лекарственных препаратов и показано, что введение ферроценового фрагмента в молекулу, повышает липофильность, способствуя проникновению через клеточные и ядерные мембраны, существенно снижает токсичность, придает идеальные электрохимические свойства, позволяя использование в качестве маркера, улучшает преодоление гематоэнцефалического барьера, повышает стабильность соединений в биологических средах. Более того, разнообразие химических превращений и коммерческая доступность делают металлоорганические соединения на основе ферроцена весьма востребованными и потенциально полезными и перспективными объектами исследований.

В докладе Анастасии Юрьевны Канатьевой (ИНХС РАН, Москва) изложена оценка разделительной способности и термодинамических функций сорбции (вклад метиленового звена, параметры энтальпийно-энтропийной компенсации, удельная поверхностная энергия) для углеводов различных классов для неподвижных жидких фаз на основе полимеров – изомеров: аддитивного и метатезисного поли(3-триоксидецилсил)трициклонена-7. Показаны возможности применения ОГХ для различения НФ с различным строением основной цепи полимера, обсужда-



ются возможности использования характеристик удерживания, величин энтальпии и энтропии сорбции соединений различных классов, величин поверхностной энергии для описания свойств изомерных неподвижных фаз. С использованием новых фаз были приготовлены капиллярные колонки и приведены примеры разделения некоторых соединений.

Выступление Михаила Вадимовича Шашкова (Институт катализа РАН, Новосибирск) посвящено развитию метода высокотемпературной комплексной двумерной газовой хроматографии с потоковым модулятором для анализа высококипящих смесей. Работа нацелена на разработку методов и подходов, расширяющих возможности двумерной газовой хроматографии для анализа сложных высококипящих продуктов. Основными целями этой работы была отработка методов анализа на колонках средней полярности с последующим созданием колонок на основе ионных жидкостей и адаптацией ранее полученных методов для них. Приведены примеры разделений сложных смесей нефтепродуктов и многокомпонентных образцов продуктов пиролиза различных отходов до температуры 360°C.

В конце утреннего заседания выступил Александр Викторович Астахов (ООО НПФ «Мета-хром», Йошкар-Ола), который рассказал о развитии предприятия и о возможностях новых моделей хроматографической техники при решении различных аналитических задач, возникающих в ходе научной и производственной деятельности там, где требуется использование метода газового анализа. В ходе данного доклада выступил директор «Мета-хрома» Владимир Авангардович Лапин. Его выступление было посвящено обсуждению ассортимента выпускаемой продукции и технических разработок некоторых производимых фирмой изделий.

На вечерней сессии секции №2 под председательством д.х.н. Олега Борисовича Рудакова были заслушаны доклады молодых ученых Санкт-Петербургского университета (Моргачева В.П., Кравченко

А.В.) по разработке новых селективных покрытий капилляров для использования в капиллярном электрофорезе, а также Малушевой А.В. по использованию капиллярного электрофореза для определения углеводов. Огромный интерес вызвал доклад руководителя этих ученых Анны Алексеевны Карцовой об особенностях преподавания химии в современных условиях и ее опыте работы с одаренной молодежью в рамках государственного образовательного проекта «Сириус».

Среди других докладов этой сессии следует отметить интересный доклад Людмилы Васильевны Рудаковой (Воронежский государственный медицинский университет) о скрытых возможностях использования ацетонитрила в хроматографическом анализе.

Растущий интерес к использованию полимерных волокон для сорбционного концентрирования альдегидов и аминокислот был отмечен в докладе Ираиды Владимировны Воронюк (Воронежский государственный университет).

На утреннем заседании секции №3 2 ноября под председательством член-корр. РАН Руслана Хажсетовича Хамизова выступили: Хамизов Р.Х. с докладом «Равновесие и динамика ионного обмена в циклических самоподдерживающихся процессах переработки соленых вод», Павел Николаевич Нестеренко с докладом «Особенности применения микродисперсных цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии», Елена Александровна Зайцева с докладом «Метод трехпараметрической характеристики для описания селективности газохроматографических неподвижных фаз на основе ионных жидкостей», Елена Васильевна Бутырская с докладом «Учет сорбат-сорбатных взаимодействий в изотермах адсорбции» и Кирилл Юрьевич Виноградов с докладом «Квантово-химические расчёты реакции восстановления кислорода на углеродном катализаторе, допированном азотом и металлами».

В докладе чл.-корр. РАН Хамизова Р.Х. дано теоретическое обоснование возможности реализации циклических самоподдерживающихся процессов умягчения-



опреснения соленых вод, в которых в качестве реагента для регенерации катионообменника-умягчителя используется только рассол после опреснения. Приведены результаты численных экспериментов для вод различного типа.

В докладе проф. Бутырской Е.В. описана разработанная ей адсорбционная модель, учитывающая межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата. Модель позволяет глубже понять природу сорбции на пористых и непористых сорбентах по сравнению с традиционной. Суть ее заключается в образовании кластеров из сорбатов, которые адсорбируются на поверхности сорбента с сохранением сорбат-сорбатных взаимодействий.

Д.х.н. Нестеренко П.Н. отметил в докладе растущий интерес к применению микропористых сорбентов, таких как металлорганические каркасы и координационные органические полимеры, в качестве неподвижных фаз в ВЭЖХ и подчеркнул, что цеолиты, известные и хорошо изученные микропористые сорбенты, оказались незаслуженно забыты.

В докладе Виноградова К.Ю. показано, как квантово-химическими методами смоделировать активные центры углеродных неплатиновых катализаторов. Им определены также термодинамика сорбции интермедиатов и суммарного хода реакции электрохимического восстановления кислорода на модельных катализаторах.

К.х.н. Зайцевой Е.А. описан метод трехпараметрической характеристики для описания хроматографических неподвижных фаз, он был применен для фаз на основе ионных жидкостей. Анализ полученных результатов показал эффективность этого метода и в описании ионных жидкостей.

На вечернем заседании секции №3 под председательством д.х.н. Игоря Георгиевича Зенкевича и к.х.н. Татьяны Викторовны Елисеевой были заслушаны пять докладов.

В сообщении Игоря Георгиевича Зенкевича с соавторами А. Деруиш и Д.А. Никитина (Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета) оха-

рактеризована зависимость индексов удерживания в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии от содержания органического растворителя в элюенте (или, иначе, от содержания воды). Представлены основные закономерности, влияющие на знаки и абсолютные величины соответствующих этой зависимости коэффициентов  $dRI/dC$ . Показано, что наименьшими значениями коэффициентов  $dRI/dC$  обладают наиболее полярные соединения, способные к образованию гидратов в элюенте. Следовательно, определение таких коэффициентов может быть дополнительным подтверждением обратимого образования гидратов аналитов в ходе анализа в условиях ОФ ВЭЖХ.

В докладе Татьяны Викторовны Елисеевой (соавторы А.Ю. Харина, О.Е. Чарушина, О.Е. Чухлебова и Е.И. Попова, Воронежский государственный университет) рассмотрены проявления явления отравления ионообменных мембран при работе с растворами ароматических аминокислот в условиях электродиализа. Вариации свойств как катионо-, так и анионообменных мембран включают увеличение падения напряжения на мембранах, уменьшение их электропроводности, изменение структуры поверхности. На примере фенилаланина показана возможность обратимого восстановления объемных и поверхностных характеристик мембран при электродиализе при высоких плотностях тока. Некоторые необратимые изменения оказывается, тем не менее, приводят к появлению новых полезных свойств мембран.

Сообщение Оксаны Николаевны Хохловой (соавтор С.А. Лисицина, Воронежский государственный университет) посвящено термодинамическому описанию необменной сорбции аналитов ионообменниками. Рассчитаны интегральные и дифференциальные термодинамические характеристики сорбции в системе «высокоосновный анионообменник – ароматическая аминокислота», которые свидетельствуют о том, что процесс сорбции является самопроизвольным ( $\Delta G < 0$ ) и экзотермическим ( $\Delta H$



< 0) и сопровождается увеличением степени разупорядоченности системы ( $\Delta S > 0$ ).

Михаил Олегович Костенко рассмотрел вопросы адсорбционной модификации полимерных матриц из сверхсшитого полистирола таким хелатирующим реагентом как  $N,N,N',N'$ -тетраоктилдигликольдиамид из растворов в сверхкритическом  $CO_2$ . Установлено влияние температуры и давления на рассматриваемый процесс; в рамках модели Ленгмюра построены изотермы адсорбции диамида. Докладчик продемонстрировал хорошее владение материалом и уверенно ответил на все заданные ему вопросы. По результатам проведенного на Симпозиуме конкурса работ молодых ученых М.О. Костенко удостоен первого места.

Самой «эффективной» частью сообщения Анастасии Владимировны Горбовской (соавторы Е.К. Петрова, А.С. Ужель, О.А. Шпигун, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) оказалось не столько приготовление или характеристика новых сорбентов с привитыми полимерами для ионной и гидрофильной хроматографии, сколько уникальные возможности их применения для разделения многокомпонентных смесей ионов. Особо следует отметить, что в состав таких смесей могут входить такие анионы, как хлорат ( $ClO_3^-$ ), бромат ( $BrO_3^-$ ) и другие не менее «экзотические». Ключевой же задачей работы является создание сорбентов, которые можно применять в сочетаниях гидрофильной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

В рамках Девятого Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченных к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета был проведен конкурс на лучшую работу молодых ученых, принявших очное участие в работе симпозиума. Необходимо отметить большое количество и высокий уровень докладов молодых ученых. В работе симпозиума приняли участие 15 молодых ученых, представляющих 10 научных организаций.

Жюри в составе профессоров Булановой А.В. (Самарский университет), Зенкевича И.Г. (СпбГУ), Нестеренко П.Н. (МГУ, председатель жюри), Рудакова О.Б. (Воронежский университет) и Сидельникова В.Н. (Институт катализа, Новосибирск) оценило 20 научных докладов (11 устных и 9 стендовых) по теме симпозиума и признало лучшими следующие работы:

- диплома I степени удостоена работа младшего научного сотрудника Института Общей и неорганической химии РАН Костенко Михаила Олеговича по теме «Адсорбция  $N,N,N',N'$ -тетраоктил дигликольамида на сверхсшитом полистироле из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода»;

- диплом II степени присужден работе магистра Санкт-Петербургского государственного университета Моргачевой Виолетте Павловне по теме «Трехслойное покрытие на основе цитрат-стабилизированных наночастиц золота и поли (диаллилдиметиламмоний хлорида) для электрофоретического определения карбоновых кислот»;

- диплом III степени получила работа аспиранта Самарского университета Виноградова Кирилла Юрьевича «Квантово-химические расчёты реакции восстановления кислорода на углеродном катализаторе, допированном азотом и металлами».

Жюри особо отметило высокий научный уровень всех работ молодых ученых, представленных на симпозиуме, а также профессионализм устных докладов и представленных стендовых презентаций.

В рамках круглого стола Елена Вениаминовна Рыбакова сообщила участникам симпозиума текущее положение дел по книге об отечественной хроматографии.

С 30 октября по 3 ноября в г. Сочи проводились приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференции молодых ученых из серии симпозиумов «Кинетика и динамика сорбционных процессов». В работе симпозиума приняли участие 103 человека, представляющих 35 организаций из 13 городов РФ, в том числе 51 молодой ученый.



Были представлены абсолютно все заявленные в программе доклады. Был организован конкурс работ молодых ученых и по результатам конкурса призерам были вручены грамоты победителей.

Участники симпозиума единодушно высоко оценили работу Научного и Организационного комитетов и выразили благодарность организаторам за высокое качество организации и проведения научного мероприятия.

По результатам проведения Девятого всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченных к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета было принято решение:

– отметить высокий научный и организационный уровень проведения Симпозиума и школы-конференции;

– расширить практику приглашения молодых ученых на симпозиумы «Кинетика и динамика сорбционных процессов», обсудить возможность их заочного участия, считать успешной практику проведения конкурса научных работ молодых ученых;

– признать целесообразным проведение серии научных школ-семинаров для молодых ученых по современным методам разделения (Separation Science);

– отмечая выдающийся вклад профессора В.А. Даванкова в отечественную и мировую хроматографию, ходатайствовать от имени участников Симпозиума перед вышестоящими органами о создании специального фонда им. проф. В.А. Даванкова для стимулирования научных работ молодых ученых;

– опубликовать научный отчет о проведении симпозиума в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы» (ВГУ);

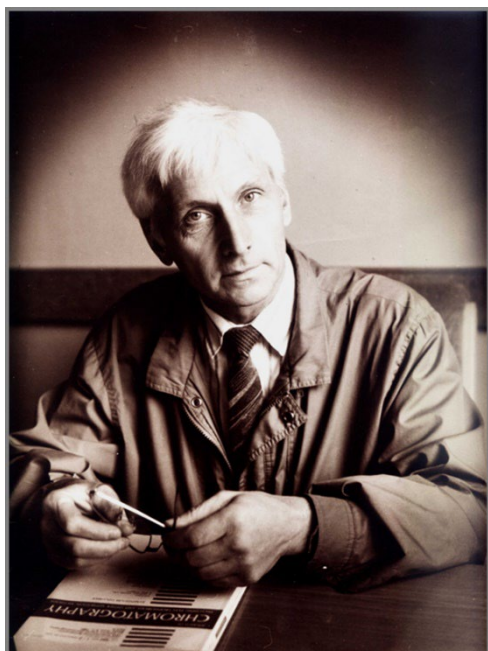
– обратиться в редколлегию Журнала с предложением опубликовать статьи участников Симпозиума и школы конференции, подготовленные по материалам докладов;

– провести следующий 10-й юбилейный симпозиум и школу молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов» в 2023 г. в г. Сочи.

Решение принято единогласно открытым голосованием на завершающем заседании Симпозиума.



## Памяти профессора В.А. Даванкова



Известие о смерти 2 октября 2022 года выдающегося химика Вадима Александровича Даванкова причинило всем, кто знал его и его труды, сильную боль. Кем был Вадим Александрович Даванков? Лучше всего на этот вопрос ответил он сам в книге «Химики-аналитики о себе и своей науке», изданной в 2010 году издательством «Либроком». Только одному из составителей книги и автору этой публикации известно, сколько усилий было приложено для того, чтобы оторвать Вадима Александровича от написания монографии на английском языке и убедить рассказать отечественному читателю о своем жизненном и творческом пути. Он родился в Москве 20 ноября 1937 г. Его родителями были преподаватели МХТИ им. Д.И. Менделеева Александр Борисович и Надежда Ивановна Даванковы. Еще в детстве он любил посещать лабораторию, где работали родители. На

память от отца Вадиму Александровичу остался кусочек золота, который тот получил сорбцией из морской воды. Естественно, что В.А. Даванков поступил учиться в МХТИ, проучился там два года, а после этого представилась возможность продолжить образование в Дрезденском техническом университете. Он понял, что начинать учебу надо с первого курса, и успешно проделал весь этот путь. По возвращению на родину, Вадим Александрович был принят в Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова АН СССР (позже РАН), в котором защитил кандидатскую, а затем докторскую диссертации и прошел путь от лаборанта до заведующего лабораторией и заместителя директора по науке. Одним из главных достижений В.А. Даванкова была разработка лигандообменной хроматографии энантиомеров. Актуальность этой темы трудно переоценить. Достаточно сказать, что американская фирма «Реджис» десятилетиями продавала «колонки Даванкова» для энантиомерного анализа природных и синтетических аминокислот. Практическим результатом был запрет на продажу лекарств, содержащих рацематы. За эти работы ему была присуждена Государственная премия 1996 г., а в 1999 г. Золотая медаль по стереохимии (Chirality Medal) и Золотая медаль Мартина в 2006 г. (Martin Gold Medal 2006). Продолжение работ по сорбции энантиомеров привело к созданию нового класса сорбентов, названных сверхсшитыми полимерами стирола. Идеи, которые предложены В.А. Даванковым, противоречили канонам классической полимерной химии и вызвали потоки критики ведущих специалистов. Борьба с ними не только не сломила дух ученого, но и еще больше закалила его. Но нет пророка в своем отечестве. В 1971 г. британская фирма Purolite организовала крупномасштабное производство сверхсшитых полистирольных сорбентов. Им совместно с фирмой Purolite было организовано серийное производство сверхсшитых сорбентов марок MN (MacroNet) и NN (NanoNet). Сверхсшитые полимеры стали выпускать фирмы Isolut, UK, LiChrolut, Merck и, наконец,



отечественная фирма БиоХимМак, Москва. За эти работы В.А. Даванкову были присуждены Международные премии Separation Science Award и Molecular Chirality Award (2010). Он опубликовал 436 статей в отечественной и 317 в зарубежной печати, однако, ссылок на работы в отечественных журналах 2671, а в иностранных 8898 (!). Работы Вадима Александровича Даванкова нашли широкое применение в крупномасштабных сорбционных процессах пищевой, химической и фармацевтической промышленности.

Сын Вадима Александровича основал крупную фирму Faberlic и партию «Новые люди», внук Владислав – депутат и вице-спикер Государственной думы.

Мы считаем большой удачей для себя то, что знали Вадима Александровича Даванкова - выдающего ученого, разносторонне образованного и духовно чистого человека. Светлую память о нем мы будем бережно хранить.

Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В., Рудаков О.Б.

# ХРОМАТОГРАФИЯ – ОБЛАСТЬ НАШЕЙ КОМПЕТЕНЦИИ

инновации, технологии, оборудование и расходные материалы

## РАЗРАБАТЫВАЕМ:

- технологии очистки субстанций
- методы выделения и очистки примесей
- сорбенты для всех видов жидкостной хроматографии
- методы контроля безопасности и подлинности продуктов питания и кормов



## ПРОИЗВОДИМ:

- сорбенты для хроматографии
- концентрирующие патроны «Диапак»
- аналитические ВЭЖХ-колонки «Диасфер» и «Наутилус»
- аналитические комплекты для экологического анализа и контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов
- препаративные колонны динамического аксиального сжатия АХИОМА диаметром 100 и 200 мм для очистки субстанций методом ВЭЖХ
- стеклянные колонки аксиального сжатия диаметром от 24 до 450 мм, объемом до 50 л
- автоматизированные хроматографические комплексы низкого давления АХИОМА для очистки субстанций с потоками элюента до 1 литра в минуту

К нам обращаются фармацевтические компании и другие организации для разработки технологий очистки субстанций «под ключ» и наработки стандартных образцов или примесей субстанций, когда это сложно или невыгодно делать на собственном производстве. Мы изучаем и сравниваем существующие методы очистки, опираясь на 30-летний опыт работы, добиваемся целевых показателей, масштабируем результаты, подбираем оборудование и расходные материалы, обучаем персонал заказчика. Не занимаемся технологиями очистки в нормально-фазовом режиме с применением органических растворителей в качестве элюентов.

Рассматриваем работы как по выделению и очистке небольших количеств субстанций или примесей, так и технологии очистки промышленного масштаба. Внедрим технологию на вашем производстве, используя современные непрерывные технологии очистки и колонки большого диаметра, увеличим производительность, снизим риск ошибок, обеспечим устойчивость технологического процесса.



**Biotage**

**ChromaCon**

**KNAUER**

**Kromasil**

### ПРЕДСТАВЛЯЕМ ПРОДУКЦИЮ:

- **Biotage AB (Швеция)** – пробоподготовка, органический и пептидный синтез
- **Chromacon (Швейцария)** – препаративные системы для непрерывной хроматографии
- **Knauer GmbH (Германия)** – препаративная и аналитическая хроматография
- **Nouryon (Швеция)** – сорбенты и колонки для хроматографии
- **A.I.T.France (Франция)** – оборудование для безопасной работы с растворителями

Увеличьте производительность пептидного и органического синтеза, используя микроволновые реакторы Initiator+. Для быстрой очистки полученных соединений используйте флеш-хроматографы Select. Высокоскоростные упариватели позволят вам получить готовое вещество из раствора за считанные минуты. Быстрота получения результатов, удобство работы и надежность оборудования – девиз компании Biotage.

Компания Chromacon с препаративной хроматографической системой Contichrom не имеет аналогов в мире. Она позволяет в непрерывном режиме MCSGP нарабатывать высокоочищенные субстанции, а в режиме N-Rich – примеси с производительностью и качеством, не достижимыми традиционными методами.

Препаративные хроматографические системы AZURA позволяют на одном приборе и разрабатывать, и масштабировать метод очистки за счет широкого диапазона скоростей потока и разнообразия используемых модулей в блоках Assistant.

Автоматизированное оборудование Biotage для подготовки проб позволит сделать рутинную работу легкой и займет совсем немного времени, а хроматографические сорбенты и ВЭЖХ-колонки Kromasil (Nouryon) незаменимы, если важна максимальная воспроизводимость от партии к партии как в контроле фармацевтических препаратов, так и в технологиях очистки.

Простое оборудование A.I.T.France обеспечит безопасную работу Вашего персонала с элюентами, содержащими токсические компоненты и растворители.

*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 25.12.2022. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 13.01.2023

Усл. печ. л. 26,51. Тираж 250 экз. Заказ 198

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](mailto:nautyp@yandex.ru)

**6+**