

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 23, № 1, 2023

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, 2023

SORBTSIONNYE I KHROMATOGRAFICHESKIE PROTSESSY (SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES)

Scientific journal
Published 6 times per year

Volume 23, No 1, 2023

ISSN 1680-0613

FOUNDER:

Voronezh State University

Journal was founded in December 2000

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

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

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

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

Editorial Board Office, Publisher:
1, Universitetskaya pl., 394018,
Voronezh, Russian Federation
Phone number +7 (473) 220-89-32.

E-mail: journal@chem.vsu.ru
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

EDITOR-IN-CHIEF:

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

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, 2023

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2023, Том 23, №1



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Шелехова Н.В., Рудаков О.Б., Хорохордин А.М. Метод газовой хромато-масс-спектрометрии для определения свободного бисфенола А в этанольных экстрактах	6-17	Rudakov Ya.O., Selemenov V.F., Shelekhova N.V., Rudakov O.B., Khorokhordin A.M. Gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of free bisphenol A in ethanol extracts.
Козадеров О.А., Козадерова О.А., Чернова В.Ю. Сорбционные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах молочной кислоты	18-27	Kozaderov O.A., Kozaderova O.A., Chernova V.Yu. Sorption characteristics and electrical conductivity of anion-exchange membranes in lactic acid solutions
Ковалев С.В., Луа П., Ковалева О.А., Федотов Н.А. Исследования структуры активного слоя нано-фильтрационной мембраны АМН-П методом ИК-Фурье спектроскопии	28-40	Kovalev S.V., Lua P., Kovaleva O.A., Fedotov N.A. The investigation of the structure of the active layer of a nanofiltration membrane AMN-P by Fourier IR spectroscopy
Слепцова О.В., Кушев П.О., Селеменев В.Ф., Синельников А.А. Серебросодержащий нанокompозит на основе водной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактама	41-55	Sleptsova O.V., Kushchev P.O., Selemenov V.F., Sinelnikov A.A. Silver-containing Nanocomposite based on aqueous dispersion of reticulated poly-N-vinylcaprolactam.
Ву Хоанг Иен, Косинков А.А., Данковцева А.Г., Фам Тхи Гам, Као Ньят Линь, Зяблов А.Н. Сорбция консервантов молекулярно-импринтированными полимерами	56-61	Vu Hoang Yen, Kosinkov A.A., Dankovtseva A.G., Pham Thi Gam, Cao Nhat Linh, Zyablov A.N. Sorption of preservatives by molecularly-imprinted polymers
Юркштович Т.Л., Юркштович Н.К., Голуб Н.В., Костерова Р.И., Пристромова Ю.И., Соломевич С.О. Гидрогелевые покрытия на основе фосфата целлюлозы в качестве пролонгированного носителя лекарственных средств	62-73	Yurkshtovich T.L., Yurkshtovich N.K., Holub N.V., Kosterova R.I., Pristromova Yu.I., Solomevich S.O. Hydrogel coatings based on cellulose phosphate as a prolonged drug carrier
Тюпина Е.А., Прыдко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода	74-85	Tyupina E.A., Pryadko A.V. Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species

<p>Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Джафаров В.А., Аскеров О.В., Ищенко Н.Я., Асланова Э.А., Нуруллаева Д.Р.</p>	86-95	<p>Bektashi N.R., Kuliev E.M., Jafarov V.A., Askerov O.V., Ishchenko N.Ya., Aslanova E.A., Nurullayeva D.R.</p>
<p>Эксклюзионная хроматография фурановых смол синтезированных электро(фото)химическим методом</p> <p>Татаева С.Д., Зейналов Р.З., Магомедов К.Э., Омариева Л.В.</p> <p>Твердофазно-спектроскопическое определение ионов меди (II) с использованием модифицированного анионита</p>	96-106	<p>Size-exclusion chromatography of furan resins synthesized by an electro (photo)chemical method</p> <p>Tataeva S.D., Zeynalov R.Z., Magomedov K.E., Omarieva L.V.</p> <p>Solid-phase spectroscopic determination of copper (II) ions using a modified anion exchanger</p>
<p>Клыченков С.В., Кручинина А.Д.</p> <p>Способ выделения и очистки низкомолекулярных пептидов из продуктов пчеловодства с использованием хроматографических методов</p>	107-115	<p>Klychenkov S.V., Kruchinina A.D.</p> <p>Isolation and purification method of low molecular weight peptides from bee products using chromatographic methods</p>
<p>Филатова Е.Г., Матиенко О.И.</p> <p>Исследование адсорбции ионов никеля(II) природными сорбентами</p>	116-128	<p>Filatova E.G., Matienko O.I.</p> <p>Investigation of the adsorption of nickel(II) ions by natural sorbents</p>
<p>Кушнир А.А., Губин А.С., Суханов П.Т., Сизо К.О.</p> <p>Сорбция ноотропов из водных сред активным углем Norit® РК 1-3</p>	129-137	<p>Kushnir A.A., Gubin A.S., Sukhanov P.T., Sizo K.O.</p> <p>Sorption of nootropics from aqueous media with activated carbon Norit® PK 1-3</p>
<p>Шапошник А.В., Звягин А.А., Рябцев С.В.</p> <p>Определение сероводорода в воздухе полупроводниковым сенсором на основе оксида индия</p>	138-146	<p>Shaposhnik A.V., Zvyagin A.A., Ryabtsev S.V.</p> <p>Determination of hydrogen sulfide in the air with a semiconductor sensor based on indium oxide</p>



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:663.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10989

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии для определения свободного бисфенола А в этанольных экстрактах

Ярослав Олегович Рудаков^{1,2✉}, Владимир Федорович Селеменев²,
Наталья Викторовна Шелехова³, Олег Борисович Рудаков¹,
Алексей Митрофанович Хорохордин¹

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, robi57@mail.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва, Россия

Аннотация. В статье представлен экспрессный способ определения бисфенола А в этанольных экстрактах с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Разработка направлена на решение задачи совершенствования аналитического контроля качества и безопасности пищевой тары, изготовленной из пластмасс или имеющей эпоксидное покрытие. Метод ГХ-МС приобрел статус референтного в аккредитованных аналитических лабораториях в идентификации примесей контаминантов в пищевой и алкогольной продукции. Бисфенол А (БФА) используется в качестве мономера при получении ряда пластиков и эпоксидных смол. Свободный БФА может содержаться в количествах, превышающих допустимый уровень в пищевой таре. Не смотря на сравнительно низкую токсичность БФА, способен накапливаться в организме человека и вызывать вредное воздействие на здоровье. Разработка экспрессных методик идентификации и количественного определения БФА на хромато-масс-спектрометрическом оборудовании является актуальной задачей. Исследования выполняли на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащенный масс-селективным детектором модели 5977В, капиллярной колонкой Ultra ALLOY[®]-5 UA5-30M-0.25F длиной 30 м. В результате проведенных экспериментов подобраны оптимальные режимы для определения бисфенола А в этанольных экстрактах. Разработанный способ определения БФА в этиловых растворах с применением ГХ-МС может быть рекомендован для разработки методик контроля качества и безопасности пищевой тары, контроля БФА в спиртосодержащих жидкостях, а также в судебно-медицинской экспертизе в качестве референтной методики для подтверждения достоверности идентификации БФА.

Ключевые слова: бисфенол А, газовая хромато-масс-спектрометрия, эпоксидная смола, пищевая пластиковая тара, контроль качества.

Благодарности: исследования проводили с использованием оборудования ЦКП имени проф. 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 Я.О., Селеменев В.Ф., Шелехова Н.В., Рудаков О.Б., Хорохордин А.М. Метод газовой хромато-масс-спектрометрии для определения свободного бисфенола А в этанольных экстрактах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 6-17. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10989>

Original article

Gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of free bisphenol A in ethanol extracts

Yaroslav O. Rudakov^{1,2✉}, Vladimir F. Selemenov², Natalia V. Shelekhova³,
Oleg B. Rudakov¹, Alexey M. Khorokhordin¹

¹Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia, robi57@mail.ru✉



²Voronezh State University, Voronezh, Russia

³Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russia

Abstract. The article presents an express method for the determination of bisphenol A in ethanol extracts using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The development is aimed at solving the problem of improving the analytical quality control and safety of food containers made of plastics or having an epoxy coating. The GC-MS method has acquired the status of a reference method in accredited analytical laboratories for the identification of contaminant impurities in food and alcohol products. Bisphenol A (BPA) is used as a monomer in a number of plastics and epoxy resins. Free BPA may be contained in quantities exceeding the permissible level in food packaging. Despite the relatively low toxicity of BPA, it can accumulate in the human body and cause harmful effects on its health. The development of express methods for the identification and quantification of BPA on chromatography-mass-spectrometric equipment is a relevant task. Research was performed using Agilent 8890 gas chromatograph equipped with a mass selective detector 5977B, an Ultra ALLOY capillary column®-5 UA5-30M-0.25F, with the length of 30 m. As a result of the experiments, the optimal modes for the determination of bisphenol A in ethanol extracts were selected. The developed method for the determination of BPA in ethyl solutions using GC-MS can be recommended for control of the quality and safety of food containers, control of BPA in alcohol-containing liquids, as well as for forensic medical examination as a reference method for confirmation of the reliability of BPA identification.

Keywords: bisphenol A, gas chromatography-mass spectrometry, epoxy resin, food-grade plastic containers, quality control.

Acknowledgments: the study was carried out using the scientific equipment of the Yu.M. Borisov Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State Technical University and was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2021-662.

For citation: Rudakov Ya.O., Selemenev V.F., Shelekhova N.V., Rudakov O.B., Khorokhordin A.M. Gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of free bisphenol A in ethanol extracts. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 6-17. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10989>

Введение

Бисфенол А [БФА, ВРА, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан] – соединение фенольного типа, используемое для получения поликарбонатов, полисульфонов и эпоксидных смол. Это ключевой компонент (мономер) эпоксидных смол, широко используемых в качестве внутреннего покрытия металлических банок для продуктов питания и напитков, для изготовления пластиковых пищевых контейнеров [1-10].

БФА может мигрировать из внутренних покрытий консервных банок и из пластика пищевых контейнеров в продукты питания. Многочисленные лабораторные исследования на животных, а также некоторые наблюдения на людях показали, что накопление в организме БФА приводит к увеличению частоты сердечно-сосудистых заболеваний, диабета, рака репродуктивной системы (яичек, простаты), к проблемам с фертильностью (низкое количество и качество спер-

матозоидов), нарушению ферментов печени и другим эндокринным заболеваниям [1-3]. Имеются также доказательства того, что даже низкий уровень воздействия БФА, особенно на чувствительных стадиях жизненного цикла (у плодов, младенцев и детей младшего возраста), может привести к необратимому изменению в гормональной, развивающей или репродуктивной способности. неврологическая и эндокринная системы. Эти факты привлекли значительное внимание как научного сообщества, так и регулирующие органы государств из-за уже признанного эндокринно-разрушающего свойства БФА. По степени воздействия на организм БФА относится к веществам 3-го класса опасности (умеренно опасные вещества, ГОСТ 12.1.007). Предельно допустимая концентрации (ПДК) БФА в воздухе рабочей зоны – 5 мг/м³, что в пересчете на жидкость дает 5 мкг/дм³. ПДК для содержания БФА в воде, в водных объектах хозяйственно-питьевого и куль-

турно-бытового водопользования, установлена, согласно гигиенических нормативов ГН 2.1.5.1345-03, в количестве 0.01 мг/дм³. В европейских странах менее жесткие требования для пластмасс, контактирующих с пищевыми продуктами, а именно было установлено значение миграции БФА 0.6 мг/кг [12].

В 2016 году Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) разъяснило, что доза БФА в пищевых продуктах и напитках, хранимых в тарах, произведенных с использованием БФА, безопасна, однако при условии, что продукты не были приготовлены или разогреты в таре, содержащей БФА. Однако, эпоксидные смолы, содержащие БФА, из-за потенциальной опасности для здоровья в Японии были заменены в пищевой таре на пластики, не содержащие этот контаминант. Европейским управлением по безопасности пищевых продуктов (EFSA) и FDA ограничили использование ВРА в пластиковых бутылочках для кормления младенцев и рекомендуют не подвергать воздействию БФА маленьких детей, беременных и кормящих женщин, которые являются наиболее восприимчивыми группами населения. Как показали отдельные исследования [1], маркировка пластиковых изделий «ВРА-free» или «0% ВРА» нередко не гарантирует его отсутствия. На основании данных этих исследований в [1] даны рекомендации не использовать тару, возможно содержащую БФА для хранения спирто- и жиросодержащей продукции; не нагревать в этой таре воду и пищу.

Хроматографические методы активно применяются в контроле БФА в различных средах – биологических жидкостях, консервированных пищевых продуктах, алкогольных напитках и соках [1-10]. Это ТСХ, ГЖХ, ВЭЖХ с различными способами детектирования. ТСХ в тандеме с цифровой цветометрией – сравнительно низкобюджетный метод [10], однако менее надежный, чем ВЭЖХ и ГЖХ. Среди

хроматографических методов особенно выделяется ВЭЖХ-МС, т.е. метод ВЭЖХ, совмещенный с масс-спектрометром [1, 2, 5, 9], как наиболее информативный. Однако он и наиболее дорогостоящий как по аппаратному оформлению, так и по расходным материалам. Метод ГЖХ также апробирован в контроле БФА в различных средах [6-8]. Для этих целей применяли как пламенно-ионизационный детектор, так и масс-спектрометрический. Для выделения БФА из анализируемой смеси разработаны различные способы жидкостно-жидкостной экстракции, твердофазной экстракции, апробирован и комбинированный способ QuEChERS. Для экстракции применяли ацетонитрил или его смесь, например, с этилацетатом или изопропиловым спиртом. После концентрирования для анализа методом ГЖХ БФА подвергали этерификации, переводили в легколетучее производное.

В целях оптимизации выявления БФА в экстрактах из полимеров проведено данное исследование. Известно, что пробоподготовка является одной из наиболее важных стадий химического анализа, обеспечивающая точность результатов и достоверную идентификацию целевых аналитов. Вместо жидкостно-жидкостной экстракции токсичным и дорогостоящим ацетонитрилом и последующей дериватизации БФА уксусным ангидридом – веществом, входящим в перечень прекурсоров, подлежащих контролю на территории Российской Федерации, предложена экстракция из пластика этанолом, в котором БФА хорошо растворяется и прямое хроматографирование БФА (температура кипения 220°C). Такой подход можно отнести к «зеленой» хроматографии.

Таким образом, цель исследования – изучить аналитические возможности метода газовой хроматографии с масс-селективным детектированием для прямого определения бисфенола А в ректифицированном этиловом спирте.



Таблица 1. Характеристики градуировочных растворов БФА при доверительной вероятности $P=0.95$

Table 1. Characteristics of BPA calibration solutions with confidence probability $P=0.95$

№5		№4		№3		№2		№1	
C, мг/дм ³	±δ, %	C, мг/дм ³	±δ, %	C, мг/дм ³	±δ, %	C, мг/дм ³	±δ, %	C, мг/дм ³	±δ, %
1.8	±2.5	1.2	±2.5	0.6	±3.0	0.4	±3.5	0.2	±3.5

Экспериментальная часть

Оборудование. Для проведения исследований методом газовой хромато-масс-спектрометрии использовали газовый хроматограф Agilent 8890 (США) с масс-селективным детектором Agilent GC/MSD 5977B и системой автоматического ввода пробы Agilent G4513A и многофункциональным пиролизером EGA/PY-3030D (Япония). Принцип действия хромато-масс-спектрометрической системы заключается в разделении аналитов анализируемой пробы в капиллярной колонке и последующем детектировании масс-селективным детектором. Хроматографическое разделение проводили на термически стабильной металлической капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой Ultra ALLOY®-5 UA5-30M-0.25F. Исследование проводили методом ГХ-МС по методике, разработанной в ходе настоящего исследования. Обработку измерений выполняли с использованием программного обеспечения, входящего в состав хроматографического комплекса. Аналитические определения для каждой пробы проводили не менее, чем в трехкратной повторности. Для взятия навесок применяли аналитические весы неавтоматического действия GR200 (Analog & Digital, Япония) с погрешностью не более ± 0.0003 г. Для перемешивания проб использовали вибрационный смеситель лабораторный Reax Control (Heidolph, Германия) с амплитудой до 5 мм и максимальной скоростью вибрации 2500 об/мин. Фильтры бумажные обеззоленные лабораторные типа «синяя лента» с порами диаметром 0.45 мкм.

Реактивы. Для приготовления модельных растворов использовали Бисфенол А

квалификации х.ч. (Sigma-Aldrich, США) с содержанием основного вещества не менее 99.6%. В качестве растворителя использовали этиловый спирт для ВЭЖХ 96%, кат. № 112010.1000 (Россия). Модельные растворы готовили в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Для приготовления модельных растворов бисфенола А массовой концентрацией 1.2 и 1.8 мг/дм³ навеску БФА помещали в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяли в 500-600 см³ этилового спирта, доводили до метки и тщательно перемешивали. Растворы с концентрациями 0.6, 0.4 и 0.2 мг/дм³ получали методом разбавления раствора БФА с концентрацией 1.2 мг/дм³ в 2, 3 и 6 раз соответственно (табл.1).

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования для подбора оптимальных режимов ГХ-МС использовали модельные растворы бисфенола А и спиртовые экстракты образцов пластиковой тары. Экстракты получали при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Для исследования свободного БФА в пластике образец материала измельчали до частиц размера $\sim 1 \times 1$ мм. Навеску измельченного образца помещали в плоскодонную колбу объемом 25 см³ и дозатором вносили 10 см³ этилового спирта, затем тщательно перемешивали в течении 10 мин с использованием вибрационного смесителя, после чего фильтровали через бумажный фильтр. Полученный раствор помещали в колбу с притертой крышкой. Пробу хранили при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ не более 8 часов.

Обсуждение результатов

На основании анализа литературных и патентных источников [6-8] для определения БФА в пластмассах нами была выбрана рабочая станция Agilent 8890 (США) с масс-селективным детектором Agilent GC/MSD 5977B и системой автоматического ввода пробы Agilent G4513A. Одним из преимуществ выбранной системы является возможность подключения для ввода образцов многофункционального пиролизера Multi-Shot pyrolyzer EGA/PY-3030D (Япония). Этот пиролизер – универсальный вспомогательный инструмент для изучения химического состава полимеров, которые не могут быть непосредственно введены в испаритель газового хроматографа.

Пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия – уникальное направление развития метода ГХ-МС, позволяющее при программировании температуры устройства ввода пробы, вначале разделить и зарегистрировать летучие присадки и примеси в полимере, затем получить хроматограмму и масс-спектры продуктов пиролиза полимера, решая одновременно несколько задач, в частности, идентификацию присадок и примесей, а также идентификацию полимера [11]. В перспективе проводимых исследований применение пиролизера будет способствовать изучению широкого спектра соединений, присутствующих в пластмассах, позволит разработать новые методики анализа и выявить закономерности.

Первый этап исследований химического состава пластмасс на содержание БФА был посвящен выбору хроматографической колонки. Основываясь на анализе научных источников и каталогов по хроматографическим колонкам [13-16] сформирован перечень наиболее перспективных хроматографических колонок для решения данной задачи (табл. 2).

Для определения целевого анализа выбрали неполярную хроматографическую колонку Ultra ALLOY®-5 (30 м×0.25

mm×0.25 μm) из нержавеющей стали, весомым преимуществом которой является возможность работы в широком температурном диапазоне с максимальной рабочей температурой 360/380°C. Кроме того, за счет металлических наконечников на концах, предназначенных для крепления колонки, практически исключены утечки газа-носителя, даже при выборе максимальных температур. Колонка Ultra ALLOY®-5 была разработана для анализа опасных для окружающей среды веществ (алкилфенолов, таких как бисфенол А и нонилфенолы, а также сложных эфиров фталатов в виде свободных форм на уровне ppb без сложной предварительной обработки. Колонка отличается высокой стойкостью к загрязнению [15].

Известно, что метод ГХ-МС может быть реализован с использованием различных газов-носителей [16,17]. В нашем случае, в качестве газа-носителя наиболее предпочтительны водород или гелий. Из-за своих инертных свойств, как наиболее подходящий и не взрывоопасный, был выбран гелий сжатый высокой чистоты марки 6.0, содержащий не менее 99.9999% основного вещества.

При подборе оптимальных параметров работы хромато-масс-спектрометрической системы использовали модельные растворы БФА в этаноле. Скорость газ-носителя гелия варьировали в интервале 0.8-1.4 см³/мин. Объем вводимой пробы испытывали в диапазоне 0.2-1.0 мкл. Температуру испарителя варьировали в диапазоне 250-300°C. Начальную температуру термостата подбирали в диапазоне 80-290°C. Исследования температурных параметров термостата для определения целевого анализа осуществляли в изотермическом и программируемом режимах. Оптимальным оказался программируемый режим в диапазоне 80-290°C со скоростью 20°C, который позволил обеспечить более быстрое элюирование БФА с 17.3 до 10.2 мин, тем самым сократив общее время хроматографиче

Таблица 2. Колонки, пригодные для газовой хроматографии БФА
 Table 2. Columns suitable for BPA gas chromatography

Хроматографическая колонка	Состав неподвижной фазы	Характеристика	Температурный диапазон, °С
Rtx-5, DB-5, ZB-5	диметилполисилоксан (95%), модифицированный дифенилполисилоксаном (5%)	универсальные неполярные колонки	от -60 до 360/370
ZB-FFAP, DB-FFAP, HP-FFAP	полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталатом	колонка высокой полярности	от 40 до 250/260
ZB-1, Rtx-1, DB-1	100% диметилполисилоксан	неполярная колонка	от -60 до 360/370
ZB-WAX, Rtx-WAX, HP-INNOWax	полиэтиленгликоль	полярная колонка	от 40 до 250/260
Ultra ALLOY®-5	диметилполисилоксан (95%), модифицированный дифенилполисилоксаном (5%)	неполярная	от 40 до 360/380

Таблица 3. Оптимальные условия работы хромато-масс-спектрометрической системы для идентификации и количественного определения бисфенола А

Table 3. Optimum operating conditions for a chromato-mass spectrometric system for the identification and quantification of bisphenol A

Параметр	Подобранные параметры
Ввод пробы	автосэмплер
Газ-носитель	гелий
Скорость газа-носителя	1.2 см ³ /мин
Объем вводимой пробы	1.0 мкл
Температура испарителя	250°C
Программирование температуры термостата	80-290°C/20°C
Хроматографическая колонка	Ultra ALLOY ⁺ -5
Задержка на выход растворителя	3 мин
Время анализа	11 мин
Библиотека спектров	NIST20
Температура интерфейса	290°C
Энергия ионизирующих электронов	75 эВ
Режим регистрации масс-спектров	SCAN в диапазоне масс m/z 19-600 а.е.м.

ского анализа до 11 мин. В табл. 3 представлены найденные в результате планирования эксперимента оптимальные условия хроматографирования БФА.

Таким образом, в ходе исследований подобраны параметры, обеспечивающие необходимые разделение и чувствительность. Типовая хроматограмма градуировочного раствора БФА, полученная в подобранных условиях, представлена на рис. 1.

Исследование времен удерживания целевого аналита, проведенное на градуировочных растворах (табл. 4) показало высокую стабильность этого параметра. Максимальное отклонение от среднего арифметического значения времени миграции не превышает 0.05%. Стабильность времени удерживания целевого аналита делает перспективной разработку количественной методики опреде-

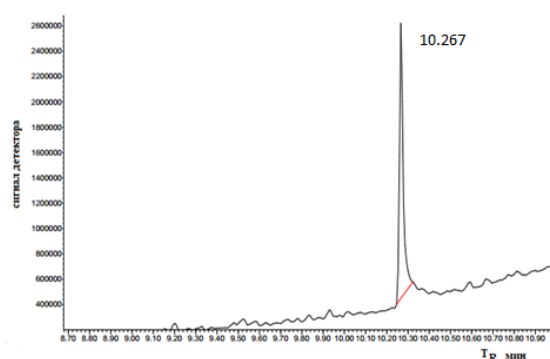


Рис.1. Типовая хроматограмма градуировочного раствора БФА №2.

Fig.1. Typical chromatogram of BPA calibration solution No. 2.

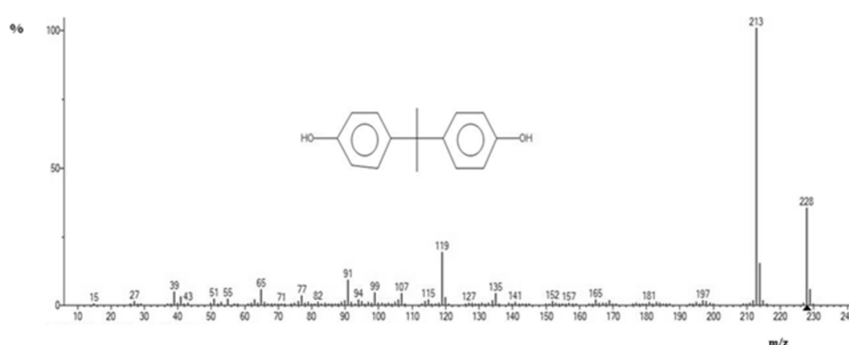


Рис. 2. Масс-спектр бисфенола А библиотеки NIST20 (совпадение библиотечного и экспериментального масс-спектра 98%)

Fig. 2. Bisphenol A mass spectrum of the NIST20 library (98% agreement between the library and experimental mass spectra)

Таблица 4. Времена удерживания БФА для разных растворов, мин

Table 4. BPA retention times for different solutions, min

Раствор	Время удерживания БФА, мин			Среднее арифметическое, мин	Максимальное отклонение от среднего арифметического, %
	1-ый ввод	2-ой ввод	3-ий ввод		
№1	10.269	10.268	10.267	10.269	0.01
№2	10.266	10.266	10.264	10.265	0.01
№3	10.266	10.261	10.266	10.264	0.05
№4	10.269	10.258	10.263	10.263	0.05
№5	10.273	10.276	10.271	10.273	0.02

ления БФА методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Такой метод может стать рутинным для определения бисфенола А в этанольных растворах.

В табл. 5 представлены данные по воспроизводимости площадей пиков. Как видим, расхождение не превышает 13.9%, что подтверждает стабильность отклика сигнала. Хорошая воспроизводимость параметров «время удерживания»

и «площадь пика» свидетельствует о перспективности разработки методики количественного определения БФА как методом ГХ-МС, так и методом ГХ-ПИД.

Следующий этап разработки любых количественных методик измерения - выявление линейных участков зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита. На модельных растворах БФА проверен диапазон измеряемых концентраций 0.2-1.8 мг/дм³. Каждый градуиро

Таблица 4. Площади пиков для градуировочных растворов БФА, мВ
 Table 4 Peak areas for BPA calibration solutions, mV

Раствор	Площадь БФА, мВ			Среднее арифметическое по площади пика	Максимальное отклонение от среднего арифметического, %
	1-ый ввод	2-ой ввод	3-ий ввод		
№1	95982	96792	114980	102585	12.1
№2	256675	275409	214321	248802	13.9
№3	553812	477812	463998	498541	11.1
№4	1169005	1175407	1330220	1224877	9.0
№5	3500503	42800117	3594310	3791608	13.1

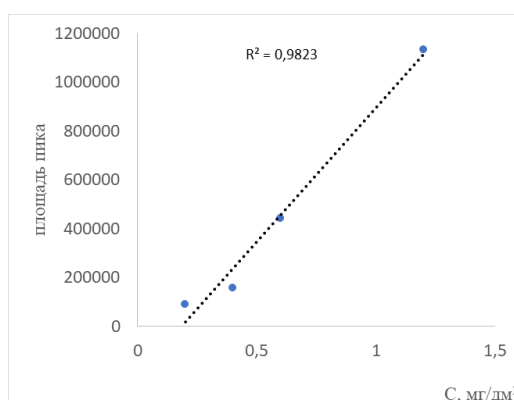


Рис. 3. Градуировочный график зависимости площади пика от массовой концентрации БФА
 Fig. 3. Calibration plot of the dependence of the peak area on the mass concentration of BPA

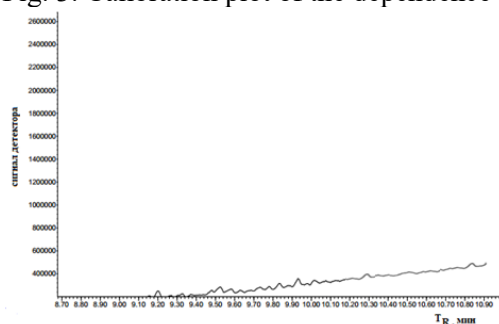


Рис. 4. Хроматограмма образца этанольного экстракта пластмассовой бутылки с маркировкой «BPA-free»

Fig. 4. Chromatogram of an ethanol extract of plastic bottle sample marked as BPA-free

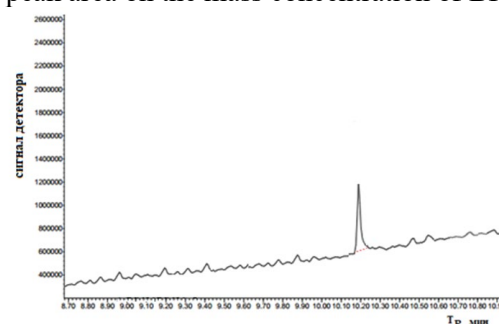


Рис.5. Хроматограмма этанольного экстракта образца эпоксидной смолы, С(БФА)= 0.48 мг/дм³

Fig.5. Chromatogram of ethanol extract of epoxy resin sample, C(BPA)= 0.48 mg/dm³

вочный раствор анализировали в 3-х повторностях, при помощи программного обеспечения, входящего в состав хроматографического комплекса, строили градуировочный график (рис. 3).

Установлено, что наиболее тесная линейная корреляция наблюдается в диапазоне 0.2-1.2 мг/дм³, а именно, зависимость площади пика от концентрации

БФА выглядит следующим образом: $S=1E+06C - 171440$, $R^2=0.9823$.

С применением подобранных режимов исследовали образец пластиковой бутылки с маркировкой «BPA-free» (БФА отсутствует) (рис. 4) и образец эпоксидной смолы (рис. 5). Показано, что в характерном диапазоне времен удерживания БФА 10.263-10.273 мин пик БФА не обнаружен, что подтверждает отсутствие в



исследуемом образце БФА с массовой концентрацией более 0.2 мг/дм³.

Заключение

Таким образом, установлена принципиальная возможность разработки методики идентификации и количественного определения свободного бисфенола А методом газовой хромато-масс-спектрометрии в смывах и экстрактах из пластиков пищевого назначения с применением

этанола в качестве растворителя-экстрагента без предварительного перевода БФА в более летучее ацилированное производное.

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. Сперанская О.А., Гурский Я.Г. Миграция бисфенола А из бутылок для питья многоразового использования, поступающих на российский рынок // *Химическая безопасность*. 2021. Т. 5, № 2. С. 186-199.
2. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Х.Д., Рудакова Л.В. Применение МС-ВЭЖХ в определении бисфенола А в пищевой пластиковой таре, используемой во Вьетнаме // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы X Всеросс. научной конф. с междунар. участием, Барнаул, 12-17 сентября 2016 г.* Барнаул: Алтайский гос. ун-т, 2016. С. 147.
3. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Бисфенол А: с чем его едят? // *Переработка молока*. 2019. № 6(236). С. 24-26.
4. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Опасен ли бисфенол А в консервах? // *Мясные технологии*. 2019. № 7(199). С. 24-27.
5. Чан Х.Д., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола а в пластиковой таре // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения*. 2015. № 2(11). С. 94-98.
6. Feshin D.B., Fimushkin P.V., Brodskii E.S., Shelepchikov A.A., Mir-Kadyrova E.Ya., Kalinkevich G.A. Determination of bisphenol A in foods as 2,2-bis-(4-

(isopropoxycarbonyloxy) phenyl)propane by gas chromatography/mass spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 67, no 5. P. 460-466.

7. Амелин В.Г., Королев Д.С., Третьяков А.В. Сочетание метода QuEChERS с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией и получением производных при определении диэтилстильбэстрола и бисфенола А в продуктах питания методом газожидкостной хроматографии // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2012. Т. 12, № 4. С. 17-22.

8. Королев Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В. Газожидкостная хроматография и дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция при определении бисфенола А и диэтилстильбэстрола в воде и напитках // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13, № 3. С. 266-272.

9. Vela-Soria F., Ballesteros O., Zafra-Gómez A., Ballesteros L., Navalón A. UHPLC-MS/MS method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives, bisphenol S, parabens, and benzophenones in human urine samples // *Anal Bioanal Chem*. 2014. Vol. 406 (15). P. 3773-3785.

10. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Глазков С.С. и др. Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола а методом ТСХ // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21, № 2. С. 135-143.



11. Рудаков О.Б., Хорохордин А.М., Рудаков Я.О., Хорохордина Е.А. Применение пиролитической хромато-масс-спектрометрии в контроле качества строительных полимеров и композитов // *Строительные материалы*. 2022. № 8. С. 65-69.

12. Шварцльмюллер Э., Бругер Х. Аспекты влияния упаковки для напитков на здоровье/Информация об экологической политике. № 185. Режим доступа: http://barley-malt.ru/wp-content/uploads/2014/03/yssledovaniye-ruet_avstryja.pdf. Вена, 2011 г. 73 с. Дата обращения 25.01.2023.

13. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М. Техносфера. 2009. 458 с.

14. Иоутси А.Н., Сумцов М.А., Сарницкая А.Т., Блинов А.Н. Практические рекомендации по выбору неподвижной жидкой фазы и геометрических параметров колонки при определении триэтиламина методом газовой хроматографии // *Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения*. 2017. №3. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/prakticheskie-rekomendatsii-po-vyboru-nepodvizhnoy-zhidkoy-fazy-i-geometricheskih-parametrov-kolonki-pri-opredelenii-triethylamina>. Дата обращения 25.01.2023.

15. Analysis of Free Alkylphenols and Phthalate Esters Using Ultra ALLOY®-5(P) Column Режим доступа: Analysis of Free Alkylphenols and Phthalate Esters Using Ultra ALLOY®-5(P) Column (frontierlab.com). Дата обращения 27.01.2023.

16. Каталог: Колонки хроматографические Agilent для газовой хроматографии. Режим доступа: <https://dv-expert.org/laboratornoe-oborudovanie/kolonki-hromatograficheskie-agilent-dlya-gazovoi-hromatografii>. Дата обращения 25.01.2023.

17. Шелехова Н.В., Шелехова Т.М., Скворцова Л.И., Полтавская Н.В. Определение летучих органических примесей в виски методом газовой хромато-масс-спектрометрии // *Техника и технология пищевых производств*. 2022. Т. 52, № 4. С. 787-796.

References

1. Speranskaya O. A., Gurskij Ya. G. Migratsiya bisfenola A iz buty`lok dlya pit`ya mnogorazovogo ispol`zovaniya, postupayushhix na rossijskij ry`nok. *Ximicheskaya bezopasnost`*. 2021; 5(2): 186-199. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20012> (In Russ.)

2. Rudakov O.B., Xoroxordina E.A., Chan X.D., Rudakova L.V. Primenenie MS-VE`ZhX v opredelenii bisfenola A v pishhevoj plastikovoj tare, ispol`zuej vo V`etname // *Analitika Sibiri i Dal`nego Vostoka: materialy` X Vseross. nauchnoj konf. s mezhdunar. uchastiem*, Barnaul, 12-17 sentyabrya 2016 g. Barnaul: Altajskij gos. un-t, 2016. S. 147. (In Russ.)

3. Rudakov O.B., Rudakova L.V. Bisfenol A: s chem ego edyat? *Pererabotka moloka*. 2019; 6(236): 24-26. <https://doi.org/10.33465/2222-5455-2019-6-24-26>. (In Russ.)

4. Rudakov O.B., Rudakova L.V. Opasen li bisfenol A v konservax? *Myasny`e texnologii*. 2019; 7(199): 24-27. <https://doi.org/10.33465/2308-2941-2019-7-24-27>. (In Russ.)

5. Chan X.D., Xoroxordina E.A., Rudakov O.B. Xromato-mass-spektrometricheskoe opredelenie bisfenola a v plastikovoj tare. *Nauchnyj vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arxitekturno-stroitel`nogo universiteta. Seriya: Fiziko-ximicheskie problemy` i vy`sokie texnologii stroitel`nogo materialovedeniya*. 2015; 2(11): 94-98. (In Russ.)

6. Feshin D.B., Fimushkin P.V., Brodskii E.S., Shelepchikov A.A., Mir-Kadyrova E.Ya., Kalinkevich G.A. Determination of bisphenol A in foods as 2,2-bis-(4-(isopropoxycarbonyloxy) phenyl)propane by



gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2012; 67(5): 460-466. (In Russ.)

7. Amelin V.G., Korolev D.S., Tret'yakov A.V. Sochetanie metoda QuEChERS s dispersionnoy zhidkostno-zhidkostnoj mikroekstrakciej i polucheniem proizvodny'x pri opredelenii die'tilstil'be'strola i bisfenola A v produktax pitaniya metodom gazozhidkostnoj xromatografii. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Ximiya. Biologiya. E'kologiya*. 2012; 12(4): 17-22. (In Russ.)

8. Korolev D.S., Amelin V.G., Tret'yakov A.V. Gazozhidkostnaya xromatografiya i dispersionnaya zhidkostno-zhidkostnaya mikroekstrakciya pri opredelenii bisfenola A i die'tilstil'be'strola v vode i napitkax. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2013; 13(3): 266-272. (In Russ.)

9. Vela-Soria F., Ballesteros O., Zafra-Gómez A., Ballesteros L., Navalón A. UHPLC-MS/MS method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives, bisphenol S, parabens, and benzophenones in human urine samples. *Anal Bioanal Chem*. 2014; 406 (15): 3773-3785. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7785-9>

10. Rudakov O.B., Xoroxordina E.A., Glazkov S.S. et al. Kontrol' otverzheniya e'poksidnoj smoly' po sodержaniyu svobodnogo bisfenola a metodom TSX. *Analitika i kontrol'*. 2017; 21(2); 135-143. (In Russ.)

11. Rudakov O. B., Xoroxordin A. M., Rudakov Ya. O., Xoroxordina E. A. Primenenie piroliticheskoy xromato-mass-spektrometrii v kontrole kachestva stroitel'ny'x polimerov i kompozitov. *Stroitel'ny'e materialy*. 2022; 8: 65-69. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-805-8-65-69>. (In Russ.)

12. Shvarczl'myuller E'., Bruger X. Aspekty' vliyaniya upakovki dlya napitkov na zdorov'e/Informaciya ob e'kologicheskoy

politike. № 185. Available at: http://barley-malt.ru/wp-content/uploads/2014/03/yssledovanye-pyet_avstryja.pdf. Vena, 2011 g. 73 s. (accessed 25.01.2023). (In Russ.)

13. Becker Y. Chromatografiya. Instrumental'naya analitika: metody xromatografii i kapillyarnogo elektroforeza [Chromatography. Instrumental analysis: methods of chromatography and capillary electrophoresis]. Izdatel'stvo Tekhnosfera. M. 2009. 458 p. (In Russ.)

14. Ioutsi A.N., Sumczov M.A., Sarniczkaya A.T., Blinov A.N. Prakticheskie rekomendacii po vy'boru nepodvizhnoj zhidkoj fazy' i geometricheskix parametrov kolonki pri opredelenii trie'tilamina metodom gazovoj xromatografii. *Vedomosti Nauchnogo centra e'kspertizy' sredstv medicinskogo primeneniya*. 2017. №3. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/prakticheskie-rekomendatsii-po-vyboru-nepodvizhnoy-zhidkoj-fazy-i-geometricheskix-parametrov-kolonki-pri-opredelenii-trietilamina>. (accessed 25.01.2023). (In Russ.)

15. Analysis of Free Alkylphenols and Phthalate Esters Using Ultra ALLOY®-5(P) Column (frontier-lab.com). Available at: Analysis of Free Alkylphenols and Phthalate Esters Using Ultra ALLOY®-5(P) Column (frontier-lab.com) (accessed 27.01.2023)

16. Katalog: Kolonki xromatograficheskie Agilent dlya gazovoj xromatografii. Available at: <https://dv-expert.org/laboratornoe-oborudovanie/kolonki-hromatograficheskie-agilent-dlya-gazovoi-hromatografii> (accessed 27.01.2023)

17. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvorczova L.I., Poltavskaya N.V. Opredelenie letuchix organicheskix primesej v viski metodom gazovoj xromato-mass-spektrometrii. *Texnika i texnologiya pishhevy'x proizvodstv*. 2022; 52(4): 787-796. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2406>. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Я.О. Рудаков – инженер кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета,

Ya.O. Rudakov – engineer of Department of chemistry and chemical technology of materials of Voronezh state technical University, postgraduate



аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

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

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

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

А.М. Хорохордин – руководитель Центра коллективного пользования Воронежского государственного технического университета, Воронеж, Россия

student of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University Voronezh, Russia, e-mail: robi57@mail.ru

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

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, Russia, e-mail: 4953610101@mail.ru

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

A.M. Khorokhordin – Head of the Center for Collective Use of Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

Статья поступила в редакцию 29.01.2023; одобрена после рецензирования 2.02.2023; принята к публикации 9.02.2023.

The article was submitted 29.01.2023; approved after reviewing 2.02.2023; accepted for publication 9.02.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183:66.081.62

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10990

Сорбционные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах молочной кислоты

Олег Александрович Козадеров¹,

Ольга Анатольевна Козадерова^{1,2}✉, Виктория Юрьевна Чернова²

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, kozaderova-olga@mail.ru✉

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Аннотация. Электромембранный синтез молочной кислоты и деминерализация ее водных растворов являются перспективным вариантом решения прикладных задач технологии переработки молочной сыворотки. Для эффективной организации электромембранного процесса необходима оценка сорбционной способности основных рабочих элементов аппаратов – ионообменных мембран. Анализ сорбционных характеристик и электропроводности мембран позволяет установить механизм взаимодействия веществ с ионообменниками, они необходимы для расчета кинетических параметров ионов в ионообменных мембранах, что важно при моделировании и интерпретации ионного транспорта в электромембранных системах. В настоящем исследовании изучены сорбционные характеристики сильноосновных анионообменных мембран с четвертичными аммониевыми группами МА-41 (Щекиноазот, Россия) и Ralex AM(H)-PP (Мега, Чехия) в индивидуальных водных растворах молочной кислоты (0.25 и 0.35 моль/дм³). Для мембраны МА-41, имеющей более крупные частицы ионообменного материала в своем составе, в сравнении с Ralex AM(H)-PP, доля необменной сорбции молочной кислоты достигает 25% от величины общей (обменной и необменной) сорбции, что в 2-3 раза больше, чем для мембраны Ralex AM(H)-PP. Исследуемые мембраны сопоставимы по величине общей сорбции молочной кислоты, которая имеет значение 2.06 ± 0.16 ммоль/г. Построены кинетические кривые сорбции. Показано, что время достижения максимальной рабочей емкости изучаемых сильноосновных мембран с четвертичными аммониевыми группами разных производителей по молочной кислоте составляет 34 и 22 минуты (для исходных концентраций молочной кислоты 0.25 и 0.35 моль/дм³ соответственно). Измерена электропроводность образцов анионообменных мембран в изучаемых растворах молочной кислоты. Рассчитаны коэффициенты диффузии Lac^- -ионов в ионообменных мембранах. Предложен вариант оценки размера частиц ионита, входящего в состав гетерогенной мембраны, на основе анализа фотографий образцов мембран, полученных методом оптической микроскопии. Перед микроскопированием мембрану необходимо обработать в растворе индикатора. Это позволит усилить различия в светопроницаемости ионит/полиэтилен и выделить частицы ионита на фоне инертного связующего.

Ключевые слова: молочная кислота, сильноосновная анионообменная мембрана, сорбция, необменное поглощение, электропроводность, степень дисперсности ионообменника.

Для цитирования: Козадеров О.А., Козадерова О.А., Чернова В.Ю. Сорбционные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах молочной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 18-27. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10990>

Original article

Sorption characteristics and electrical conductivity of anion-exchange membranes in lactic acid solutions

Oleg A. Kozaderov¹, Olga A. Kozaderova^{1,2}✉, Viktoria Yu. Chernova²

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, kozaderova-olga@mail.ru✉

²Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia



Abstract. The electromembrane synthesis of lactic acid and demineralization of its aqueous solutions are a promising option for solving applied problems of whey processing. The assessment of the sorption capacity of the main working elements of the apparatus - ion-exchange membranes is required for the effective organization of the electromembrane process. The analysis of the sorption characteristics and electrical conductivity of membranes allows to establish the mechanism of interaction of substances with ion exchangers; they are necessary for calculating the kinetic parameters of ions in ion-exchange membranes, important for modelling and interpreting ion transport in electromembrane systems. In this study, the sorption characteristics of strongly basic anion-exchange membranes with quaternary ammonium groups MA-41 (Shchekinoazot, Russia) and Ralex AM(N)-PP (Mega, Czech Republic) were investigated in individual aqueous solutions of lactic acid (0.25 and 0.35 mol/dm³). For the MA-41 membrane, which has larger particles of ion-exchange material in its composition, in comparison with Ralex AM(N)-PP, the share of non-exchange sorption of lactic acid reached 25% of the total (exchange and non-exchange) sorption, which was 2-3 times higher than for the Ralex AM(H)-PP membrane. The studied membranes were comparable in terms of the total sorption of lactic acid, which has a value of 2.06±0.16 mmol/g. Sorption kinetic curves were plotted. It was shown that the time required to reach the maximum working capacity of the studied strongly basic membranes with quaternary ammonium groups from different manufacturers in terms of lactic acid was 34 and 22 minutes (for initial lactic acid concentrations of 0.25 and 0.35 mol/dm³ respectively). The electrical conductivity of samples of anion-exchange membranes in the studied solutions of lactic acid was measured. Diffusion coefficients for Lac⁻ ions in ion-exchange membranes were calculated. The estimation method for the particle size of an ion exchanger in the composition of heterogeneous membrane based on the analysis of photographs of membrane samples obtained by optical microscopy has been proposed. The membrane must be treated in an indicator solution prior microscopy. This will enhance the differences in the light transmission of the ion exchanger/polyethylene and identify the ion exchanger particles against the background of an inert binder.

Keywords: lactic acid, strongly basic anion-exchange membrane, sorption, non-exchange absorption, electrical conductivity, degree of dispersion of the ion exchanger.

For citation: Kozaderov O.A., Kozaderova O.A., Chernova V.Yu. Sorption characteristics and electrical conductivity of anion-exchange membranes in lactic acid solutions. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 18-27. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10990>

Введение

Молочная кислота (2-гидроксипропионовая кислота) применяется в пищевой, медицинской, фармацевтической, текстильной промышленности. В последнее время спрос на молочную кислоту значительно возрос, что связано с применением полимолочной кислоты для получения биоразлагаемых полимеров [1, 2]. Однако предварительная подготовка молочной кислоты как сырьевого компонента для получения полимолочной кислоты (выделение из ферментативного бульона при синтезе биохимическим способом, очистка) характеризуется определенными затруднениями, связанными с высокой гигроскопичностью продукта и применением дорогостоящих методов концентрирования и деминерализации ее растворов [3]. На отдельных стадиях получения молочной кислоты применяются мембранные процессы [3-8]: обработка нейтрализованной сыворотки в электродиализаторе-синтезаторе с биполярными

мембранами, в электродиализаторе-концентраторе с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами [3, 4], ультрафильтрационное концентрирование сыворотки [5, 6], первапорационная дегидратация молочной кислоты [7]. Применительно к технологии молочной кислоты в качестве плюсов отмечают высокую селективность мембранной обработки, высокий уровень очистки и разделения компонентов смеси [8]. Недостатками мембранной технологии являются концентрационная поляризация и фазулинг мембран, что ведет к удорожанию процесса [6, 8]. Для грамотной организации мембранных процессов и поиска оптимальных условий их реализации необходимо знание сорбционных характеристик ионообменных мембран и их электропроводности в растворах молочной кислоты. Это позволит говорить о механизме сорбции органической кислоты ионообменником [9], определять кинетические параметры ионов органических кислот в ионообменных мембранах [10],

транспортные характеристики мембран [7, 10], проводить теоретический расчет структурно-кинетических параметров мембранного процесса [5].

Цель настоящей работы – изучение сорбционных характеристик и электропроводности сильноосновных анионообменных мембран МА-41 и Ralex AM(H)-PP в индивидуальных водных растворах молочной кислоты.

Экспериментальная часть

В статье рассмотрены сорбционные характеристики и удельная электропроводность серийно выпускаемых анионообменных мембран МА-41 и Ralex AM(H)-PP (Cl⁻-ионная форма) в индивидуальных водных растворах молочной кислоты с концентрацией 0.25 и 0.35 моль/дм³, имеющих рН 2.2 и 2.1 соответственно. В растворах с таким значением рН молочная кислота находится преимущественно в молекулярной форме [11].

Получение кинетических кривых сорбции проводили в статических условиях методом ограниченного объема [12]. Количество обменно-сорбированной молочной кислоты определяли по увеличению концентрации хлорид-ионов в растворе, концентрацию которых находили методом прямой потенциометрии [13]. Для определения необменной сорбции молочной кислоты проводили потенцио-

метрическое титрование равновесного раствора кислоты раствором щелочи [13], что позволило найти изменение в растворе содержания коионов Н⁺. Расчет содержания НЛас или Lас⁻ внутри мембраны проводили с учетом массы навески мембраны, объема раствора и изменения состава контактирующего раствора. Удельную электропроводность ионообменных мембран находили из сопротивления образцов, измеренного контактно-разностным методом [14].

Исследуемые мембраны – гетерогенные, серийно выпускаемые ООО ИП «Щекиноазот» [15], Россия и АО «Мега», Чехия [16]. Они содержат четвертичные аммониевые группы в качестве функциональных. Исходная ионная форма изучаемых мембран – хлоридная. Некоторые свойства этих мембран приведены в табл. 1. Дисперсный состав ионообменника в мембранах изучали с помощью оптического микроскопа Levenhuk 625 с камерой M1400 Plus, объектив 10x0.25 в режиме проходящего света. Перед микроскопированием мембраны в хлоридной форме выдерживали в растворе универсального индикатора [17], это позволило получить контрастное изображение и выделить частицы ионита на фоне инертного связующего – полиэтилена: сорбция

Таблица 1. Характеристики мембран
 Table 1. Membrane characteristics

Показатель	Ralex AM(H)-PP	МА-41
Функциональные группы	-N ⁺ (CH ₃) ₃	
Связующее	Полиэтилен	
Армирующая ткань	полипропилен	полиамид
Полная обменная емкость по 0.1 М HCl, ммоль/г сух.мемб	2.2±0.1	2.0±0.3
Толщина в набухшем состоянии, 10 ⁻³ м	<0.75	0.55
Удельное электросопротивление в 0.6 М NaCl, Ом см	<120	<350
Число переноса, доли, не менее	0.95	0.94
Изменение размера по толщине при набухании, %	<50	30±5
Изменение размера по длине при набухании, %	<7	6±3

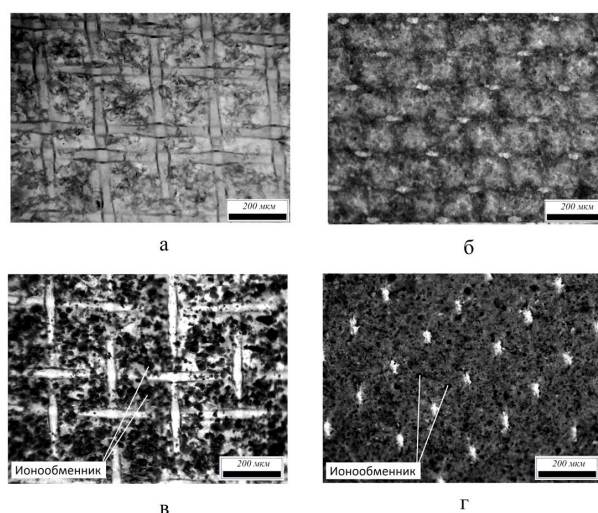


Рис. 1. Фотографии мембран (оптический микроскоп Levenhuk 625; камера M1400 Plus): а, б – мембраны, не обработанные в растворе индикатора; в, г – мембраны после контакта с раствором индикатора (а, в – МА-41, б, г – Ralex AM(H)-PP).

Fig. 1. Photographs of membranes (optical microscope Levenhuk 625; M1400 Plus camera): а, b – membranes not treated in the indicator solution; c, d – membranes after contact with the indicator solution (а, c – МА-41, b, d – Ralex AM(N)-RR).

окрашенных органических веществ происходит только частицами ионообменного компонента гетерогенной мембраны. Распределение участков ионообменника по радиусам рассчитывали как отношение числа участков, радиус которых находится в определенном интервале значений, к их общему числу. Оптическая микроскопия – относительно простой и недорогой метод – применяется для оценки электрической и геометрической неоднородности поверхности мембран [18, 19], в том числе с использованием окрашивающих ионит пигментов. Однако для количественной оценки распределения участков ионообменника по радиусам на поверхности набухших образцов ионообменных мембран обычно применяют методы, требующие использования более сложного оборудования, например, метод растровой электронной микроскопии [20, 21].

Кинетические кривые сорбции приводили в виде зависимостей $q - \tau$, где q – емкость сорбента по молочной кислоте в момент времени τ , моль/г; τ – время контакта сорбента с раствором сорбтива, мин. Скорость сорбции определяли по

тангенсу угла наклона зависимости $q - \tau$ на начальных этапах сорбции (при малых временах).

Обсуждение результатов

Микрофотографии изучаемых гетерогенных ионообменных мембран МА-41 и Ralex AM(H)-PP в набухшем состоянии представлены на рис. 1. Рис. 1а и 1б показывает необработанные в растворе индикатора образцы. В этом случае хорошо видна только армирующая ткань, выделить же частицы ионообменника, распределенные в инертном пластификаторе – полиэтилене – не представляется возможным. На фотографиях 1в и 1г представлены фотографии мембран после контакта с универсальным индикатором. В этом случае в составе мембраны хорошо видны частицы ионообменного материала (черный цвет, хаотичное распределение по объему мембраны), полиэтилена (серый цвет), армирующей ткани (белый цвет, регулярная структура в виде сетки или ее частей). Сравнительный анализ распределения по размерам ионообменных участков мембран на изображениях

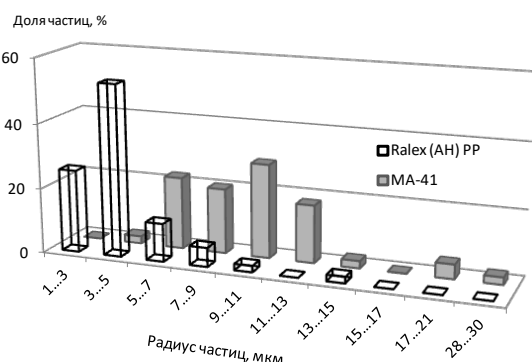


Рис. 2. Распределение частиц ионообменника по радиусам для изучаемых гетерогенных ионообменных мембран (набухшие образцы)

Fig. 2. Radial distribution of ion exchanger particles for studied heterogeneous ion-exchange membranes (swollen samples)

показывает, что максимум на кривой распределения для мембраны MA-41 находится в области 9-11 мкм; для Ralex AM(H)-PP - в области 3-5 мкм (рис. 2). Полученные результаты говорят о существенно более высокой неоднородности распределения ионообменника в мембране MA-41 по сравнению с мембраной Ralex AM(H)-PP. Степень измельчения ионита – основного компонента гетерогенной мембраны – влияет на распределение путей протекания тока в композитном образце. Так, с использованием комбинированной трехпроводной и микрогетерогенной модели электропроводности мембран [22], было найдено [23], что мембраны типа Ralex характеризуются более широким каналом смешанной проводимости гель-раствор.

Кинетические кривые сорбции молочной кислоты мембранами MA-41 и Ralex AM(H)-PP из индивидуальных водных растворов с концентрациями 0.25 и 0.35 моль/дм³ и их анализ представлены на

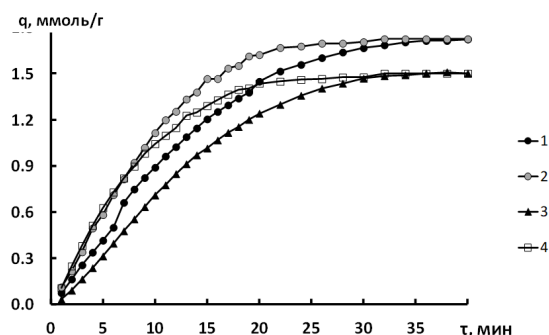


Рис. 3. Кинетические кривые обменной сорбции молочной кислоты из индивидуальных водных растворов анионообменными мембранами Ralex AM(H)-PP (кривые 1, 2) и MA-41 (кривые 3, 4) в Cl⁻ ионной форме из растворов с концентрацией 0.25 (кривые 1, 3)

и 0.35 (кривые 2, 4) моль/дм³

Fig. 3. Kinetic curves of the exchange sorption of lactic acid from individual aqueous solutions by anion-exchange Ralex AM(H)-PP (curves 1, 2) and MA-41 membranes (curves 3, 4) in Cl⁻ ionic form from solutions with a concentration of 0.25 (curves 1, 3) and 0.35 (curves 2, 4) mol/dm³

рис. 3. и в табл. 2. При сорбции Lac⁻ ионов мембранами время достижения максимальной рабочей обменной емкости составляет 34 и 22 минут для исходных концентраций сорбтива 0.25 и 0.35 моль/дм³ соответственно. Для мембраны MA-41, в сравнении с Ralex AM(H)-PP, доля необменной сорбции молочной кислоты достигает 25% от величины общей (обменной и необменной) сорбции, что в 2.3 раза больше, чем для мембраны Ralex AM(H)-PP. Это может быть связано с большей неравномерностью распределения фиксированного заряда по объему образца по причине меньшей степени дисперсности ионообменника, входящего в состав мембраны. Данный факт приводит к менее эффективному донновскому исключению коионов из фазы мембраны. Кроме этого, для мембран с меньшей степенью дисперсности ионообменника характерно наличие макропор большего радиуса и площади [24], что

Таблица 2. Характеристики сорбции молочной кислоты из водных растворов мембранами Ralex AM(H)-PP и MA-41

Table 2. Characteristics of lactic acid sorption from aqueous solutions by Ralex AM(N)-PP and MA-41 membranes

Мембрана/ исходная концен- трация сорбтива, М	скорость сорбции, ммоль/(г·мин)	время выхода кинетиче- ской кривой на плато, мин	величина необ- менной сорбции, ммоль/г
Ralex/0.35	0.1132	22	0.18
MA-41/0.35	0.1187	22	0.72
Ralex/0.25	0.0882	34	0.19
MA-41/0.25	0.0692	34	0.72

Таблица 3. Электропроводность мембран Ralex AM(H)-PP и MA-41 в растворах молочной кислоты и коэффициенты диффузии Lac^- в мембране

Table 3. Electrical conductivity of Ralex AM(N)-PP and MA-41 membranes in lactic acid solutions and diffusion coefficients of Lac^- in the membrane

Мембрана/исходная концен- трация раствора молочной кислоты, М	Удельная электропровод- ность ионообменной мембраны, $\text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Коэффициент диффузии Lac^- в мембране, cm^2/c
Ralex/0.35	$(2.55 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$2.88 \cdot 10^{-7}$
MA-41/0.35	$(2.23 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-7}$
Ralex/0.25	$(2.53 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-7}$
MA-41/0.25	$(2.10 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-7}$

также может влиять на селективность образцов, в том числе, и увеличивать вклад необменного поглощения слабого электролита.

При концентрациях равновесного раствора молочной кислоты 0.25 и 0.35 моль/дм³ полная обменная емкость мембран не достигается, это значит, что в мембране присутствует два вида противоионов – хлорид Cl^- и лактат Lac^- . Расчет коэффициента диффузии Lac^- в мембране проводили с применением уравнения:

$$k = \frac{F^2}{R \cdot T} \sum_{i=1}^n z_i^2 \cdot \bar{D}_i \cdot \bar{c}_i, \quad (1)$$

где k , \bar{D}_i , \bar{c}_i и z_i – электропроводность мембраны в смешанной Cl^-/Lac^- форме (найдена экспериментально), коэффициент диффузии, концентрация и заряд иона (Cl^- или Lac^-) в мембране соответственно. При этом полагали, что необменно сорбированная молочная кислота не вносит вклад в общую электропроводность мембраны, а проводимость образца определяется только хлоридом и лактатом. Коэффициент диффузии Cl^- в мембране принимали равным $3.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$, что найдено

по уравнению Нернста-Эйнштейна из электропроводности мембраны в хлоридной форме. Результаты приведены в табл. 3. В мембранах значения коэффициентов диффузии ионов значительно меньше, чем в растворе [25], что связано с высокой вязкостью полимерного материала и перемещением противоионов в поле заряда фиксированных ионов, плотность которого выше, чем в растворе. Для исследуемых мембран коэффициенты диффузии Lac^- меньше, чем Cl^- . Это можно объяснить разницей их Стоксовых радиусов [25, 26]: $[r_{st}(\text{Cl}^-) = 0.120 \text{ nm}] < [r_{st}(\text{Lac}^-) = 0.236 \text{ nm}]$.

Заключение

Рассмотрена кинетика сорбции молочной кислоты из индивидуальных водных растворов с концентрациями 0.25 и 0.35 моль/дм³ высокоосновными серийно выпускаемыми ионообменными мембранами MA-41 и Ralex AM(H)-PP, имеющими одинаковые функциональные группы, но отличающимися дисперсностью ионообменника, входящего в состав



образцов. Выявлены следующие особенности изучаемого процесса. Необменное поглощение молочной кислоты мембраной МА-41 в 2-3 раза выше, чем мембраной Ralex AM(H)-PP. Это может быть связано как с ростом макропор на поверхности образца, так и с большей неравномерностью распределения фиксированного заряда по объему мембраны по причине меньшей степени дисперсности ионообменника, входящего в ее состав. Последнее приводит к менее действенному доннановскому исключению ко-ионов из фазы мембраны. Наибольшее значение ионообменной сорбции характерно для мембран типа Ralex AM(H)-PP, а величины общей сорбции сопоставимы для растворов одинаковых концентраций, как для МА-41, так и Ralex AM-PP. Проведен расчет коэффициентов диффузии лактат-анионов в ионообменных мембранах по данным электропроводности с учетом найденных сорбционных характеристик мембран. При этом полагали, что электропроводность образцов обеспечивается двумя видами противоионов – хлоридом и лактатом, а необходимо сорбированная молочная кислота

Список литературы

1. Малафеев К.В., Москалюк О.А., Юдин В.Е., Седуш Н.Г. и др. Получение и свойства волокон из сополимера молочной и гликолевой кислот // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2017. Т. 59, № 1. С. 47-52.

2. Фомин В.А., Завражнов С.А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты // *Пластические массы*. 2011. № 5. С. 50-58.

3. Золотарева М.С., Володин Д.Н., Бессонов А.С., Топалов В.К. Электродиализ – наиболее эффективный процесс деминерализации молочной сыворотки // *Молочная промышленность*. 2015. № 3. С. 37-39.

не вносит вклад в общую электропроводность мембраны.

Предложен вариант оценки размера частиц ионита, входящего в состав гетерогенной мембраны. Распределение частиц ионообменника по радиусам оценивается по результатам анализа фотографий, полученных методом оптической микроскопии. Перед микроскопированием мембрану необходимо обработать в растворе индикатора: ионит и полиэтилен имеют близкую светопрозрачность, однако сорбция окрашенных органических веществ позволяет усилить различия в светопрозрачности ионит/полиэтилен и выделить частицы ионита на фоне инертного связующего.

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. Шинкарёв С.М., Аксёнов А.В. Биотехнологический способ получения молочной кислоты. Патент РФ № 2661792, 2018.

5. Хромова Т.А., Родионов Д.А., Лазарев С.И., Полянский К.К. Структурно-кинетические характеристики ультрафильтрационного концентрирования подсырной сыворотки // *Сыростроение и маслоделие*. 2022. № 1. С. 46-49.

6. Родионов Д.А., Лазарев С.И., Полянский К.К., Абоносимов О.А. и др. Изменение структуры потока молочной сыворотки в трубчатом канале ультрафильтрационного элемента // *Сыростроение и маслоделие*. 2021. № 1. С. 42-44.

7. Komesu A, Wolf Maciel M. R., Filho R. M. Separation and purifications technologies for lactic acid – A Brief Review // *Bio-Resources*. 2017. Vol. 12, no. 2. P. 4364-4383.



8. Ростовцева В.А., Пулялина А.Ю., Дубовенко Р.Р., Сапрыкина Н.Н. и др. Влияние ионной жидкости на транспортные свойства гибридных мембран в процессе дегидратации молочной кислоты // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11, № 5. С. 304-312.
9. Овчаренко Е.О., Васильева В.И., Шапошник В.А., Козадерова О.А. и др. Сорбция аминокислот катионообменной мембраной // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1, № 1. С. 84-90.
10. Козадерова О.А., Шапошник В.А. Кинетические характеристики ионообменной мембраны в растворах аминокислот // *Электрохимия*. 2004. Т. 40, № 7. С. 798-804.
11. Козадерова О.А., Калинина С.А., Моргачева Е.А., Нифталиев С.И. Сорбционные характеристики и диффузионная проницаемость анионообменной мембраны МА-41 в растворах молочной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, № 3. С. 317-325.
12. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. Практикум по ионному обмену. Воронеж. Воронеж. гос. ун-т. 2004. 160 с.
13. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа. М. Высшая школа. 1989. 384 с.
14. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах. М. МФТИ. 2001. 200 с.
15. ООО ИП Щекиноазот. Режим доступа: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany> (дата обращения: 8.03.2022)
16. АО МЕГА. Режим доступа: <https://www.mega.cz/membranes/> (дата обращения: 8.03.2022)
17. ГОСТ 4919.1-2016 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов. М.: Стандартинформ. 2018. 30 с.
18. Nebavskaya K.A., Sarapulova V.V., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D. et al. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 523. P. 36-44.
19. Sarapulova V.V., Nevakshenova E.E., Nebavskaya X.A. et al. Characterization of bulk and surface properties of anion-exchange membranes in initial stages of fouling by red wine // *Journal of Membrane Science*. 2018. Vol. 559. P. 170-182.
20. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Zhiltsova A.V., Chernykh E.I., Sirota E.A., Agapov B.L. Sem diagnostics of the surface of mk-40 and ma-40 heterogeneous ion-exchange membranes in the swollen state after thermal treatment // *Journal of surface investigation: x-ray, synchrotron and neutron techniques*. 2013. Vol. 7, no 5. P. 833-840.
21. Акберова Э.М., Яцев А.М., Кожухова Е.Ю., Васильева В.И. Микроскопический анализ поверхности гетерогенных мембран с разной степенью дисперсности ионообменника после температурного воздействия // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19. № 2. С. 158-165.
22. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М. Наука, 1996. 392 с.
23. Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., Матчина К.С. Изучение процесса переноса тока в системе гетерогенная ионообменная мембрана-раствор нитрата аммония // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 2. С. 232-240.
24. Васильева В.И., Письменская Н.Д., Акберова Э.М., Небавская К.А. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88, № 7-8. С. 1114-1120.
25. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. Минск. Современная школа. 2005. 608 с.

26. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирилина. М. Химия. 2001. 624 с.

References

1. Malafeev K.V., Moskalyuk O.A., Yudin V.E. et al. Synthesis and properties of fibers prepared from lactic acid-glycolic acid copolymer. *Polymer Science, Series A*. 2017; 59 (1): 53-57. <https://doi.org/10.1134/S0965545X17010096>

2. Fomin V.A., Zavrazhnov S.A. Sostoyanie i napravleniya razvitiya rabot po polucheniyu biorazlagaemykh polimerov iz molochnoi kisloty. *Plasticheskie massy*. 2011; 5: 50-58. (In Russ.)

3. Zolotareva M.S., Volodin D.N., Besonov A.S., Topalov V.K. Elektrodializ – naibolee effektivnyi protsess demineralizatsii molochnoi syvorotki. *Molochnaya promyshlennost'*. 2015; 3: 37-39. (In Russ.)

4. Shinkarev S.M., Aksenov A.V. Biotechnological method of obtaining lactic acid Patent RF, no. 2661792, 2018.

5. Khromova T.A., Rodionov D.A., Lazarev S.I., Polyansky K.K. Structural and kinetic characteristics of cheese whey. *Cheesemaking and buttermaking*. 2022; 1: 46-49. <https://doi.org/10.31515/2073-4018-2022-1-46-48>. (In Russ.)

6. Rodionov D.A., Lazarev S.I., Polyansky K.K., Abonosimov O.A., Polushkin D.L. Changing the structure of the whey flow in the tubular channel of the ultrafiltration element. *Cheesemaking and buttermaking*. 2021; 1: 42-44. <https://doi.org/10.31515/2073-4018-2021-42-44>. (In Russ.)

7. Komesu A., Wolf Maciel M.R., Filho R.M. Separation and purifications technologies for lactic acid – A Brief Review. *BioResources*. 2017; 12 (2): 4364-4383. <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.Komesu>.

8. Rostovtseva V.A., Pulyalina A. Yu., Dubovenko R.R., Saprykina N.N., Vinogradova L.V., Polotskaya G.A. Influence of ionic liquid on transport properties of hybrid

membranes in the lactic acid dehydration process. *Membranes and Membrane Technologies*. 2021; 3 (5): 274-281. <https://doi.org/10.1134/S2517751621050103>

9. Ovcharenko E.O., Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Kozaderova O.A. Sorbtziya aminokislot kationoobmennoi membranoi. *Sorbtionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2001; 1(1): 84-90. (In Russ.)

10. Kozaderova O.A., Shaposhnik V.A. Kinetic parameters of ion-exchange membrane in amino acid solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004; 40 (7): 698-703. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035251.04661.f7>

11. Kozaderova O.A., Kalinina S.A., Morgacheva E.A., Niftaliev S.I. Sorption characteristics and diffusion permeability of the MA-41 anion-exchange membrane in lactic acid solutions. *Sorbtionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21 (3): 317-325. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3465> (In Russ.)

12. Selemenev V.F., Slavinskaya G.V., Khokhlov V.Yu. Praktikum po ionnomu obmenu. Voronezh, 2004, 160 p. (In Russ.)

13. Vasil'ev V.P. Analiticheskaya khimiya. V 2 ch. Ch. 2. Fiziko-khimicheskie metody analiza. Moskva. Vysshaya shkola, 1989, 384 p. (In Russ.)

14. Shaposhnik, V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. Yavleniya perenosa v ionoobmennykh membranakh. M. MPhTI, 2001. 200 p. (In Russ.)

15. ООО IP Shchekinoazot. <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany>.

16. АО MEGA. <https://www.mega.cz/membranes/>.

17. GOST 4919.1-2016 Reaktivy i osobochistye veshchestva. Metody prigotovleniya rastvorov indikatorov. M.: Standartinform, 2018, 30 p.

18. Nebavskaya, K.A., Sarapulova V.V., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D. [et al.]. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting



currents. *Journal of Membrane Science*. 2017; 523: 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.038>

19. Sarapulova V.V., Nevakshenova E.E., Nebavskaya X.A. et al. Characterization of bulk and surface properties of anion-exchange membranes in initial stages of fouling by red wine. *Journal of Membrane Science*. 2018; 559: 170-182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.047>

20. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Zhiltsova A.V., Chernykh E.I., Sirota E.A., Agapov B.L. Sem diagnostics of the surface of mk-40 and ma-40 heterogeneous ion-exchange membranes in the swollen state after thermal treatment. *Journal of surface investigation: x-ray, synchrotron and neutron techniques*. 2013; 7 (5): 833-840. <https://doi.org/10.1134/S1027451013050194>

21. Akberova E.M., Yatsev A.M., Kozhukhova E.Yu., Vasil'eva V.I. Microscopic analysis of the surface of heterogeneous membranes with a different degree of

ion exchanger dispersity after temperature influence. *Condensed matter and interphases*. 2017; 19 (2). 158-165. (In Russ.)

22. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. Ion transport in membranes. M. Nauka, 1996. 392 p. (In Russ.)

23. Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. Matchina K.S. Izuchenie protsessa perenosa toka v sisteme geterogennaya ionoobmennaya membrana-rastvor nitrata ammoniya. *Condensed matter and interphases*. 2016; 18 (2). 232-240. (In Russ.)

24. Vasil'eva V.I., Pismenskaya N.D., Akberova E.M., Nebavskaya K.A. Effect of thermochemical treatment on the surface morphology and hydrophobicity of heterogeneous ion-exchange membranes. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014; 88 (8): 1293-1299. <https://doi.org/10.1134/S0036024414080317>

25. Volkov A. I. Bol'shoi khimicheskii spravochnik / A. I. Volkov, I. M. Zharskii. Minsk Sovremennaya shkola, 2005. 608 p.

26. Damaskin, B. B. Elektrokimiya / B. B. Damaskin, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina. – M. Khimiya, 2001. 624 p.

Информация об авторах / Information about the authors

О.А. Козадеров – д.х.н, заведующий кафедрой физической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

О.А. Козадерова – д.х.н, доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета, Воронеж; профессор кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

В.Ю. Чернова – студент Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

O.A. Kozaderov – DSc in Chemistry, Head of the Physical Chemistry Department, Department of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: ok@chem.vsu.ru

O.A. Kozaderova – DSc in Chemistry, Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Department of Chemistry, Voronezh State University, Professor of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, e-mail: kozaderova-olga@mail.ru

V.Yu. Chernova – Student of Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, e-mail: vikyart33@gmail.com

Статья поступила в редакцию 30.11.2022; одобрена после рецензирования 21.12.2022; принята к публикации 28.12.2022.

The article was submitted 11.12.2022; approved after reviewing 21.12.2022; accepted for publication 28.12.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10991

Исследования структуры активного слоя нанофильтрационной мембраны АМН-П методом ИК-Фурье спектроскопии

Сергей Владимирович Ковалев¹, Пепе Луа²,

Ольга Александровна Ковалева¹, Никита Александрович Федотов¹

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Институт математики, физики и информационных технологий, Тамбов, Россия, sseedd@mail.ru

²Университет Конакри им. Гамаль Абдель Насер, Политехнический институт, Конакри, Гвинея

Аннотация. Анализ данных по ИК-спектроскопии поверхности нанофильтрационной мембраны АМН-П показывает, что расположение полос поглощения и их интенсивность в области «отпечатков пальцев», «функциональных групп» характеризует материал полимера как – ацетатцеллюлоза (материал на основе эфира целлюлозы). Обнаружено, что уширение полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu=3100$ до 3720 см^{-1} на ИК-спектре поверхности нанофильтрационной мембраны АМН-П для воздушно-сухого отработанного образца и смещение пика полосы поглощения при снижении интенсивности на 50% в область большего волнового числа $\nu=3475\text{ см}^{-1}$ (по сравнению с исходным образцом $\nu=3356\text{ см}^{-1}$) может свидетельствовать о наличии влаги в образце и растяжения межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп ОН (в результате релаксации мембраны при снятии механической нагрузки). Анализ и интерпретация полученных данных при сравнении их с известной литературой по ИК-спектроскопии поверхности нанофильтрационной мембраны АМН-П указывает на наличие в образцах мембраны валентных колебаний карбонильных групп С=О ($\nu=1733\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1734\text{ см}^{-1}$)), деформационных колебаний С-Н метильной CH_3 и метиленовой групп CH_2 ($\nu=1366\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1367\text{ см}^{-1}$), $\nu=1428\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1428\text{ см}^{-1}$)), полосы поглощения адсорбированной влаги ($\nu=1641\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1637\text{ см}^{-1}$)), асимметричных валентных колебаний сложноэфирных групп С-О-С ($\nu=1224\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1221\text{ см}^{-1}$)), симметричных валентным колебаниям групп С-О-С из-за гликозидной связи между пиранозными кольцами ($\nu=1025\text{ см}^{-1}$ ($\nu=1033\text{ см}^{-1}$)), деформационных колебаний пиранозного кольца соответствующее колебаниям скелета молекулы ($\nu=897\text{ см}^{-1}$ – β -конфигурация гликозидных связей при аномерном связывании пиранозных колец), валентных колебаний С-Н – связей в метиленовых CH_2 и метильных CH_3 -группах ацетата целлюлозы ($\nu=3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$). Обнаружено, что для воздушно-сухого (отработанного) образца мембраны АМН-П появление «плеча» в области значений волновых чисел $\nu=2860\text{-}2900\text{ см}^{-1}$ и снижение интенсивности полосы поглощения на $\approx 10\text{-}20\%$ при пиковом значении волнового числа $\nu=2936$, вероятно, свидетельствует о перераспределении связей функциональных групп CH_2 в макромолекуле ацетат целлюлозы в результате релаксации мембраны (при снятии механической нагрузки) и наличия растяжения межмолекулярных связей между функциональными группами соединенными с CH_2 , CH_3 , в том числе при наличии адсорбированной воды.

Ключевые слова: анализ, нанофильтрационная мембрана, механическая нагрузка, волновое число, полоса поглощения, интенсивность, функциональная группа, водородная связь.

Благодарности: работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF--2296.61321X0037). Исследование выполнено с использованием научного оборудования центра коллективного пользования «Получение и применение полифункциональных наноматериалов», образцы мембран предоставлены научно-образовательным центром «Безотходные и малоотходные технологии» Тамбовского государственного технического университета.

Для цитирования: Ковалев С.В., Луа П., Ковалева О.А., Федотов Н.А. Исследования структуры активного слоя нанофильтрационной мембраны АМН-П методом ИК-фурье спектроскопии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 28-40. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10991>



Original article

The investigation of the structure of the active layer of a nanofiltration membrane AMN-P by Fourier IR spectroscopy

Sergey V. Kovalev¹✉, Pepe Lua², Olga A. Kovaleva¹, Nikita A. Fedotov¹

¹Derzhavin Tambov State University, Institute of Mathematics, Physics and Information Technologies, Tambov, Russia, sseedd@mail.ru✉

²University of Conakry Gamal Abdel Nasser University of Conakry, Polytechnic Institute, Conakry, Guinea

Abstract. The analysis of the data on the IR spectroscopy of the surface of an AMN-P nanofiltration membrane showed that the location of the absorption bands and their intensity in the area of “fingerprints”, “functional groups” characterizes the polymer material as cellulose acetate (a material based on cellulose ether). It was found that the broadening of the absorption band in the range of wave numbers from $\nu=3100$ up to 3720 cm^{-1} on the IR spectrum of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane for an air-dry used sample and the shift of the peak of the absorption band with a decrease in intensity by 50% to the region of a larger wave number $\nu=3475\text{ cm}^{-1}$ (compared to the original sample $\nu=3356\text{ cm}^{-1}$) may indicate the presence of moisture in the sample and stretching of the intermolecular hydrogen bonds of the OH hydroxyl groups (as a result of membrane relaxation when the mechanical load was removed). The analysis and interpretation of the obtained data compared with the known literature on IR spectroscopy of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane indicated the presence of stretching vibrations of C=O carbonyl groups ($\nu=1733\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1734\text{ cm}^{-1}$)) in the membrane samples, C-H bending vibrations of methyl CH₃ and methylene CH₂ groups ($\nu=1366\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1367\text{ cm}^{-1}$), $\nu=1428\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1428\text{ cm}^{-1}$)) 1641 cm^{-1} ($\nu=1637\text{ cm}^{-1}$)), asymmetric stretching vibrations of C-O-C ester groups ($\nu=1224\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1221\text{ cm}^{-1}$)), symmetrical to stretching vibrations of C-O-C groups due to the glycosidic bond between pyranose rings ($\nu=1025\text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1033\text{ cm}^{-1}$)), bending vibrations of the pyranose ring corresponding to vibrations of the skeleton of the molecule ($\nu=897\text{ cm}^{-1}$ - β -configuration of glycosidic bonds during the anomeric binding of pyranose rings), stretching vibrations of C-H bonds in methylene CH₂ and methyl CH₃ groups of cellulose acetate ($\nu=3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$). It was found that for an air-dry (used) sample of the AMN-P membrane, the appearance of a “shoulder” in the range of wave numbers $\nu=2860\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ and a decrease in the intensity of the absorption band by $\approx 10\text{--}20\%$ at the peak value of the wave number $\nu=2936$, probably indicates a redistribution of the bonds of the CH₂ functional groups in the cellulose acetate macromolecule as a result of membrane relaxation (when the mechanical load was removed) and the presence of stretching of intermolecular bonds between functional groups bound to CH₂, CH₃, including in the presence of adsorbed water.

Keywords: analysis, nanofiltration membrane, mechanical load, wave number, absorption band, intensity, functional group, hydrogen bond.

Acknowledgments: The study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. 075-15-2021-709 (unique project identifier RF---2296.61321X0037). The study was carried out using the scientific equipment of the Centre for Collective Use “Production and application of polyfunctional nanomaterials”, membrane samples were provided by the Scientific and Educational Centre “Wasteless and Low-Waste Technologies” of the Tambov State Technical University”.

For citation: Kovalev S.V., Lua P., Kovaleva O.A., Fedotov N.A. The investigation of the structure of the active layer of a nanofiltration membrane AMN-P by Fourier IR spectroscopy. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(1): 28-40. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10991>

Введение

Рассмотрение современных литературных данных по исследованию структурных характеристик (кристалличность, аморфность) и определения структуры полимерных мембран различных типов, а

также определения места настоящей работы среди многих, представлено в аналитической части настоящей работы.

В работе [1] рассмотрен высокоэффективный спектроскопический способ оценки пористости наполненных полимерных пленок, а также определения и распределения размера рассеивающих

частиц самого наполнителя и его ориентации в структуре полимерной пленки. Авторами отмечается, что полученные подобным образом спектральные данные удовлетворительно согласуются с исследованиями электронной и оптической микроскопии.

Авторами работы [2] представлены результаты по УФ- и ИК-спектроскопических исследованиях, спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при изучении свойств трековых мембран на основе материалов ПЭТФ и ПП с различным диаметром пор (треков мембран) и оценке их поверхностной плотности. Авторами были построены экспериментальные кривые по распределению числа треков от среднего их размера. Аналогичные экспериментальные кривые распределения получены при помощи метода ИК-спектроскопии, которые хорошо согласуются с оценкой методом СЭМ. Авторами отмечается, что при увеличении степени пористости (диаметра пор треков и распределения их поверхностной плотности) фоновое упругое рассеяние, выявленное на КР спектрах, возрастает по линейному закону. Эффекты, наблюдаемые в спектроскопии комбинационного рассеяния при исследовании полимерных мембран, предлагается использовать для определения поверхностной плотности треков в этих материалах [3].

В работе [4] представлены результаты исследования набухшей в воде полимерной ионообменной мембраны НафионТМ методом ИК-Фурье спектроскопии. Авторами отмечается динамика набухания подобной мембраны при зависимости содержания в растворителе (воде) дейтерия. Отмечается, что различное содержание в воде дейтерия при набухании мембраны Нафион влияет на эффект конфинмента, связанного с различием коэффициентов пропускания ИК излучения для воды, которая заключена внутри области с параметрами около 100 μm , а также воды

внутри нанометровых пор полимерной ионообменной мембраны.

Авторами работы [5] представлены результаты исследования набухшей в воде поверхности полимерной мембраны Нафион при облучении ее в ближнем УФ диапазоне при геометрии скользящего падающего излучения. Авторами отмечается, что подобные условия облучения поверхности мембраны вызывают фотолюминесценцию с поверхности Нафион в оцененном спектральном диапазоне. Отмечается, что люминесценция связана с наличием сульфогрупп, имеющих на концах перфторированных эфирных групп, которые образуют полифторэтиленовую основу исследуемой полимерной мембраны. Авторами делается вывод о том, что возникновение фотолюминесценции является важным фактором для оценки набухания исследуемого полимера в воде.

В работе [6] обнаружены реологические эффекты, которые проявляются при оценке набухания протонообменной мембраны Нафион при использовании кювет различной толщины. Это объясняется тем, что около поверхности исследуемой мембраны возникает так называемая исключительная зона, представляющая собой развернутые в сторону растворителя (воды) полимерные волокна мембраны Нафион. При этом глубина прорастания этих волокон в объем и размер исключенной зоны зависят от содержания дейтерия в растворителе. Сама мембрана переходит при этом из состояния гидрофобной в гидрофильное. Подобный анализ представлен также в работе [7], где отмечается, что временная динамика для перехода полимера мембраны из гидрофобного в гидрофильное состояние сопровождается процессом специфическими особенностями, которые зависят от размера кюветы для экспериментального исследования, предварительной обработки растворителя воды и изотопного состава при проведении ИК-спектроскопии.

Таблица 1 Технические характеристики мембраны
Table 1 Membrane specifications

Марка мембраны	АМН-П
Рабочее давление, МПа	1.6
Производительность по фильтрату при температуре 25°C, дм ³ /(м ² ·ч)	60
Селективность:	
по 0.15%, NaCl, не менее	0.60
по 0.2%, MgSO ₄ , не менее	0.980
Максимальная температура, К	318
Стойкость с Cl ⁻ , млн ⁻¹ – не менее	15
Рабочий диапазон pH	3-8
Материал, на основе которого выполнен активный слой	Эфир целлюлозы

Авторами работы [8] показано, что ИК-спектр рассеяния зависит от пористой структуры исследуемых мембран. Отмечается, что чем больше интенсивность рассеяния для диапазона больших длин волн, тем выше асимметрия мембран и шире распределение. Авторы делают вывод о том, что полученные результаты позволяют оценить способ контроля пористой структуры мембран, в том числе исследовать ее анизотропию при сравнении с электронной микроскопией.

В работе [9] показаны результаты эффективности плазменной регенерации полиэфирсульфоновых мембран методом ИК-спектроскопии. При использовании метода ИК-спектроскопии установлен механизм поглощения фенилаланина поверхностью профилированной сульфокатионообменной мембраной со специальной матрицей (стирол-дивинилбензольной) [10]. ИК-спектроскопические исследования показывают, что в основе взаимодействия системы «сорбат – сорбент» лежит механизм ионообменной сорбции протонирования при присоединении водорода (противоиона) к карбоксильной группе аминокислоты и механизм ионного обмена при вытеснении иона водорода в равновесный раствор [10].

Анализ данных [1-10] показал, что в настоящее время недостаточно изучен-

ными с применением метода ИК-спектроскопии являются полимерные образцы наночистотационных мембран.

Поэтому целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование структуры активного слоя наночистотационной мембраны АМН-П методом ИК-Фурье спектроскопии. Для этого экспериментально исследован активный слой наночистотационной мембраны АМН-П и интерпретированы результаты ИК-Фурье спектроскопии в области волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ для воздушно-сухого (исходного) образца, а также экспериментально исследован активный слой наночистотационной мембраны АМН-П и интерпретированы результаты при ИК-Фурье спектроскопии в области волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ для воздушно-сухого образца.

Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований использовались коммерческие полимерные композиционные образцы наночистотационных мембран. Общая информация о коммерческой наночистотационной мембране представлена в [11]. В табл. 1 представлены технические характеристики мембраны серии АМН-П

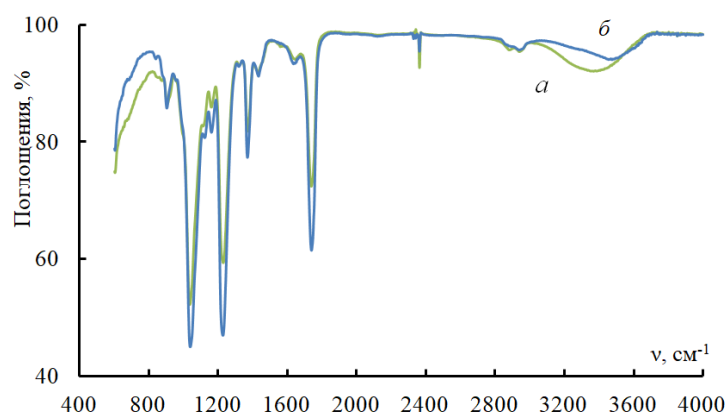


Рис. 1. ИК-спектры поверхности нанофильтрационной мембраны АМН-П в области волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹: а – воздушно-сухой исходный образец; б – воздушно-сухой отработанный образец

Fig. 1. IR spectra of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane in the range of wave numbers from 600 to 4000 cm⁻¹: a – air-dry initial sample; b – air-dry used sample

Наборы образцов мембран предварительно подготавливались следующим образом. Заранее вырезанные из нового полотна мембраны АМН-П (один набор образцов) хранился в закрытом эксикаторе (исходный образец).

Второй набор образцов мембран АМН-П эксплуатировался в установке при электронанофильтрационном разделении раствора хлорида аммония $c=0.5$ кг/м³, времени проведения эксперимента $\tau=600$ с., плотности тока $i=12.82$ А/м² в системе «мембрана-раствор», трансмембранном давлении $p=0.75$ МПа. Затем мембраны вынимались, промывались дистиллированной водой и высушивались при нормальных условиях в течение 30 суток (отработанный образец). При этом стоит отметить, что для дальнейших исследований мембран методом электронной микроскопии и предотвращения их коробления, свертывания, растрескивания при испарении влаги они размещались между двумя листами ватмана.

Регистрация ИК-спектров поверхности образцов нанофильтрационных мембран АМН-П проводилась на ИК-Фурье-спектрометре FT/IR-6700 (Япония). Сканирование образцов осуществлялось в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканов равном 24. При этом время

накопления сигнала составляло – 180 с. Обработка информации по ИК-спектрам образцов полимерных мембран, их графическая визуализация и простановка отметок пиковых значений волновых чисел осуществлялась в программе MS Office Excel 2017.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены ИК-спектры поверхности воздушно-сухих образцов полимерных нанофильтрационных мембран АМН-П. Сравнение ИК-спектров проводилось посредством их наложения в исследуемом диапазоне волновых чисел для исходных и отработанных образцов.

Для удобства анализа ИК-спектров поверхности полимерных образцов исследуемых серий мембран (рис. 1) и интерпретации полученных результатов проводилась процедура разбивки общей графической зависимости на два интервала для мембран АМН-П в диапазоне волновых чисел от 600 до 1800 см⁻¹ (рис. 2) и от 2200 до 4000 см⁻¹ (рис. 3) (область функциональных групп) в разных масштабах. При анализе ИК-спектров поверхности полимерных образцов исследуемых серий мембран диапазон волновых чисел от 1800 до 2200 см⁻¹ не рассматривается, так

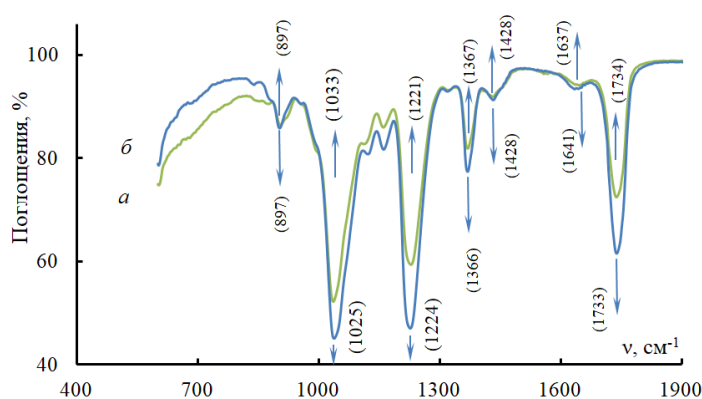


Рис. 2. ИК-спектры поверхности наночелнофилтратционной мембраны АМН-П в области волновых чисел от 600 до 1800 cm^{-1} : *a* – воздушно-сухой исходный образец; *б* – воздушно-сухой отработанный образец

Fig. 2. IR spectra of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane in the range of wave numbers from 600 to 1800 cm^{-1} : *a* – air-dry initial sample; *b* – air-dry used sample

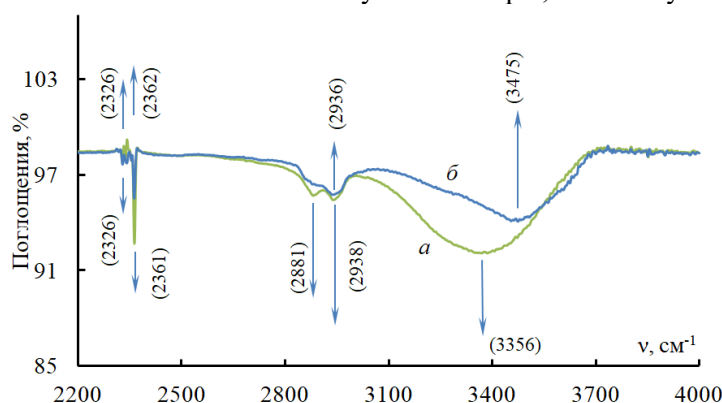


Рис. 3. ИК-спектры поверхности наночелнофилтратционной мембраны АМН-П в области волновых чисел от 2200 до 4000 cm^{-1} : *a* – воздушно-сухой исходный образец; *б* – воздушно-сухой отработанный образец

Fig. 3. IR spectra of the surface of the AMN-P nanofiltration membrane in the range of wave numbers from 2200 to 4000 cm^{-1} : *a* – air-dry initial sample; *b* – air-dry used sample

как он не представляет собой практического интереса из-за отсутствия характерных полос поглощения (рис. 1).

При анализе данных по ИК-спектроскопии поверхности наночелнофилтратционной мембраны АМН-П (рис. 2) для воздушно-сухих исходных и отработанных образцов отмечают три полосы поглощения высокой интенсивности при значениях волновых чисел $\nu=1025$; 1224 ; 1733 cm^{-1} (1033 ; 1221 ; 1734 cm^{-1}), две полосы средней интенсивности при $\nu=897$; 1366 cm^{-1} (897 ; 1367 cm^{-1}) и две полосы слабой интенсивности $\nu=1428$; 1641 cm^{-1} (1428 ; 1627 cm^{-1}) соответственно. По расположению полос поглощения и их ин-

тенсивности при сравнении с литературными данными по ИК-спектроскопии полимерных материалов в работах [12, 13], проведена идентификация полимера в области «отпечатков пальцев» и функциональных групп как ацетат целлюлоза (тип полимера: эфироцеллюлозный полимер) [14].

Полоса поглощения высокой интенсивности при значении волнового числа $\nu=1733 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1734 \text{ cm}^{-1}$) для воздушно-сухих исходного и отработанного образцов мембраны АМН-П соответствует валентным колебаниям карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ [15], пики при $\nu=1366 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1367 \text{ cm}^{-1}$) и $\nu=1428 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu=1428 \text{ cm}^{-1}$)

связаны с деформационными колебаниями С-Н метильной CH_3 и метиленовой группы CH_2 [16-17], а полоса поглощения слабой интенсивности при пиковом значении волнового числа $\nu=1641 \text{ см}^{-1}$ ($\nu=1637 \text{ см}^{-1}$) фиксирует наличие небольших количеств адсорбированной влаги, что соответствует данным работы [18, 19].

Наличие полосы поглощения высокой интенсивности при значении волнового числа $\nu=1224 \text{ см}^{-1}$ ($\nu=1221 \text{ см}^{-1}$) воздушно-сухих исходного и отработанного образцов мембраны АМН-П соответствует асимметричным валентным колебаниям сложноэфирных групп С-О-С (в работе [20] группы -С-О-СОСН₃), а при $\nu=1025 \text{ см}^{-1}$ ($\nu=1033 \text{ см}^{-1}$) симметричным валентным колебаниям групп С-О-С из-за гликозидной связи между пиранозными кольцами [21]. Данная информация подтверждается также в работе [22], где отмечается, что в спектрах эфиров в области $1300\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ появляется одна или несколько интенсивных полос, вызванных колебаниями с участием С-О-С эфирной связи (определенная как «эфирная полоса»). Авторами работы [23] отмечается, что это поглощение идентифицируется по высокой интенсивности, и, как правило, «эфирная полоса» сильнее карбонильной. Эта полоса более широкая и в некоторых случаях расщепляется [22]. Данные эффекты отмечаются в нашем случае (рис. 2) на ИК-спектрах поверхности наночистотной мембраны АМН-П для воздушно-сухого исходного и отработанного образца.

Наличие на ИК-спектрах поверхности воздушно-сухих исходного и отработанного образцов наночистотной мембраны АМН-П (рис. 2) полосы поглощения средней интенсивности при пиковом значении волнового числа $\nu=897 \text{ см}^{-1}$ указывает на деформационное колебание пиранозного кольца, соответствующее колебаниям скелета молекулы. Это подтверждается данными работы [24], в которой указывается, что волновое число $\nu=897 \text{ см}^{-1}$ отвечает за β -конфигурацию

гликозидных связей при аномальном связывании пиранозных колец, подобные объяснения отмечаются в работах [25, 26]

Широкая полоса поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu=3100$ до 3700 см^{-1} на ИК-спектре поверхности воздушно-сухих исходного и отработанного образцов наночистотной мембраны АМН-П (рис. 3) связана с валентными колебаниями гидроксильных групп ОН, которые вовлечены в водородные связи. В работах [28-32] отмечается, что низкочастотная область полосы поглощения ν_{OH} характеризует гидроксилы, включенные в более сильные водородные связи (внутримолекулярные), а высокочастотная – в более слабые (межмолекулярные).

Отдельно отмечается, что уширение полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu = 3100$ до 3720 см^{-1} на ИК-спектре поверхности наночистотной мембраны АМН-П (рис. 3б) для воздушно-сухого отработанного образца и смещение пика полосы поглощения при снижении интенсивности на 50% в область большего волнового числа $\nu=3475 \text{ см}^{-1}$ (по сравнению с исходным образцом $\nu=3356 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3б) может свидетельствовать о наличии влаги в образце и наличия растяжения межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп ОН (в результате релаксации мембраны). При этом в работе [26] отмечается, что приложение растягивающей нагрузки к целлюлозному образцу приводит к увеличению частоты колебаний части ОН-групп целлюлозы. Меньшая интенсивность полосы поглощения для отработанного образца мембраны АМН-П при волновом числе $\nu=3475 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходным образцом при $\nu=3356 \text{ см}^{-1}$ при смещении пика на $\Delta\nu=119 \text{ см}^{-1}$ в сторону увеличения волнового числа свидетельствует о том, что сушка ацетатцеллюлозного материала проводилась в щадящих условиях без резкого обрыва слабых водородных связей, образованных при взаимодействии гидроксильных ионов ацетата целлюлозы и воды.

При этом в работе [33] отмечается, что при сушке поглощаемая вода может разрывать существующие в целлюлозе водородные связи и связываться с гидроксильными группами целлюлозы (при этом вода) может оказываться ориентированно закрепленной между молекулами целлюлозы).

Валентные колебания С–Н-связей в метиленовых CH_2 и метильных CH_3 -группах ацетата целлюлозы воздушно-сухого (исходного) образца мембраны АМН-П проявляются в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ [34] с пиковыми значениями полос поглощения при волновых числах $\nu=2938$ и 2881 см^{-1} по данным Лянга и Марчессолта [35] они относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей метиленовых групп. Для воздушно-сухого отработанного образца мембраны АМН-П появление «плеча» в области значений волновых чисел $\nu=2860\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ и снижение интенсивности полосы поглощения на $\approx 10\text{--}20\%$ при пиковом значении волнового числа $\nu=2936$, вероятно, свидетельствует о перераспределении связей функциональных групп CH_2 в макромолекуле ацетат целлюлозы. Подобное явление наблюдается в результате релаксации мембраны (при снятии механической нагрузки) и наличия растяжения межмолекулярных связей между функциональными группами, соединенными с CH_2 , CH_3 , в том числе и при наличии адсорбированной воды.

Следует отметить, что при анализе данных по ИК-спектроскопии поверхности наночастиц мембраны АМН-П (рис. 3а) для воздушно-сухого исходного образца отмечаются полосы поглощения в диапазоне значений волновых чисел $2326\text{--}2361\text{ см}^{-1}$, что связано с поглощением атмосферного CO_2 при подготовке образца [36, 37]. Аналогичные полосы поглощения слабой интенсивности фиксируются и для воздушно-сухого отработанного образца этой мембраны (рис. 3б). Они установлены для диапазона значений волновых чисел ν

($2326\text{--}2362\text{ см}^{-1}$) при незначительном смещении пикового значения волнового числа в сторону увеличения на 1 см^{-1} и снижении интенсивности полосы поглощения на 50% (при $\nu=2362\text{ см}^{-1}$) (по сравнению с исходным образцом), что свидетельствует о меньшем содержании примеси CO_2 и наличии адсорбированной воды из-за проведения сушки отработанного образца при нормальных условиях) [36].

Заключение

Анализ полученных данных по ИК-спектроскопии поверхности мембраны показывает, что расположение полос поглощения и их интенсивность в области «отпечатков пальцев», «функциональных групп» характеризует исследуемый материал как - ацетат целлюлоза (полимерный материал на основе эфира целлюлозы).

Установлено, что в результате релаксации мембраны наблюдается уширение полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu=3100$ до 3720 см^{-1} на ИК-спектре поверхности наночастиц мембраны АМН-П для воздушно-сухого отработанного образца и смещение пика полосы поглощения при снижении интенсивности на 50% в область большего волнового числа $\nu=3475\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходным образцом ($\nu=3356\text{ см}^{-1}$) при наличии влаги в образце и наличии растяжения межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп ОН. Появление «плеча» в области значений волновых чисел $\nu=2860\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ и снижение интенсивности полосы поглощения на 10-20% при пиковом значении волнового числа $\nu=2936\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о перераспределении связей функциональных групп CH_2 в макромолекуле ацетат целлюлозы в результате релаксации мембраны и наличия растяжения межмолекулярных связей между функциональными группами соединенными с CH_2 , CH_3 , в том числе при наличии адсорбированной воды.



Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е. Методы ИК спектроскопии в анализе строения рассеивающих полимерных материалов // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2017. Т. 84, № 5. С. 780-785.

2. Королева О.Е., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Использование метода спектроскопии комбинационного рассеяния для изучения морфологии полимерных трековых мембран // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2018. № 3. С. 119-131.

3. Маркова А.И., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Ruehl E., Пахомов П.М. Использование спектроскопических методов для изучения морфологии полимерных трековых мембран // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2022. Т. 89, № 3. С. 348-353.

4. Бункин Н.Ф., Балашов А.А., Шкирин А.В., Горелик В.С., Применко А.Э., Молчанов И.И., Vu M.T., Боликов Н.Г., Береза И.С., Асташев М.Е., Гудков С.В., Козлов В.А. Исследование эффектов дейтерозамещения в полимерной мембране с помощью ИК фурье-спектрометрии // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125, № 3. С. 324-329.

5. Бункин Н.Ф., Голяк И.С., Голяк И.С., Козлов В.А., Применко А.Э., Фуфурин И.Л. Лазерная фотолюминесцентная спектроскопия приповерхностной микроструктуры полимерной мембраны «Нафцион» в дейтерированной воде // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки*. 2019. № 1(82). С. 48-65.

6. Бункин Н.Ф., Башкин С.В., Жураев Й.Т., Сафроненков Р.С., Козлов В.А. Реологические эффекты при набухании полимерных мембран в воде // *Вестник*

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2020. № 6(93). С. 36-47.

7. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Кирьянова М.С., Сафроненков Р.С. Исследование эффектов нестационарности при набухании полимерных мембран с помощью фурье ИК спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129, № 4. С. 472-482.

8. Астахов Е.Ю., Калачева А.А., Клишпонт Э.Р., Колганов И.М., Царин П.Г. Исследование пористой структуры асимметричных мембран методом ИК-спектроскопии // *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2, № 4. С. 293.

9. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В. Исследование регенерированных в ННТП полиэфирсульфоновых мембран методом ИК-спектроскопии // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 21. С. 168-170.

10. Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Смагин М.А. ИК-спектроскопическое исследование механизма сорбции фенилаланина из водных растворов профилированной сульфокатионообменной мембраной со стирол-дивинилбензолной матрицей // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93, № 3. С. 428-437.

11. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. Режим доступа: <http://www.vladipor.ru/> (дата обращения: 09.08.2022).

12. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Получение и исследование ацетата целлюлозы из хлопкового линта // *Universum: технические науки*. 2019. № 10-2(67). С. 17-21.

13. Kelley S.S., Puleo A.C., Paul D.R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose



- acetate // *Journal of Membrane Science*. 1989. Vol. 47. P. 301-332.
14. Бон А.И., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И. О некоторых процессах создания асимметричных и композитных обратно-осмотических мембран // *ВМС. Серия Б*. 1993. № 7. С. 922-932.
15. Abdellah Ali, S.F., William L.A., Fadl E.A. Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications // *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 9525-9543.
16. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoev A.S. Cellulose acetate fibres surface modified with AlOOH/Cu particles: synthesis, characterization and antimicrobial activity // *Cellulose*. 2018 Vol. 25. P. 4487-4497.
17. Tannous J., Salem Th., Omikrine Metalssi O., Marceau S., Fen-Chong T. Study of the effects of incorporating depoluted cellulose acetate in mortars, with and without superplasticizer, in view of recycling cigarette butt waste // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 346. P. 1-15.
18. Chen LL., Lou LQ., Liu CY. et al. Color tunable luminescent cellulose acetate nanofibers functionalized by CuI-based complexes // *Cellulose*. 2021. Vol. 28. P. 1421-1430.
19. Shuo Hu. Zongyi Q., Cheng M., Chen Yu., Liu J., Zhang Yo. Improved properties and drug delivery behaviors of electrospun cellulose acetate nanofibrous membranes by introducing carboxylated cellulose nanocrystals // *Cellulose*. 2018. Vol. 25. P. 1883-1898.
20. Жбанков Р.Г., Иванова Н.В., Роговин З.А. Исследование ИК-спектров эфиров целлюлозы и хлоралкановых кислот // *Высокомолекулярные соединения*. 1962. № 6. С. 901-906.
21. Mphateng T.N., Marossa A.B., Wesley-Smith J. et al. Cellulose acetate/organoclay nanocomposites as controlled release matrices for pest control applications // *Cellulose*. 2022. Vol. 29. P. 3915-3933.
22. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М. 1979. 240 с.
23. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектропии в органической химии. М Изд-во Моск. ун-та. 1971. 264 с.
24. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Школьне Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. Химия, 1976. 471 с.
25. Мухаметшин Т.И., Петров А.В., Косточко А.В., Аверьянова Н.В., Гибадуллин М.Р., Кузнецова Н.В. Гидролитическая деструкция и омыление гетерогенного триацетата целлюлозы азотной кислотой // *Вестник Технологического университета*. 2019. Т. 22, № 12. С. 40-44.
26. Чухчин Д.Г., Майер Л.В., Казаков Я.В., Ладесов А.В. Применение ИК-спектроскопии для изучения напряженного состояния целлюлозных материалов // «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», сборник трудов IV Международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова, 14-16 сентября 2017 г., Архангельск. 2017. С. 86-91.
27. Романова А.Н., Чухчин Д.Г., Казаков Я.В. Изучение анизотропии целлюлозо-зосодержащих материалов методом НПВО ИК-спектроскопии // «Физикохимия растительных полимеров», сборник трудов VIII международной конференции, 01-05 июля 2019 г., Архангельск, 2019. С. 118-122.
28. Huda E., Rahmi, Khairan. Preparation and characterization of cellulose acetate from cotton // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. P. 1-7.
29. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // *Химия растительного сырья*. 2011. № 1. С. 21-24.
30. Носенко Т.Н., Ситникова В.Е., Стрельникова И.Е., Фокина М.И. Практикум по колебательной спектроскопии: учебное пособие. Санкт-Петербург, Университет ИТМО. 2021, 173 с.

31. Sudiarti, T., Wahyuningrum, D., Bundjali, B., Arcana, I M. Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. P. 1-8.
32. Brown D.W., Floyd A.J., Sainsbury M. *Organic spectroscopy*. Wiley. 1988, 258 p.
33. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М. Лесная промышленность, 1978. 368 с.
34. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений // *Вестник Казанского технологического университета*. 2009. № 6. С. 148-152.
35. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул. 2002, 160 с.
36. Камалова Н.С., Саушкин В.В., Евсикова Н.Ю. Анализ ИК спектрограмм древесины методом моделирования формы полос поглощения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, № 1. С. 86-91.
37. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М. МГУ. 2012, 22 с.
38. Pakhomov P.M. Using spectroscopic methods to study the morphology of polymer track membranes. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2022; 89(3): 348-353. <https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-348-353>
39. Bunkin N.F., Balashov A.A., Shkirin A.V., Gorelik V.S., Primenko A.E., Molchanov I.I., Vu M.T., Bolikov N.G., Bereza I.S., Astashev M.E., Goodkov S.V., Kozlov V.A. Study of deuterochase effects in a polymeric membrane by means of IR fourier spectrometry. *Optics and spectroscopy*. 2018; 125(3): 324-329.
40. Bunkin N.F., Golyak I.S., Golyak I.L., Kozlov V.A., Primenko A.E., Fufurin I.L. Laser photoluminescence spectroscopy of the near-surface microstructure of the Nafion polymeric membrane in deuterated water. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences*. 2019; 1(82): 48-65. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-1-48-65>
41. Bunkin N.F., Bashkin S.V., Zhurav Y.T., Safronov R.S., Kozlov V.A. Rheological effects during the swelling of polymeric membranes in water. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Natural Science Series*. 2020; 6(93): 36-47. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-6-36-47>
42. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Kiryanova M.S., Safronov R.S. Investigation of non-stationarity effects during swelling of polymeric membranes by FTIR spectroscopy. *Optics and Spectroscopy*. 2021; 129(4): 472-482. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.04.50777.241-20>
43. Astakhov E.Y., Kalacheva A.A., Klinshpont E.R., Kolganov I.M., Tsarin P.G. Investigation of the porous structure of asymmetric membranes by infrared spectroscopy. *Membranes and Membrane Technologies*. 2012; 2(4); 293.
44. Abdullin I.Sh., Ibragimov R.G., Zaitseva O.V., Vishnevsky V.V., Osipov



- N.V. The study of polyethersulfone membranes regenerated in NNTP by infrared spectroscopy. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2013; 21: 168-170.
10. Vasilyeva V.I., Goleva E.A., Selmenov V.F., Karpov S.I., Smagin M.A. IR-spectroscopic study of the mechanism of sorption of phenylalanine from aqueous solutions profiled sulfocathion-exchange membrane with styrene-divinylbenzene matrix. *Journal of Physical Chemistry*. 2019; 93(3): 428-437. <https://doi.org/10.1134/S0044453719030221>
11. Vladipor: website of CJSC STC Vladipor. Access mode: <http://www.vladipor.ru/> (date of access: 09.08.2022).
12. Mamajonov G.O., Safarov T.T., Mirzakulov H.C., Beknazarov H. S. Preparation and study of cellulose acetate from cotton lint. *Universum: Technical Sciences*. 2019; 10-2(67): 17-21.
13. Kelley S.S., Puleo A.C., Paul D.R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*. 1989; 47: 301-332.
14. Bohn A.I., Dzyubenko V.G., Shishova I.I. On some processes of creating asymmetric and composite reverse osmotic membranes. *VMS. Series B*. 1993; 7: 922-932.
15. Abdallah Ali S.F., William L.A., Fadl E.A. Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications. *Cellulose*. 2020; 27: 9525-9543. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03434-w>
16. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoiev A.S. et al. Cellulose acetate fibres surface modified with AlOOH/Cu particles: synthesis, characterization and antimicrobial activity. *Cellulose*. 2018; 25: 4487-4497 <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1895-z>
17. Tannous J., Salem Th., Omikrine Metalssi O., Marceau S., Fen-Chong T. Study of the effects of incorporating depoluted cellulose acetate in mortars, with and without superplasticizer, in view of recycling cigarette butt waste. *Construction and Building Materials*. 2022; 346: 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128492>
18. Chen LL., Lou LQ., Liu CY. et al. Color tunable luminescent cellulose acetate nanofibers functionalized by CuI-based complexes. *Cellulose*. 2021; 28: 1421-1430. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03586-9>
19. Shuo Hu. Zongyi Q., Cheng M., Chen Yu., Liu J., Zhang Yo. Improved properties and drug delivery behaviors of electrospun cellulose acetate nanofibrous membranes by introducing carboxylated cellulose nanocrystals. *Cellulose*. 2018; 25 :1883-1898. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1662-1>
20. Zhibankov R.G., Ivanova N.V., Rogovin Z.A. Investigation of IR spectra of cellulose ethers and chloralkane acids. *High Molecular Compounds*. 1962; 6: 901-906.
21. Mphateng T.N., Mapossa A.B., Wesley-Smith J. et al. Cellulose acetate/organoclay nanocomposites as controlled release matrices for pest control applications. *Cellulose*. 2022; 29: 3915-3933. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04533-6>
22. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV-, IR-, NMR-, and mass spectroscopy in organic chemistry. M. 1979, 240 p.
23. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of IR-, UV-, and NMR-spectroscopy in organic chemistry. M. 1971, 264 p.
24. Dehant I., Danz R., Kimmer W., Schkolne R. Infrared spectroscopy of polymers. M., Chemistry, 1976. 471 c.
25. Mukhametshin T.I., Petrov A.V., Kostochko A.V., Averyanova N.V., Gibadullin MR, Kuznetsova N.V. Hydrolytic destruction and saponification of heterogeneous cellulose triacetate by nitric acid. *Bulletin of technological university*. 2019; 22(12): 40-44.
26. Chukhchin D.G., Mayer L.V., Kazakov Y.V., Ladesov A.V. Application of infrared spectroscopy to study the stress state of cellulosic materials. "Problems of Mechanics of Cellulosic and Paper Materials,"



Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference in Memory of Professor V. I. Komarov, September 14-16, 2017, Arkhangelsk, 2017. P. 86-91.

27. Romanova A.N., Chukhchin D.G., Kazakov Y.V. Study of anisotropy of cellulose-containing materials by NPVO IR spectroscopy. "Physicochemistry of Plant Polymers", Proceedings of the VIII International Conference, July 01-05, 2019, Arkhangelsk, 2019, P. 118-122.

28. Huda E., Rahmi, Khairan. Preparation and characterization of cellulose acetate from cotton. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019: 1-7. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/364/1/012021>

29. Koteneva I.V., Sidorov V.I., Kotlyarova I.A. Analysis of modified cellulose by infrared spectroscopy. *Chemistry of plant raw materials*. 2011; 1: 21-24.

30. Nosenko T.N., Sitnikova V.E., Strelnikova I.E., Fokina M.I. Workshop on vibrational spectroscopy: tutorial. St. Petersburg, ITMO University, 2021, 173 p.

31. Sudiarti, T., Wahyuningrum, D., Bundjali, B., Arcana, I M. Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. P. 1-8.

32. Brown D.W., Floyd A.J., Sainsbury M. *Organic spectroscopy*. Wiley, 1988, 258 p.

33. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., Shchegolev V.P. *Chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities*. M. Forest Industry, 1978, 368 p.

34. Shipina O.T., Garaeva M.R., Alexandrov A.A. IR-spectroscopic studies of cellulose from herbaceous plants. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2009; 6: 148-152.

35. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Olkhov Y.A., Khudenko S.V. *Methods of research of wood and its derivatives: a training manual*. Barnaul, 2002, 160 p.

36. Kamalova N.S., Saushkin V.V., Evsikova N.Yu. Analysis of infrared spectrograms of wood by modeling the shape of absorption bands. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*. 2021; 21(1): 86-91. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3223>

37. Tarasevich B.N. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. Sample preparation in infrared spectroscopy*. M., Moscow State University, 2012, 22 p.

Информация об авторах / Information about the authors

С.В. Ковалев – профессор кафедры «Математическое моделирование и информационные технологии», Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

П. Луа – преподаватель Политехнического института, Университет Конакри им. Гамаль Абдель Насер, Конакри, Гвинея

О.А. Ковалева – профессор кафедры «Математическое моделирование и информационные технологии», Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

Н.А. Федотов – аспирант кафедры «Математическое моделирование и информационные технологии», Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

S.V. Kovalev – Professor of the Department of Mathematical Modeling and Information Technology, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

P. Lua – Lecturer at the Polytechnic Institute, Gamal Abdel Nasser University of Conakry, Conakry, Guinea

O.A. Kovaleva – Professor of the Department of Mathematical Modeling and Information Technology, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

N.A. Fedotov – postgraduate of the Department of Mathematical Modeling and Information Technologies, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

Статья поступила в редакцию 19.09.2022; одобрена после рецензирования 7.12.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was submitted 19.09.2022; approved after reviewing 7.12.2022; accepted for publication 15.12.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.777

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10992

Серебросодержащий нанокompозит на основе водной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактама

Ольга Валентиновна Слепцова^{1✉}, Петр Олегович Кущев¹,
Владимир Федорович Селеменев¹, Александр Алексеевич Синельников¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, slepts@gmail.com[✉]

Аннотация. Металлсодержащие полимерные нанокompозиты обладают специфическими функциональными свойствами, которые определяются природой полимерного носителя и металла. В настоящей работе изучены условия иммобилизации в водной коллоидной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактама, стабилизированного гидрофобно модифицированным полиакриламидом, биологически активных наночастиц серебра.

Синтез агрегативно устойчивой водной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактама осуществляли посредством осадительной гетерофазной радикальной полимеризации. Методами просвечивающей электронной микроскопии и динамического рассеяния света подтверждены сферическая форма и наноразмер синтезированных частиц. С помощью ИК-спектроскопии охарактеризовано взаимодействие гидрофобно модифицированного полиакриламида и сетчатого поли-N-винилкапролактама, стабилизированного данным полимерным ПАВ. Обнаружено появление амидных группировок и карбоксильных групп, предположено образование надмолекулярных структур.

Синтез серебросодержащего нанокompозита на основе полимерной дисперсии осуществляли путем химического восстановления адсорбированных на частицах полимера ионов серебра с использованием различных восстановителей. Обнаружено, что введение ионов серебра в полимерную дисперсию не вызывает ее коагуляцию. Наряду с ионно-электростатическим фактором устойчивости, обеспечиваемым частично гидролизованными до карбоксильных групп аминогруппами в поверхностно-активном полиакриламиде, действуют факторы, имеющие неэлектрическую природу.

С привлечением УФ-спектроскопии выявлено взаимодействие ионов серебра с полимерным носителем. Методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что связывание ионов серебра с полимерной матрицей приводит к уменьшению размера полимерных частиц при сохранении их формы, а также увеличению доли частиц нанометрового размера. Проведенные исследования позволили утверждать, что ионы серебра удерживаются на поверхности полимерных частиц за счет ионообменной и специфической адсорбции, а следующий этап – восстановление ионов Ag^+ до металлического состояния Ag^0 протекает именно в полимерной матрице.

В качестве химических восстановителей ионов серебра в работе использовали борогидрид натрия, гидразин, глюкозу, тартрат калия, натрия. При использовании сильных восстановителей (борогидрида натрия и гидразина) образование наночастиц серебра подтверждено появлением на оптических спектрах полосы плазмонного поглощения с длиной волны 412-419 нм.

Методом доплеровского микроэлектрофореза были измерены электрокинетические потенциалы полимерной дисперсии и нанокompозитов. Благодаря наличию карбоксильных групп в полимерном ПАВ на поверхности частиц ζ -потенциал имеет небольшое отрицательное значение. Оказалось, что в процессе синтеза положительно заряженные ионы серебра при высокой их концентрации могут адсорбироваться на поверхности полимерных частиц в сверхэквивалентном количестве, вызывая перезарядку дисперсии. При этом ионы серебра не восстанавливаются полностью такими слабыми восстановителями, как глюкоза и тартрат калия, натрия.

Ключевые слова: серебросодержащий нанокompозит, поли-N-винилкапролактама, наночастицы серебра, химические восстановители



Благодарности: результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Для цитирования: Слепцова О.В., Кушчев П.О., Семенов В.Ф., Синельников А.А. Серебросодержащий нанокompозит на основе водной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактама // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 41-55. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10992>

Original article

Silver-containing Nanocomposite based on aqueous dispersion of reticulated poly-N-vinylcaprolactam

Olga V. Sleptsova¹✉, Petr O. Kushchev¹,
Vladimir F. Selemenev¹, Alexander A. Sinelnikov¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, slepts@gmail.com✉

Abstract. Metal-containing polymer nanocomposites have specific functional properties, determined by the nature of the polymer carrier and metal. In this study we investigated the conditions of the immobilization of a reticulated poly-N-vinylcaprolactam stabilized by a hydrophobically modified polyacrylamide of biologically active silver nanoparticles in an aqueous colloidal dispersion.

Synthesis of an aggregative stable aqueous dispersion of a reticulated poly-N-vinyl caprolactam was carried out by precipitation heterophase radical polymerization. The spherical shape and nanosize of the synthesized particles were confirmed by transmission electron microscopy and dynamic light scattering. The interaction of hydrophobically modified polyacrylamide and reticulated poly-N-vinylcaprolactam stabilized by this polymeric surfactant was characterized by IR spectroscopy. The appearance of amide groups and carboxyl groups was found, and the formation of supramolecular structures was suggested.

The synthesis of a silver-containing nanocomposite based on a polymer dispersion was carried out by chemical reduction of silver ions adsorbed on polymer particles using various reducing agents. It was found that the introduction of silver ions into the polymer dispersion does not cause its coagulation. Factors of a non-electrical nature act along with the ionic-electrostatic stability factor provided by amino groups partially hydrolyzed to carboxyl groups in surface-active polyacrylamide.

The interaction of silver ions with a polymer carrier was revealed using the UV spectroscopy. Using dynamic light scattering and transmission electron microscopy, it was found that the binding of silver ions to a polymer matrix leads to a decrease in the size of polymer particles while their shape was maintained, as well as an increase in the fraction of nanometer-sized particles. The conducted studies allowed to conclude that silver ions are retained on the surface of polymer particles due to ion-exchange and specific adsorption, and the next stage is the reduction of Ag^+ ions into the metallic Ag^0 takes place in the polymer matrix.

Sodium borohydride, hydrazine, glucose, potassium tartrate, and sodium were used as chemical reducing agents for silver ions. With the use of strong reducing agents (sodium borohydride and hydrazine), the formation of silver nanoparticles was confirmed by the appearance of a plasmon absorption band with a wavelength of 412-419 nm in the optical spectra.

Doppler microelectrophoresis was used to measure the electrokinetic potentials of the polymer dispersion and nanocomposites. Due to the presence of carboxyl groups in the polymeric surfactant on the surface of the particles, the ζ potential had a small negative value. It turned out that during the synthesis, at a high concentration positively charged silver ions can be adsorbed on the surface of polymer particles in a superequivalent amount, causing dispersion recharging. At the same time, silver ions were not completely reduced by such weak reducing agents as glucose and potassium and sodium tartrate.

Keywords: silver-containing nanocomposite, poly-N-vinylcaprolactam, silver nanoparticles, chemical reducing agents.

Acknowledgments: The research results were partially obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

For citation: Sleptsova O.V., Kushchev P.O., Selemenev V.F., Sinelnikov A.A. Silver-containing Nanocomposite based on aqueous dispersion of reticulated poly-N-vinylcaprolactam. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 41-55. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10992>

Введение

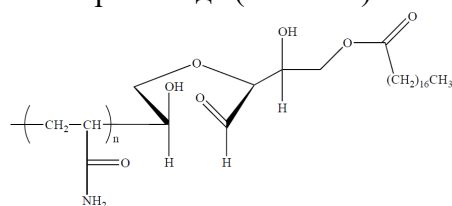
Металлсодержащие полимерные материалы вызывают большой интерес в различных областях науки. Особенно привлекательны полимерные композиты, содержащие наноразмерный металл, так как для металла в таком состоянии характерны уникальные свойства (каталитические, электрические, биологические, оптические). Переход к наноразмерам приводит к появлению качественных изменений в физико-химических и медико-биологических свойствах, связанных со значительной величиной их поверхности и другими размерными эффектами [1-7].

Стабилизировать металлические частицы в наноразмерном состоянии сложно, поэтому использование для этих целей растворов полимеров в качестве стабилизаторов является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлсодержащих систем [8-12]. Полимерный носитель определяет не только уникальные физико-химические свойства металлсодержащего нанокompозита, но и его практическое применение. Одним из таких полимеров, использование которого в качестве стабилизирующей матрицы для наноразмерного серебра представляется весьма актуальным, является биосовместимый стимулчувствительный поли-N-винилкапролактam – карбоцепной полимер с амидной группой в боковом заместителе. Сочетание бактерицидной, антивирусной и антигрибковой активности наносеребра и биосовместимости поли-N-винилкапролактamа предопределяет перспективное использование нанокompозита в медико-биологических целях.

Цель настоящей работы заключалась в изучении условий синтеза серебросодержащего нанокompозита на основе водной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактamа.

Экспериментальная часть

Синтез сетчатого поли-N-винилкапролактamа (ПВК) проводили методом осадительной гетерофазной радикальной полимеризации N-винилкапролактamа (ВК) в водной среде по методике, изложенной в [13-15]. N-винилкапролактam растворяли в толуоле вместе со сшивающим агентом N,N'-метилден-бис-акриламидом (МБАА) и затем диспергировали в водной среде в присутствии поверхностно-активного гидрофобно модифицированного полиакриламидом (ГМПАА):



Реакционную смесь нагревали при интенсивном перемешивании до 70°C и вводили инициатор – водорастворимый персульфат калия K₂S₂O₈. Полимеризацию проводили в течение 5 часов.

Полученную водную дисперсию ПВК (микродель) очищали от побочных продуктов полимеризации диализом, применяя полуволоконный диализатор серии Rhexeed-LX.

Дисперсию сетчатого ПВК использовали в качестве матрицы для синтеза серебросодержащего нанокompозита. Основные стадии синтеза серебросодержащего нанокompозита включали насыщение полимерной дисперсии ионами серебра (AgNO₃) и восстановление ионов серебра до металлического состояния химическим восстановителем [16-17]. В качестве восстановителей использовали глюкозу (C₆H₁₂O₆), тартрат К, Na (KNaC₄H₄O₆·4H₂O); борогидрид Na (NaBH₄), гидразин (N₂H₄·H₂O). Полимерная матрица является стабилизатором наночастиц серебра, препятствует их агрегации и коагуляции.

Размеры полимерных и полимер-металлических наночастиц определяли на модульном спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor-

Complex с He-Ne лазером (длина волны $\lambda=632.799988$ нм, угол 90°).

ИК-спектры получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70, нанося исследуемые растворы на пластинки из CaF_2 . УФ-спектры регистрировали на спектрометре UNICO-2800 в кварцевых кюветах. Измерения ζ -потенциала частиц полимера проводили на анализаторе размера частиц Zetasizer Nano ZSP методом электрофоретического рассеяния света.

Обсуждение результатов

Свойства частиц сетчатого ПВК, стабилизированных ГМПАА. Методом динамического рассеяния света (ДРС) было определено, что диализованная водная дисперсия ПВК представлена частицами нанометрового и микрометрового размера примерно в соотношении 1:1, то есть является полидисперсной (рис. 1). Гидродинамический радиус R_h нанодисперсной фракции составляет порядка 100-150 нм и остается постоянным длительное время.

Изображение полимерных частиц, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в вакууме, подтверждают некоторую полидисперсность системы, а также сферическую

форму и наноразмер синтезированных частиц (рис. 2).

Согласно ПЭМ, диаметр полимерных частиц составляет порядка 100 нм, что меньше удвоенного гидродинамического радиуса частиц R_h , определенного методом ДРС. Расхождение связано с тем, что в водной среде ГМПАА, находящийся на поверхности частиц, имеет менее компактную конформацию, чем в вакууме. Немаловажен также тот факт, что гидродинамический радиус частиц, определяемый методом ДРС, учитывает толщину гидратных оболочек, которые могут быть значительны вследствие некоторой гидрофильности ГМПАА.

Благодаря наличию полимерного поверхностно-активного гидрофобно модифицированного полиакриламида (ГМПАА) на полимерных частицах дисперсия обладала агрегативной устойчивостью в течение длительного времени.

Для оценки характера взаимодействия ГМПАА с ПВК обратились к ИК-спектроскопии. На рис. 3 представлен ИК-спектр ГМПАА, в котором четко проявляются полосы поглощения 1659 ; 920 ; 710 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии $\text{C}=\text{O}$ в амидах (Амид I); ΔCONH в амидах (Амид VI); Амид V (γ -модификация), соответственно. Наряду с этим, в спектре

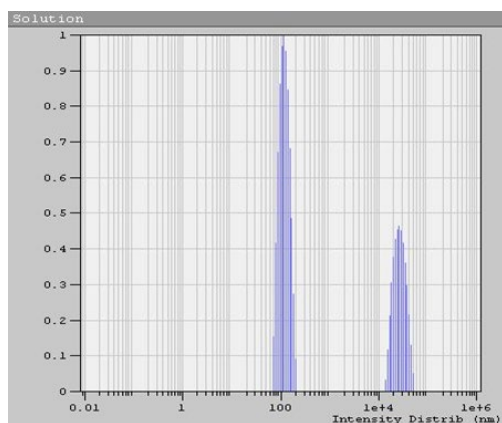


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц полимерной дисперсии на основе ПВК по размерам

Fig. 1. Distribution histogram of polymer dispersion particles based on PVC by size

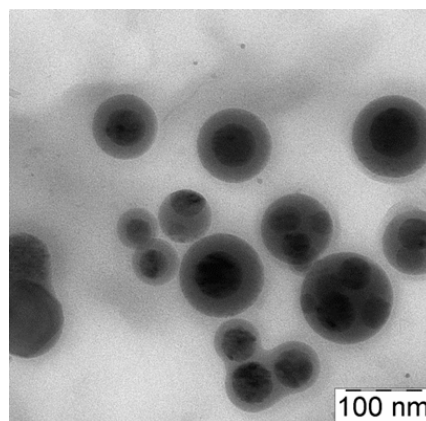


Рис. 2. ПЭМ-изображение полимерных частиц ПВК, стабилизированных ГМПАА

Fig. 2. TEM image of PVC polymer particles stabilized with HMPAA

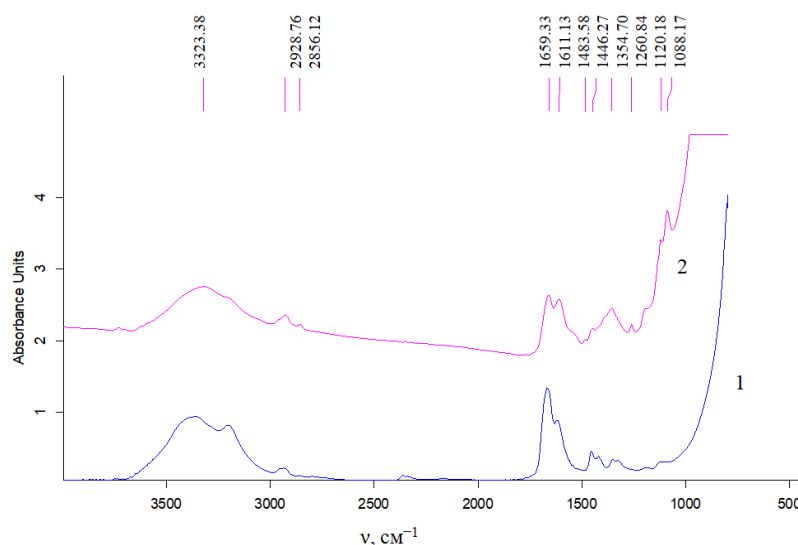


Рис. 3. ИК-спектры поглощения водного раствора ГМПАА (1) и водной дисперсии сетчатого ПВК, стабилизированного ГМПАА (2)

Fig. 3. IR-absorption spectra of an aqueous HMPAA solution (1) and water dispersion of reticulated PVC, stabilized with HMPAA (2)

ГМПАА в виде слабого порога наблюдаются полосы при 1190 см^{-1} (Амид III).

В спектре ГМПАА также проявляются максимумы 1611 см^{-1} и 1484 см^{-1} , принадлежащие колебаниям NH_3^+ в аминокислотных полосах I и II соответственно. Присутствие аминокислотных группировок подтверждается наличием в спектре полос поглощения 1659 см^{-1} (совмещенная с $\text{C}=\text{O}$) в амидах; 1355 см^{-1} (совмещенная с вращательными колебаниями CH_2); 1088 см^{-1} (совмещенная с валентными колебаниями $\text{C}_\alpha\text{-N}$), которые принадлежат $\text{C}=\text{O}$ в COO^- -группах и $\text{C}-\text{O}$ в карбоновых кислотах [18-23]. На рис. 4а и 4б представлены возможные схемы образования NH_3^+ и COO^- -групп в ГМПАА.

Взаимодействие ПВК с ГМПАА сопровождается появлением по сравнению с исходным ГМПАА новых полос поглощения при 3690 см^{-1} (ν колебания несвязанных молекул воды); 3160 см^{-1} (совместные колебания $\nu\text{ NH}$ в аминокислотных группировках и $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{N}$); 1540 см^{-1} (совмещенные колебания $\sigma\text{ NH}$; $\text{C}-\text{N}$ в Амид II с колебаниями кольца), что свидетельствует о наличии (или усилении) новых амидных группировок (рис. 4с).

Данный эффект может быть связан с образованием клатратных структур с участием в них кольцевых группировок поли-N-винилкапролактама. Наряду с этим наблюдается увеличение интенсивности максимумов при 1190 см^{-1} (полоса Амид III и валентные колебания $\nu\text{ C}_\alpha\text{-N}$); 1120 см^{-1} (совмещенные колебания $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ в эфирах и $(\text{C}-\text{C})$ -связей); 1088 см^{-1} (совмещенные колебания $\text{C}-\text{O}$ в карбоновых кислотах и $\text{C}_\alpha\text{-N}$ -связей) (рис. 4с, табл. 1).

Таким образом, можно говорить о том, что взаимодействие ПВК с ГМПАА в процессе синтеза микрогеля ПВК сопровождается появлением амидных группировок и образованием карбоксильных групп.

Нельзя отрицать также возможности взаимодействия между молекулами ГМПАА, приводящего к образованию надмолекулярных структур. Обращает на себя внимание факт смещения полос поглощения 2929 см^{-1} по сравнению с литературными данными 2962 см^{-1} [23], характерных асимметричным колебаниям CH_2 -групп, а также полосы 2872 см^{-1} (симметричные валентные колебания

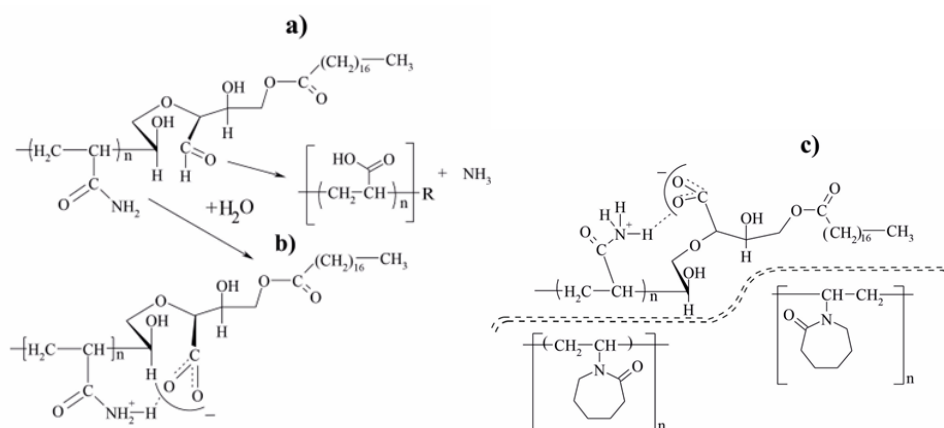


Рис. 4. Возможные варианты образования карбоксильных групп в ГМПАА (а, б) и взаимодействия ГМПАА с ПВХ (с). Штрихами обозначено образование клатрата за счет дисперсионных связей между ГМПАА и ПВХ

Fig. 4. Possible options for the formation of carboxyl groups in HMPAA (a, b) and the interaction of HMPAA with PVC (c). The dashes indicate the formation of a clathrate due to dispersion bonds between HMPAA and PVC

Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектрах ПВХ, ГМПАА и кластере «ПВХ-ГМПАА» [18-23]

Table 1. Absorption bands in the IR spectra of PVC, HMPAA and the "PVC-HMPAA" cluster [18-23]

ν, cm^{-1}	Отнесение полос поглощения		
	ПВХ	ГМПАА	Кластер «ПВХ-ГМПАА»
3690			Свободная H_2O
3323	$\nu >\text{N}-$ кольца в растворе	νNH_2 в аминокисл. $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{N}$ или $\text{H}_2\text{N} \cdots \text{OH}_2$	νNH_2 в аминокисл. $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{N}^+$
3160			$\text{COO}^- \cdots \text{H}_3\text{N}^+$; $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$
2929	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2856	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
1659	$\text{C}=\text{O}$ в кетонах	$\text{C}=\text{O}$ в амидах Амид I; $\text{C}=\text{O}$ в COO^-	$\text{C}=\text{O}$ в амидах Амид I; $\text{C}=\text{O}$ в COO^-
1611		Аминокисл. полоса I - NH_3^+	Аминокисл. полоса I - NH_3^+
1540			Составн. колеб. $\sigma \text{NH} + \text{C}-\text{N}$ Амид II; колеб. кольца
1484		Аминокисл. полоса II - NH_3^+ ; N вициальн.; σCH_2	Аминокисл. полоса II - NH_3^+ ; ν колеб. кольца*
1446	σCH_2	σCH_2	σCH_2
1355		νCOO^- ; γ_{ω} веерн. CH_2	νCOO^- ; γ_{ω} веерн. CH_2
1190		Слабый порог	Амид III и $\nu \text{C}_\alpha-\text{N}$
1120	$\nu (\text{C}-\text{C})$	$\text{H}_2\text{C}-\text{OOR}$ эфиров; $\nu (\text{C}-\text{C})$	$\nu (\text{C}-\text{C})$; $\text{H}_2\text{C}-\text{OOR}$ в эфирах
1088	$\nu (\text{C}_\alpha-\text{N})$	$\nu (\text{C}_\alpha-\text{N})$; $\text{C}-\text{O}$ в карбон. кислотах	$\nu (\text{C}_\alpha-\text{N})$; $\text{C}-\text{O}$ в карбон. кислотах
920		Амид IV (ΔCONH) плоск. скелетн. колеб.	Амид IV (ΔCONH) плоск. скелетн. колеб.
710		Амид V**; $\sigma_{\text{o}}(\text{C}-\text{O})$; γ -модифик.	Амид V**; γ -модифик.; νCH^* кольца; $\sigma_{\text{o}}(\text{C}-\text{O})$

* колебания кольца N-винилкапролактама и CH в кольце; ** полоса Амид V обусловлена деформационными колебаниями NH-группы перпендикулярно к плоскости амидной группы

CH_2 -групп) к 2856 cm^{-1} , что свидетельствует о дисперсионных взаимодействиях между ГМПАА и ПВХ. Последнее

подтверждается смещением полос 1427 и 1335 cm^{-1} к 1446 и 1355 cm^{-1} , относящихся

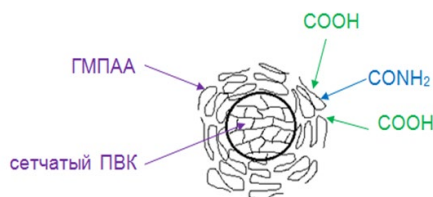
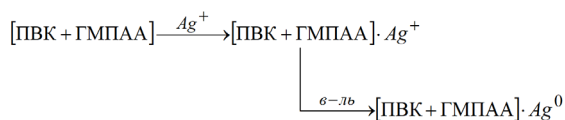


Рис. 5. Схематическое изображение частиц ПВХ, стабилизированных ГМПАА
 Fig. 5. Schematic representation of PVC particles stabilized with HMPAA

к ножничным, верным и крутильным колебаниям СН₂-групп [18-23].

Согласно вышесказанному, частицы сетчатого ПВХ, стабилизированные ГМПАА, в первом приближении можно представить следующим образом (рис. 5). Причиной появления карбоксильных групп является понижение рН дисперсионной среды в результате использования в качестве инициатора радикальной полимеризации персульфата калия, приводящее к гидролизу амидных групп (рис. 4а), и внутримолекулярные превращения в ГМПАА (рис. 4б). Карбоксильные группы на поверхности полимерных частиц способны к ионообменным взаимодействиям.

Синтез серебросодержащего нанокompозита на основе водной дисперсии сетчатого ПВХ. Синтез серебросодержащего нанокompозита проводили путем химического восстановления серебра в дисперсии ПВХ в условиях, благоприятствующих формированию малых металлических частиц. В полимерную дисперсию вводили ионы серебра (первый этап) и через сутки проводили их восстановление до металлического состояния химическими восстановителями различной силы, слабыми – глюкозой (C₆H₁₂O₆), тартратом К, Na (KNaC₄H₄O₆·4H₂O), и сильными – борогидридом Na (NaBH₄) или гидразином (N₂H₄·H₂O) (второй этап).



Указанные восстановители широко применяются в процессе химического

осаждения серебра [24]. Обязательное требование к восстановителю – высокий окислительно-восстановительный потенциал, более отрицательный, чем потенциал восстановления серебра (E°=0.8 В). Восстановитель вводили в дисперсию, насыщенную ионами серебра, в 10-кратном избытке по сравнению с ионами серебра для более полного их восстановления.

Процесс осаждения серебра в полимерной дисперсии контролировали методом динамического рассеяния света. При введении на первом этапе ионов серебра Ag⁺ в полимерную дисперсию наблюдалось увеличение доли нанометровой фракции во времени (рис. 6). Возрастание доли наноразмерной фракции сопровождалось уменьшением гидродинамического радиуса частиц примерно от 150 до 80 нм (табл. 2).

Таким образом, ионы серебра взаимодействуют с полимерной дисперсией, не вызывая агрегации полимерных частиц и коагуляции системы. Наоборот, размер полимерных частиц уменьшается практически вдвое, растет доля наноразмерных частиц, снижается полидисперсность системы.

Каков характер этого взаимодействия? Во-первых, ионы серебра могут адсорбироваться на поверхности полимерных частиц в результате специфической адсорбции. Ионы Ag⁺ имеют большой радиус, в результате чего обладают повышенной поляризуемостью и высокой адсорбционной способностью. Во-вторых, возможно протекание ионообменного взаимодействия ионов серебра с карбоксильными группами ГМПАА.

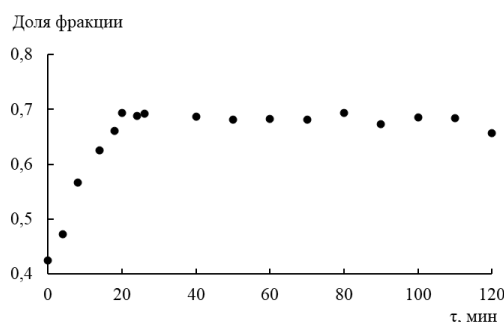


Рис. 6. Изменение доли нанометровой фракции системы ПВХ·Ag⁺ во времени, C (Ag⁺) = 10⁻⁵ М

Fig. 6. Change in the share of the nanometer fraction of the PVC·Ag⁺ system over time, C(Ag⁺) = 10⁻⁵ M

Таблица 2. Средний гидродинамический радиус полимерных (ПВК) и металл-полимерных частиц ПВХ·Ag⁰ (восстановитель) нанометровой фракции (C (Ag⁺)=10⁻⁴ М, C (восстановителя)=10⁻³ М)

Table 2. Average hydrodynamic radius of polymeric (PVC) and metal-polymer particles PVC·Ag⁰ (reducing agent) of nanometer fraction (C (Ag⁺)=10⁻⁴ M, C (reducing agent)=10⁻³ M)

Система	Гидродинамический радиус R _h , нм	Доля наноразмерной фракции, %
ПВК	145±8.7	39.8
ПВК·Ag ⁺	82±3.9	92.4
ПВК·Ag ⁰ (борогидрид Na)	76±4.5	83.2
ПВК·Ag ⁰ (гидразин)	93±4.8	78.9
ПВК·Ag ⁰ (глюкоза)	96±6.3	88.0
ПВК·Ag ⁰ (тарtrat K, Na)	88±6.9	74.8

Обнаруженное методом ДРС взаимодействие ионов серебра с полимерной матрицей позволяет предположить, что следующий этап – восстановление ионов Ag⁺ до металлического (нуль-валентного) состояния Ag⁰ будет протекать именно в полимерной матрице.

При восстановлении ионов серебра до металлического состояния в полимерной дисперсии (второй этап) для всех использованных восстановителей стабилизация системы завершалась в течение часа (рис. 7, а-г).

Следует отметить, что гидродинамический радиус частиц при химическом восстановлении ионов серебра практически не изменился (табл. 2), что свидетельствует о механической устойчивости полимерной матрицы на основе ПВХ. Природа восстановителя ионов серебра на размер частиц серебрясодержащего нанокompозита на основе ПВХ влияния

практически не оказывает, определяющую роль играют ионы Ag⁺.

На ПЭМ-изображении видно, что после осаждения серебра сферическая форма частиц не изменилась (рис. 8). Уменьшение размера частиц композита в процессе его синтеза (рис. 2, 8) в целом коррелирует с данными ДРС (табл. 2).

Влияние химической природы восстановителя, не выявленное методом ДРС и ПЭМ, было обнаружено при измерении электрокинетического потенциала (ζ-потенциала) диализованных серебрясодержащих нанокompозитов, синтезированных на основе разбавленной дисперсии ПВХ с концентрацией <<1%. При высоком содержании ионов серебра по отношению к полимерной матрице оказалось, что природа восстановителя влияет не только на величину, но и знак ζ-потенциала (табл. 3).

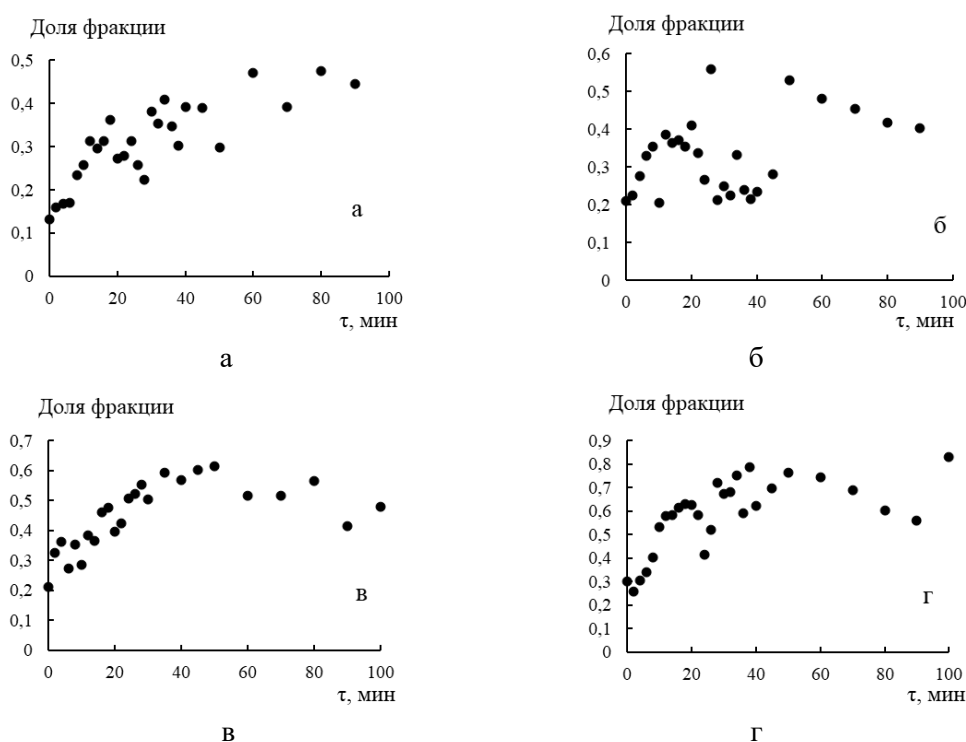


Рис. 7. Изменение доли нанометровой фракции системы ПВК·Ag⁰ во времени ($C(\text{Ag}^+) = 10^{-5}$ М, $C(\text{восстановителя}) = 10^{-4}$ М), восстановители: а – глюкоза; б – тартрат калия, натрия; в – борогидрид натрия; г – гидразин
 Fig. 7. Change in the fraction of the nanometer fraction of the PVC·Ag⁰ system over time ($C(\text{Ag}^+) = 10^{-5}$ М, $C(\text{reducing agent}) = 10^{-4}$ М), reducing agents: а – glucose; б – potassium, sodium tartrate; в – sodium borohydride; г – hydrazine

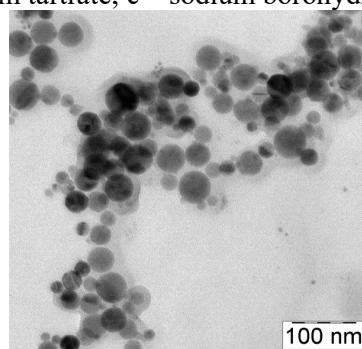


Рис. 8. ПЭМ-изображение частиц серебросодержащего нанокompозита ПВК·Ag⁰ (восстановитель борогидрид Na)
 Fig. 8. TEM image of particles of silver-containing nanocomposite PVC·Ag⁰ (reducing agent is Na borohydride)

Электрокинетический потенциал водной дисперсии ПВК, измеренный методом доплеровского микроэлектрофореза, имеет небольшое отрицательное значение порядка -10 мВ благодаря наличию ионизированных карбоксильных групп. Очевидно, что в присутствии полимерного поверхностно-активного ГМПАА электростатический фактор агрегативной устойчивости полимерной дисперсии не

имеет решающего значения. Следовательно, даже при значительной концентрации ионов серебра в полимерной дисперсии по отношению к полимеру система не должна коагулировать благодаря неэлектростатическому (структурно-механическому) фактору стабилизации.

При использовании сильных восстановителей, таких как борогидрид натрия и

Таблица 3. Электрокинетические потенциалы нанокompозитов, полученных при использовании различных восстановителей ($C(Ag^+) = 10^{-4}$ М, C (восстановителя) = 10^{-3} М)
 Table 3. The electrokinetic potentials of nanocomposites obtained using various reducing agents ($C(Ag^+) = 10^{-4}$ М, C (reducing agent) = 10^{-3} М)

Система	ζ -потенциал, мВ
ПВК	-10.5
ПВК·Ag ⁰ (глюкоза)	6.9
ПВК·Ag ⁰ (тарترات К, Na)	16.7
ПВК·Ag ⁰ (гидразин)	-9.5
ПВК·Ag ⁰ (борогидрид Na)	-11.8

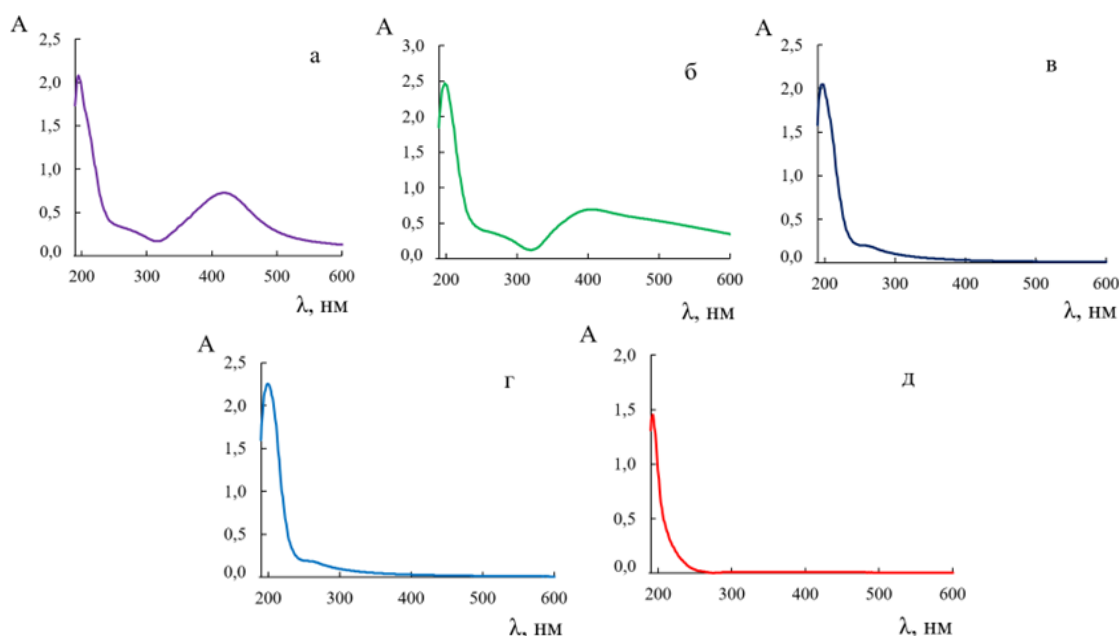


Рис. 9. Спектры поглощения серебряносодержащих нанокompозитов ПВК·Ag⁰ (а-г) и дисперсии ПВК (д) в УФ и видимой области ($C(Ag^+) = 2 \cdot 10^{-4}$ М, C (восстановителя) = $2 \cdot 10^{-3}$ М), восстановители: а – борогидрид Na, б – гидразин, в – глюкоза, г – тарترات К, Na
 Fig. 9. Absorption spectra of silver-containing PVC·Ag⁰ nanocomposites (a-d) and PVC dispersion (e) in the UV and visible region ($C(Ag^+) = 2 \cdot 10^{-4}$ М, C (reducing agent) = $2 \cdot 10^{-3}$ М), reducing agents: а – Na borohydride, б – hydrazine, в – glucose, д – К, Na tartrate

гидразин, знак и величина ζ -потенциала серебряносодержащего нанокompозита по сравнению с дисперсией ПВК принципиально не изменяется. В случае слабых восстановителей, таких как глюкоза и тарترات калия, натрия, знак ζ -потенциала меняется на положительный (табл. 3). Логичное объяснение этому факту заключается в следующем. При невысоком содержании полимера в дисперсии происходит сверхэквивалентная адсорбция положительно заряженных ионов серебра, обладающих высокой способностью к специфической адсорбции вследствие боль-

шого размера иона. Это приводит к перезарядке, в результате знак ζ -потенциала сменяется с «-» на «+». Далее при использовании слабых восстановителей глюкозы и тартрата происходит неполное восстановление ионов серебра даже при 10-кратном избытке восстановителя, и ζ -потенциал остается положительным.

Отсюда следует вывод, что природа восстановителя играет важную роль в процессе синтеза нанокompозита. Слабые восстановители, такие как глюкоза и тарترات калия, натрия, не способны восстанавливать все ионы серебра в полимерной матрице в исследуемых условиях.

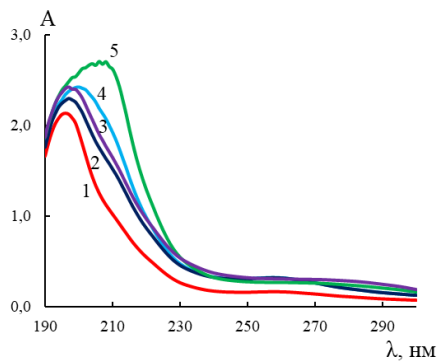


Рис. 10. УФ-спектры систем ПВК·Ag⁰ (восстановитель) ($C(\text{Ag}^+) = 10^{-4}$ М, $C(\text{восстановителя}) = 10^{-3}$ М): 1 – ПВК, 2 – ПВК·Ag⁰ (глюкоза), 3 – ПВК·Ag⁰ (борогидрид Na), 4 – ПВК·Ag⁰ (тарترات К, Na), 5 – ПВК·Ag⁰ (гидразин)

Fig. 10. UV spectra of PVC·Ag⁰ systems (reducing agent) ($C(\text{Ag}^+) = 10^{-4}$ M, $C(\text{reducing agent}) = 10^{-3}$ M): 1 – PVC, 2 – PVC·Ag⁰ (glucose), 3 – PVC·Ag⁰ (Na borohydride), 4 – PVC·Ag⁰ (K, Na tartrate), 5 – PVC·Ag⁰ (hydrazine)

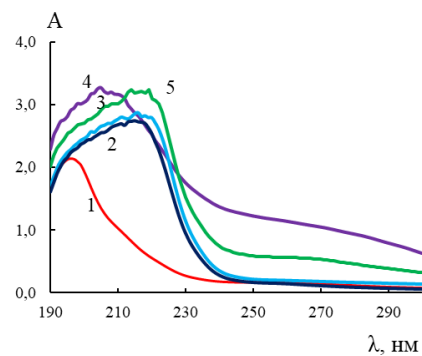


Рис. 11. УФ-спектры систем ПВК·Ag⁰ (восстановитель) ($C(\text{Ag}^+) = 10^{-3}$ М, $C(\text{восстановителя}) = 10^{-4}$ М): 1 – ПВК, 2 – ПВК·Ag⁰ (глюкоза), 3 – ПВК·Ag⁰ (борогидрид Na), 4 – ПВК·Ag⁰ (тарترات К, Na), 5 – ПВК·Ag⁰ (гидразин)

Fig. 11. UV spectra of PVC·Ag⁰ systems (reducing agent) ($C(\text{Ag}^+) = 10^{-3}$ M, $C(\text{reducing agent}) = 10^{-4}$ M): 1 – PVC, 2 – PVC·Ag⁰ (glucose), 3 – PVC·Ag⁰ (Na borohydride), 4 – PVC·Ag⁰ (K, Na tartrate), 5 – PVC·Ag⁰ (hydrazine)

Таблица 4. Длина волны и оптическая плотность пиков спектров системы ПВК·Ag⁰
 Table 4. Wavelength and optical density of the peaks of the spectra of the PVC·Ag⁰ system

Система	Оптическая плотность A_1	Длина волны λ_1 , нм	Оптическая плотность A_2	Длина волны λ_2 , нм
ПВК	1.451817	192	–	–
ПВК·Ag ⁰ (борогидрид Na)	2.077157	195	0.726881	419
ПВК·Ag ⁰ (гидразин)	2.468985	198	0.689814	412
ПВК·Ag ⁰ (глюкоза)	2.048243	197	–	–
ПВК·Ag ⁰ (тар- рат К, Na)	2.254125	200	–	–

С другой стороны, положительные значения ζ -потенциала доказывают, что в процессе синтеза нанокompозита ионы серебра адсорбируются и взаимодействуют с полимерными частицами, что было ранее обнаружено и методом динамического рассеяния света.

На оптических спектрах водной дисперсии ПВК и нанокompозитов для всех образцов наблюдается максимум поглощения в УФ области (λ_1 порядка 200 нм), отвечающий поглощению ПВК. Для образцов нанокompозита, синтезированных с использованием борогидрида натрия и

гидразина, также проявляется полоса плазмонного поглощения наночастиц серебра в области $\lambda_2 \approx 400$ нм (рис. 9, а-г).

На положение и величину коротковолнового максимума поглощения в области 200 нм (λ_1) влияет концентрация ионов серебра, вводимых в процессе синтеза, а также природа восстановителя (рис. 10-11, табл. 4). Изменение оптической плотности и длины волны пика λ_1 подтверждает активное взаимодействие полимерной матрицы на основе ПВК с серебром.

При использовании борогидрида натрия и гидразина коротковолновые полосы поглощения имели наибольшую оптическую плотность A_1 , наблюдалось окрашивание дисперсий в золотистый и темно-коричневый цвета соответственно. Появление окрашивания свидетельствует о нанодисперсном состоянии металлического серебра.

Образование нанодисперсного серебра подтвердилось наличием полосы плазмонного поглощения при λ_2 412 и 419 нм (видимая часть спектра поглощения) в нанокompозитах, синтезированных с участием гидразина и борогидрида натрия, соответственно (рис. 9, а-б, табл. 4). Судя по наличию и положению максимума около 400 нм в оптических спектрах поглощения, полученные наночастицы серебра имеют форму, близкую к сферической [25].

Заключение

На основе коллоидной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактама, стабилизированной полимерным поверхностно-активным гидрофобно модифицированным полиакриламидом, осуществлен синтез серебрясодержащего нанокompозита в виде агрегативно устойчивой водной дисперсии полимер-металлических частиц сферической формы нанометрового размера.

Осаждение нанодисперсного серебра в полимерную матрицу осуществляли путем химического восстановления ионов серебра восстановителями различной природы. Образование наночастиц серебра, иммобилизованных дисперсным полимерным носителем, подтверждено

Список литературы

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М. Химия. 2000. 672 с.
2. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокompозиты с контролируемой

наличием на оптических спектрах полосы плазмонного поглощения в районе длин волн порядка 400 нм.

В процессе синтеза серебрясодержащего нанокompозита методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии установлено взаимодействие ионов серебра с полимерной матрицей, приводящее к уменьшению размера полимерных частиц при сохранении их формы, а также увеличению доли частиц нанометрового размера. Выяснено, что природа восстановителя на изменение размера полимерных частиц в процессе синтеза нанокompозита существенного влияния не имеет, определяющее влияние оказывают ионы серебра.

Измерения электрокинетического потенциала нанокompозитов, полученных с помощью восстановителей различной природы, показали, что в процессе синтеза положительно заряженные ионы серебра могут адсорбироваться на поверхности полимерных частиц в сверхэквивалентном количестве, вызывая перезарядку дисперсии, и не восстанавливаются полностью слабыми восстановителями, такими как глюкоза и тартрат калия, натрия.

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.

молекулярной архитектурой // *Российский химический журнал*. 2002. Т. 46, № 5. С. 64-73.

3. Нанокompозиты: исследование, производство и применение / Под ред. А.А. Берлина. М. Торус Пресс. 2004. 224 с.

4. Nicolais L., Carotenuto G. Metal-Polymer Nanocomposites. Hoboken. Wiley. 2005. 319 p.



5. Sivasankaran S. Nanocomposites: Recent Evolutions. London. Intech Open. 2019. 230 p.
6. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, №3. С. 242-269.
7. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices // *Journal of Polymer Research*. 2018. Vol. 25, no. 12. P. 2-55.
8. Kumar S., Kumar P., Shakher Pathak C. Silver Micro-Nanoparticles – Properties, Synthesis, Characterization, and Applications. Rijeka, IntechOpen, 2021, 266 p.
9. Ponnaiyan P., Nammalvar G. Enhanced performance of PSF/PVP polymer membrane by silver incorporation // *Polymer Bulletin*. 2020. Vol. 77. P. 197-212.
10. Reddy P., Rao K., Rao K.S., Shchipunov Y. et al. Synthesis of alginate based silver nanocomposite hydrogels for biomedical applications // *Macromolecular Research*. 2014. Vol. 22. P. 832-842.
11. Viswanathan P., Ramaraj R. Preparation of polyelectrolyte-stabilized silver nanoparticles for catalytic applications // *Polymer International*. 2017. Vol. 66, no 3. P. 342-348.
12. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? // *Angewandte Chemie*. 2009. Vol. 48, no 1. P. 60-103.
13. Кущев П.О., Кузнецов В.А., Шаталов Г.В., Вережников В.Н. и др. Свойства водных дисперсий сетчатых полимеров на основе N-винилкапролактама // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15, № 1. С.60-66.
14. Kuznetsov V.A., Kushchev P.O., Blagodatskikh I.V., Ostankova I.V. et al. Aqueous dispersions of cross-linked poly-N-vinylcaprolactam stabilized with hydrophobically modified polyacrylamide: synthesis, colloidal stability, and thermosensitive properties // *Colloid and Polymer Science*. 2016. Vol. 294, no 5. P. 889-899.
15. Кущев П.О. Дисперсии «умных» полимеров // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20, № 4. С. 493-515.
16. Кущев П.О., Слепцова О.В., Кузнецов В.А. Синтез серебросодержащего нанокompозита на основе поли-N-винилкапролактама // «Полимеры-2017», сборник тезисов 7-й Всероссийской Каргинской конференции, 13-17 июня 2017 г., Москва, 2017, С. 141.
17. Слепцова О.В. Кущев П.О. Влияние природы химического восстановителя на формирование наночастиц серебра в полимерном гидрозоле на основе поли-N-винилкапролактама // «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2021», материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, 4-7 октября 2021 г., Воронеж, 2021, С. 534-536.
18. Бёккер Ю. Спектроскопия. М. Техносфера. 2009. 528 с.
19. Дехант И., Данц Е., Киммер Б., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. Мир. 1964. 462 с.
20. Белами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М. Мир. 1971. 318 с.
21. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М. Техносфера. 2013. 696 с.
22. Угрянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж. Изд-во ВГУ. 1989. 208 с.
23. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М. Изд-во Моск. Ун-та. 1979. 240 с.
24. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск. Университетское. 1987. 271 с.



25. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты // *Вестник Московского университета*. 1999. Т. 40, № 2. С. 129-133.

References

1. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Nanochastitsy metallov v polimerakh. M., Khimiya, 2000, 672 p. (In Russ.)

2. Pomogailo A.D., Metallopolimernye nanokompozity s kontroliruemoi molekulyarnoi arkhitekturoi, *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2002; 46(5): 64-73. (In Russ.)

3. Nanokompozity: issledovanie, proizvodstvo i primeneniye / Pod red. A.A. Berlina. M., Torus Press, 2004, 224 p. (In Russ.)

4. Nicolais L., Carotenuto G. Metal-Polymer Nanocomposites. Hoboken, Wiley, 2005, 319 p.

5. Sivasankaran S. Nanocomposites: Recent Evolutions. London, Intech Open, 2019, 230 p.

6. Krutyakov Yu.A., Kudrinskii A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V., Sintez i svoystva nanochastits serebra: dostizheniya i perspektivy, *Uspekhi khimii*, 2008; 77(3): 242-269. (In Russ.)

7. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E., Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices, *Journal of Polymer Research*, 2018; 25(12): 2-55. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1646-8>

8. Kumar S., Kumar P., Pathak Ch. Sh. Silver Micro-Nanoparticle – Properties, Synthesis, Characterization, and Applications. Rijeka, IntechOpen, 2021, 266 p.

9. Ponnaiyan P., Nammalvar G., Enhanced performance of PSF/PVP polymer membrane by silver incorporation, *Polymer Bulletin*, 2020; 77: 197-212. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02735-w>

10. Reddy P., Rao K., Rao K.S., Shchipunov Y. et al, Synthesis of alginate based silver nanocomposite hydrogels for biomedical applications. *Macromolecular*

Research. 2014; 22: 832-842.

<https://doi.org/10.1007/s13233-014-2117-7>

11. Viswanathan P., Ramaraj R., Preparation of polyelectrolyte-stabilized silver nanoparticles for catalytic applications, *Polymer International*. 2017; 66 (3): 342-348. <https://doi.org/10.1002/pi.5178>

12. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics, *Angewandte Chemie*. 2009; 48(1): 60-103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>

13. Kushchev P.O., Kuznetsov V.A., Shatalov G.V., Verezhnikov V.N. i dr., Svoystva vodnykh dispersii setchatykh polimerov na osnove N-vinilkaprolaktama, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(1): 60-66. (In Russ.)

14. Kuznetsov V.A., Kushchev P.O., Blagodatskikh I.V., Ostankova I.V. et al., Aqueous dispersions of cross-linked poly-N-vinylcaprolactam stabilized with hydrophobically modified polyacrylamide: synthesis, colloidal stability, and thermosensitive properties, *Colloid and Polymer Science*. 2016; 294(5): 889-899. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3843-5>

15. Kushchev P.O., Dispersii «umnykh» polimerov, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020; 20(4): 493-515. (In Russ.)

16. Kushchev P.O., Sleptsova O.V., Kuznetsov V.A., Sintez serebrosoderzhashchego nanokompozita na osnove poli-N-vinilkaprolaktama, “Polimery-2017”, sbornik tezisov 7-i Vserossiiskoi Karginiskoi konferentsii, 13-17 iyunya, 2017, Moskva, 2017, pp. 141. (In Russ.)

17. Sleptsova O.V. Kushchev P.O., Vliyanie prirody khimicheskogo vosstanovitel'ya na formirovaniye nanochastits serebra v polimernom gidrozole na osnove poli-N-vinilkaprolaktama, “Fiziko-khimicheskie protsessy v kondensirovannykh sredakh i na mezhfaznykh granitsakh FAGRAN-2021”, materialy IX Vserossiiskoi konferentsii s



mezhdunarodnym uchastiem, 4–7 oktyabrya, 2021, Voronezh, 2021, pp. 534-536. (In Russ.)

18. Bekker Yu. Spektroskopiya. M., Tekhnosfera, 2009, 528 p. (In Russ.)

19. Dekhant I., Dants E., Kimmer B., Shmol'ke R. Infrazhelenaya spektroskopiya polimerov. M., Mir, 1964, 462 p. (In Russ.)

20. Belami L. Novye dannye po IR-spektram slozhnykh molekul. M., Mir, 1971, 318 p. (In Russ.)

21. Kuptsov A.Kh., Zhizhin G.N. Fur'e-KR i Fur'e-IR spektry polimerov. M., Tekhnosfera, 2013, 696 p. (In Russ.)

22. Uglyanskaya V.A., Chikin G.A., Sel'menev V.F., Zav'yalova T.A. Infrazhelenaya spektroskopiya ionoobmennyykh materialov,

Voronezh, Izd-vo VGU, 1989, 208 p. (In Russ.)

23. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Primenenie UF-, IR-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii, M., Izd-vo Mosk. Un-ta, 1979, 240 p. (In Russ.)

24. Sviridov V.V., Vorob'eva T.N., Gaevskaya T.V., Stepanova L.I. Khimicheskoe osazhdenie metallov iz vodnykh rastvorov. Minsk, Izdatel'stvo «Universitetskoe», 1987, 271 p. (In Russ.)

25. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Prusov A.N., Sergeev V.G., Poluchenie nanochastits serebra v vodnykh rastvorakh poliakrilovoi kisloty, *Vestnik Moskovskogo universiteta*, 1999; 40(2): 129-133 (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

О.В. Слепцова – к.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

П.О. Кушев – к.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

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

А.А. Синельников – к.ф.-м.н., научный сотрудник, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

O.V. Sleptsova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of polymer science and colloid chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: slepts@gmail.com

P.O. Kushchev – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of polymer science and colloid chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia

V.F. Sel'menev – DSci in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: common@chem.vsu.ru

A.A. Sinelnikov – Ph.D. (physics and mathematics), research associate, Voronezh State University, Voronezh, Russia

Статья поступила в редакцию 26.01.2023; одобрена после рецензирования 8.02.2023; принята к публикации 15.02.2023.

The article was submitted 26.01.2023; approved after reviewing 8.02.2023; accepted for publication 15.02.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 543.054:547.466
doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10993

Сорбция консервантов молекулярно-импринтированными полимерами

Бу Хоанг Иен^{1,2}, Александр Александрович Косинков¹,
Анастасия Геннадьевна Данковцева¹, Фам Тхи Гам³,
Као Ньят Линь⁴, Александр Николаевич Зяблов^{1✉}

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, alex-n-z@yandex.ru✉

²Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

³Ханойский университет бизнеса и технологий, Ханой, Вьетнам

⁴Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

Аннотация. Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) находят широкое применение в качестве сорбентов в процессах разделения веществ, а также при получении селективных датчиков. Поэтому для оптимизации условий синтеза МИП и совершенствования сенсорного определения веществ необходимо исследовать свойства этих полимеров. Цель работы состояла в исследовании молекулярно-импринтированных и неимпринтированных (полимеров сравнения) полимеров сорбировать бензоат натрия и сорбат калия из водных растворов. Эти материалы были синтезированы в две стадии (I – стадия при температуре 80°C, II – стадия при 180°C) методом нековалентного импринтинга. В качестве шаблонов использовали бензоат натрия (E211) и сорбат калия (E202). Получены изотермы сорбции консервантов МИПами и неимпринтированными полимерами методом прямой кондуктометрии. По кинетическим кривым сорбции, время установления равновесия для неимпринтированного полимера (полимера сравнения) и молекулярно-импринтированных полимеров МИП-E211 и МИП-E202 составляет 20-25 мин. Вид изотермы сорбции бензоата натрия, сорбата калия характерен для мономолекулярной адсорбции. Сорбция бензоата натрия и сорбата калия МИПами осуществляется преимущественно за счет образования водородных связей между карбоксильными группами сорбента и сорбата. По полученным результатам были определены степени извлечения (R), которые составили более 30% для импринтированных полимеров, а также коэффициенты распределения (D) и значения импринтинг-фактора (IF). При этом импринтинг-фактор для бензоата натрия составил 4.8; а для сорбата калия 2.5. В ходе работы установлена лучшая сорбционная способность полимеров импринтированных консервантами бензоатом натрия (МИП-E211) и сорбатом калия (МИП-E202), по сравнению с неимпринтированным полимером, при этом полимер с отпечатком бензоата натрия обладает большей сорбционной способностью, чем полимер с отпечатком сорбата калия. Таким образом, на основании проведенных исследований установлена возможность применения молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками консервантов бензоата натрия и сорбата калия в качестве селективного покрытия на поверхности электродов пьезосенсоров.

Ключевые слова: молекулярно-импринтированный полимер, полиимид, консерванты, сорбция, импринтинг-фактор.

Для цитирования: Бу Хоанг Иен, Косинков А.А., Данковцева А.Г., Фам Тхи Гам, Као Ньят Линь, Зяблов А.Н. Сорбция консервантов молекулярно-импринтированными полимерами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 56-61. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10993>



Original article

Sorption of preservatives by molecularly-imprinted polymers

Vu Hoang Yen^{1,2}, Alexander A. Kosinkov¹, Anastasiya G. Dankovtseva¹,
Pham Thi Gam³, Cao Nhat Linh⁴, Alexander N. Zyablov¹✉

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, alex-n-z@yandex.ru ✉

²Ho Chi Minh City University of Food Industry, Vietnam

³Hanoi University of Business and Technology, Hanoi, Vietnam

⁴Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam

Abstract. Molecularly imprinted polymers (MIPs) are widely used as sorbents for the separation of substances, as well as in the production of selective sensors. Therefore, it is necessary to study the properties of these polymers for the optimisation of the conditions for the synthesis of MIPs and improvement of the sensory determination of substances. The purpose of this study was the investigation of the ability of molecularly imprinted and non-impregnated (reference polymers) polymers to absorb sodium benzoate and potassium sorbate from aqueous solutions. These materials were synthesized in two stages (I – stage at a temperature of 80°C, II – stage at 180°C) using a non-covalent imprinting method. Sodium benzoate (E211) and potassium sorbate (E202) were used as templates. Sorption isotherms of preservatives by MIPs and non-imprinted polymers were obtained using direct conductometry. According to the sorption kinetic curves, the time of achieving equilibrium for non-impregnated polymer (reference polymer) and molecularly imprinted polymers MIP-E211 and MIP-E202 was 20-25 min. The shape of the sorption isotherm of sodium benzoate, potassium sorbate is typical for monomolecular adsorption. Sorption of sodium benzoate and potassium sorbate by MIPs is carried out mainly due to the formation of hydrogen bonds between the carboxyl groups of the sorbent and sorbate. Based on the results obtained, the recovery rates (R) were determined, which amounted to more than 30% for the imprinted polymers, as well as the distribution coefficients (D) and the values of the imprinting factor (IF). The imprinting factor for sodium benzoate was 4.8; and for potassium sorbate it was 2.5. In the course of the study, the best sorption capacity of polymers imprinted with sodium benzoate (MIP-E211) and potassium sorbate (MIP-E202) preservatives was established, compared to a non-imprinted polymer, while a polymer with an imprint of sodium benzoate has a greater sorption capacity than a polymer with an imprint of potassium sorbate. Thus, based on the studies performed, the possibility of using molecularly imprinted polymers with imprints of sodium benzoate and potassium sorbate preservatives as a selective coating on the surface of piezosensor electrodes has been established.

Keywords: molecularly imprinted polymer, polyimide, preservatives, sorption, imprinting factor.

For citation: Vu Hoang Yen, Kosinkov A.A., Dankovtseva A.G., Pham Thi Gam, Cao Nhat Linh, Zyablov A.N. Sorption of preservatives by molecularly-imprinted polymers. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(1): 56-61. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10993>

Введение

В последнее десятилетие перспективным в аналитической химии является использование в качестве сорбентов и селективных материалов сенсоров полимерных материалов – молекулярно-импринтированных полимеров (МИП). Впервые полимеры с отпечатками были получены Михаилом Владимировичем Поляковым в 1931 году [1]. Понятие «импринтинг» ввел австрийский этолог Конрад Лоренц в 1935 г., который изучал поведение птиц. Но бурное развитие ис-

следований в области молекулярного импринтинга началось с 70-х годов прошлого века поскольку появились теории, объясняющие формирование отпечатков. Кроме того, новые материалы – МИП обладают высокой способностью распознавать молекулы структурные аналоги соединениям, используемым при синтезе [2].

Молекулярно-импринтированные полимеры широко применяются в разных областях, в частности, в хроматографии, в методах концентрирования и разделения анализируемых веществ, в сенсорных

системах и др. Особое внимание уделяется применению МИП в качестве селективных материалов в сенсорных системах с возможностью проведения синтеза полимерных пленок прямо на поверхности электродов сенсоров [3].

Среди большого многообразия сенсорных систем следует выделить пьезосенсоры, хорошо зарекомендовавшие себя в экспресс-анализе [4]. Для модификации сенсоров молекулярно-импринтированными полимерами необходимо подобрать условия синтеза, а также исследовать их свойства. Цель работы исследование сорбции сорбата калия и бензоата натрия молекулярно-импринтированными и неимпринтированными полимерами из водных растворов.

Экспериментальная часть

Для получения полимеров с отпечатками консервантов готовили полимеризационную смесь на основе сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в N,N-диметилформамиде (ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва) и консерванта (шаблона). Синтез проводили по стандартной методике [3, 5, 6]. В работе использовали консерванты сорбат калия (E202) и бензоат натрия (E211). Неимпринтированный полимер (НИП) или полимер сравнения (ПС) получали аналогично, но без шаблона (темплата) [3, 5, 6].

Для оценки сорбционной способности полимеров регистрировали изменение

концентрации растворов консервантов с помощью кондуктометра ССТ-3320Т (рис. 1) [3, 7]. В стакан помещали по (0.25 ± 0.001) г сорбента, добавляли по 25 см³ стандартного раствора консерванта и перемешивали, затем помещали в раствор электрод. Измерение проводили при 22°C и постоянном перемешивании. Исходные растворы консервантов с концентрацией 1000 мг/дм³ готовили по точной навеске, далее методом последовательного разбавления были получены стандартные растворы в диапазоне концентраций 5-500 мг/дм³.

Степень извлечения (R, %) рассчитывали по формуле:

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

где C_o – концентрация определяемого вещества в растворе до сорбции, мг/дм³; C – концентрация раствора после сорбции, мг/дм³ [5, 6].

Расчет коэффициентов распределения (D) проводили следующим образом:

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

где V – объем анализируемого раствора, л; m – масса полимера, г [8].

Для расчета импринтинг-фактора (IF) использовали формулу [9]:

$$IF = \frac{D_{\text{МИП}}}{D_{\text{ПС}}} \quad (3)$$

где $D_{\text{МИП}}$ – коэффициент распределения вещества для молекулярно-импринтированного полимера, $D_{\text{ПС}}$ – коэффициент

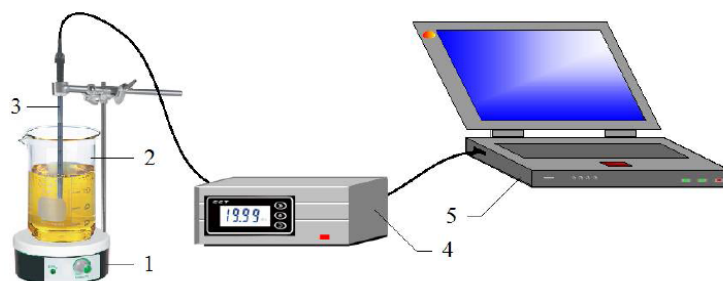


Рис. 1. Схема кондуктометрической установки [3, 7]

1 – электромагнитная мешалка; 2 – стакан с исследуемым раствором;

3 – электрод; 4 – кондуктометр; 5 – компьютер [3]

Fig. 1. Scheme of the conductivity installation [3, 7]: 1 – electromagnetic stirrer; 2 – beaker with test solution; 3 – electrode; 4 – conductometer; 5 – computer [3]

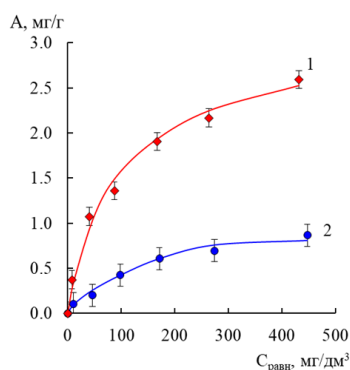


Рис. 2. Изотермы сорбции бензоата натрия МИП-E211 (1) и полимером сравнения (2)

Fig. 2. Sorption isotherms of sodium benzoate MIP-E211 (1) and reference polymer (2)

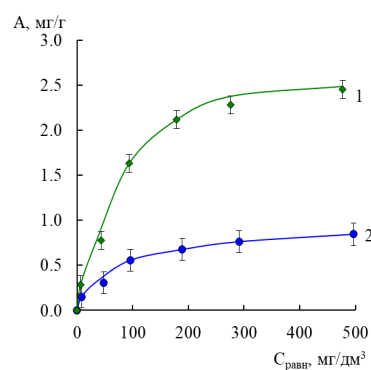


Рис. 3. Изотермы сорбции сорбата калия МИП-E202 (1) и полимером сравнения (2)

Fig. 3. Sorption isotherms of potassium sorbate MIP-E202 (1) and reference polymer (2)

Таблица. Сорбционные характеристики МИП и ПС (n=3, P=0.95)

Table. Sorption characteristics of MIP and RP (n=3, P=0.95)

Сорбент	Консервант	R, %	S _r , %	D, дм ³ /г	S _r , %	IF
ПС	E211	9.3±1.1	4.6	0.010±0.001	5.1	4.8
МИП-E211		32.4±3.9	4.9	0.048±0.009	7.3	
ПС	E202	16.2±1.6	4.1	0.019±0.002	4.9	2.5
МИП-E202		31.8±1.7	2.1	0.047±0.004	3.2	

распределения вещества для неимпринтированного полимера [5, 6, 8, 9].

Обсуждение результатов

В работе получены импринтированные полимеры с отпечатками бензоата натрия (МИП-E211) и сорбата калия (МИП-E202) и неимпринтированный полимер. Способность импринтированных и неимпринтированных полимеров сорбировать консерванты из жидкостей оценили с помощью кинетических кривых сорбции и изотерм сорбции. В работе получены кинетические кривые сорбции консервантов. Показано, что время установления равновесия для импринтированных полимеров с отпечатками консервантов составляет для МИП-E211 и МИП-E202 – 25 мин, для неимпринтированного полимера (ПС) – 20 мин.

Изотермы сорбции консервантов E211 и E202 полимерами представлены на рисунках 2 и 3. Показано, что вид изотермы сорбции неимпринтированных полимеров и импринтированных полимеров с отпечатками консервантов имеют сходный

характер. При этом кривая полностью соответствует изотерме мономолекулярной адсорбции (L-тип изотермы). В начале изотермы наблюдаются линейные участки, соответствующие линейной зависимости адсорбции от концентрации раствора. При увеличении концентрации изотерма стремится к выходу на плато (рис. 3), что свидетельствует о достижении максимальной адсорбции [10].

Для оценки сорбционных свойств импринтированных и неимпринтированных полимеров использовали степень извлечения (R, %) и коэффициент распределения (D) и импринтинг-фактор (IF) для максимального значения сорбции вещества (Таблица) [6].

Как было установлено, значения коэффициентов распределения для импринтированных полимеров выше, чем для неимпринтированных. Высокие значения R для импринтированных полимеров характеризуют высокую сорбционную способность МИП к целевым молекулам по сравнению с неимпринтированными полимерами.

Значения импринтинг-фактора (IF) показывают способность молекулярно-импринтированных полимеров распознавать молекулы-шаблоны по сравнению с чистым полимером. Из таблицы $IF_{МИП-E211}=4.8$ и $IF_{МИП-E202}=2.5$ и показано, что лучшая сорбционная способность наблюдалась для молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками консервантов, чем для неимпринтированных полимеров.

Кроме того, импринтинг-фактор для МИП-E211 больше, чем для МИП-E202, что свидетельствует о большей сорбционной способности полимера с отпечатком бензоата натрия.

Список литературы

1. Chen L., Xu S., Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications // *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40. P. 2922-2942.
2. BelBruno J.J. Molecularly Imprinted Polymers // *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 119. P. 94-119.
3. Као Ньят Линь. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 2019. 128 с.
4. Steinem C., Janshoff A. Piezoelectric Sensors. Springer. 2007. 484 p.
5. Зяблов А.Н., Хальзова С.А., Селеменов В.Ф. Сорбция красных пищевых красителей полимерами с молекулярными отпечатками // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 42-47.
6. Као Ньят Линь, Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Селеменов В.Ф. Сорбция карбоновых кислот молекулярно-импринтированными полимерами // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 71-76.
7. Зяблов А.Н., Дуванова О.В. и др. Патент РФ, № 156900. 2015.
8. Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина // *Сорбционные*

Заключение

В ходе работы установлена лучшая сорбционная способность полимеров импринтированных консервантами E211 и E202, чем неимпринтированных полимеров. Проведенные исследования позволяют предположить механизм сорбции пьезосенсорами на основе МИП.

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.

и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 6. С. 824-829.

9. Хальзова С.А., Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Селеменов В.Ф., Козлов А.Т. Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17, № 1. С. 156-160.

10. Нецкина О.В. Адсорбция из растворов на твердой поверхности. Новосибирск: РИЦ НГУ. 2015. 17 с.

References

1. Chen L., Xu S., Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chemical Society Reviews*, 2011; 40: 2922-2942. <https://doi.org/10.1039/c0cs00084a>
2. BelBruno J.J. Molecularly Imprinted Polymers. *Chemical Reviews*, 2018; 119: 94-119. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00171>
3. Bizina E.V., Farafonova O.V., Tarasova N.V., Ermolaeva T.N. Synthesis and application of magnetic molecularly imprinted with tetracycline polymer nanoparticles in a piezoelectric sensor. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2021; 21(2): 177-186. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3352> (in Russ.)



4. Steinem C., Janshoff A. Piezoelectric Sensors. Springer, 2007, 484 p.
5. Zyablov A.N., Khalzova S.A., Selemenev V.F. Sorption of red food coloring polymers with molecular imprints. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2017; 60(7): 42-47. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017607.5595> (in Russ.)
6. Cao Nhat Linh, Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenev V.F. Sorption of carboxylic acids by molecularly imprinted polymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2020; 63(2): 71-76. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6071> (in Russ.).
7. Zyablov A.N., Duvanova O.V. et al. Patent RF, No 156900, 2015 (in Russ.).
8. Kudrinskaya V.A., Dmitrienko S.G. Influence of the solvent on the sorption properties of polymers with molecular imprints of quercetin. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009; 9(6): 824-829. (In Russ.)
9. Khalzova S.A., Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenev V.F., Kozlov A.T. Sorption of synthetic dyes polymers with molecular imprints. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2017; 17(1); 156-160. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.17/365> (in Russ.)
10. Netskina O.V. Adsorbtsiya iz rastvorov na tvordoy poverkhnosti. Novosibirsk : RITS NGU, 2015, 17 p. (in Russ.).

Информация об авторах / Information about the authors

Ву Хоанг Иен – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Воронеж; Преподаватель кафедры Менеджмента качества и безопасности пищевых продуктов, Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Вьетнам

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

А.Г. Данковцева – магистрант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Фам Тхи Гам – преподаватель фармацевтического факультета, Ханойский университет бизнеса и технологий, Ханой, Вьетнам

Као Ньят Линь – к.х.н., исследователь, Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

А.Н. Зяблов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Vu Hoang Yen – postgraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh; Lecturer Department of Food Safety and Quality Management, Ho Chi Minh City University of Food Industry, Vietnam, e-mail: yenvh@hufi.edu.vn

A.A. Kosinkov – student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: sasha.kosinkov@mail.ru

A.G. Dankovtseva – undergraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: dankovtseva.anastasya@yandex.ru

Pham Thi Gam – Lecturer, Faculty of Pharmacy, Hanoi University of Business and Technology, Hanoi, Vietnam, e-mail: gampham@mail.ru

Cao Nhat Linh – Ph.D. in Chemistry, Researcher, Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam, e-mail: cnlinh0812@vrtc.org.vn

A.N. Zyablov – Dr.Sci. (Chemistry), professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia. e-mail: alex-nz@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 07.02.2023; принята к публикации 08.02.2023.

The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 07.02.2023; accepted for publication 08.02.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183:541.64

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10994

Гидрогелевые покрытия на основе фосфата целлюлозы в качестве пролонгированного носителя лекарственных средств

Татьяна Лукинична Юркштович¹, Николай Константинович Юркштович²,
Наталья Васильевна Голуб^{1✉}, Раиса Ивановна Костерова¹,
Юлия Игоревна Пристромова¹, Сергей Олегович Соломевич¹

¹Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь, natali.golub@tut.by✉

²Государственное предприятие «Академфарм», Минск, Беларусь

Аннотация. Успешное применение мирамистина в качестве средства, обладающего бактерицидным действием в отношении аэробных и анаэробных бактерий, грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, монокультур, стимулирует поиск нетоксичного носителя и пролонгатора его действия. Цель данной работы – создание пролонгированной формы мирамистина на основе фосфорилированной целлюлозы в виде гелеобразующей салфетки, а также изучение взаимодействия фосфата целлюлозы с мирамистином, кинетики высвобождения лекарственного вещества из фазы высокомолекулярного соединения. Выбор полимера-носителя обусловлен такими свойствами, как низкая токсичность, биосовместимость, способность к биодegradации, а также высокая сорбционная емкость по отношению к низко- и высокомолекулярным биологически активным веществам. Фосфат целлюлозы получали путем этерификации в системе ортофосфорная кислота – оксид фосфора(V) – трибутилфосфат. Методами ИК-спектроскопии, хроматографического анализа изучено влияние концентрации мирамистина в исходном растворе на степень включения его в состав фосфата целлюлозы в солевой (Na-форма) и водородной форме, степень набухания. Установлено, что изотермы сорбции мирамистина на фосфате целлюлозы описывается уравнением стехиометрической локальной сорбции. На основании экспериментальных данных рассчитаны сорбционные параметры и дана количественная оценка сорбции. В области исходной концентрации $0.3 \cdot 10^{-3}$ – $1.4 \cdot 10^{-3}$ М сорбция мирамистина фосфатом целлюлозы протекает преимущественно по катионообменному механизму и находится в диапазоне 22.0–109.8 мг/г. По мере дальнейшего роста концентрации мирамистина во внешнем растворе увеличивается вклад необменного поглощения, однако предельная сорбционная емкость фосфата целлюлозы по отношению к мирамистину составляет небольшую долю от обменной емкости по первой ступени (17%). Получена микроволокнистая пористая салфетка на основе фосфата целлюлозы с введенным мирамистином, приведены кинетические кривые высвобождения мирамистина из фазы катионита с содержанием активного вещества 5.0 и 10.0 мг/г, соответствующем терапевтической дозе. Установлено, что включение мирамистина в состав солевой формы фосфата целлюлозы приводит к значительному замедлению высвобождения лекарственного вещества по сравнению с контрольным раствором. В условиях *in vitro* кинетические кривые имеют два участка: быстрое выделение мирамистина в течение часа (до 20%) и продолжительный линейный участок. Анализ кинетических кривых на основании модели Ritger-Perras, свидетельствует о том, что высвобождение мирамистина осуществляется по диффузионному механизму.

Ключевые слова: мирамистин, фосфат целлюлозы, гидрогель, сорбция, высвобождение.

Для цитирования: Юркштович Т.Л., Юркштович Н.К., Голуб Н.В., Костерова Р.И., Пристромова Ю.И., Соломевич С.О. Гидрогелевые покрытия на основе фосфата целлюлозы в качестве пролонгированного носителя лекарственных средств // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 62-73. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10994>



Original article

Hydrogel coatings based on cellulose phosphate as a prolonged drug carrier

Tatyana L. Yurkshtovich¹, Nikolay K. Yurkshtovich², Natalya V. Golub^{1✉},
Raisa I. Kosterova¹, Yulia I. Pristromova¹, Sergey O. Solomevich¹

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Minsk, Belarus, natali.golub@tut.by✉

²State enterprise "Academpharm", Minsk, Belarus

Abstract. The successful use of Miramistin as a bactericidal agent against aerobic and anaerobic bacteria, Gram-positive and Gram-negative microorganisms and monocultures stimulates the search for a non-toxic carrier and a prolongator of its action. The purpose of this study was the creation of a prolonged form of miramistin based on phosphorylated cellulose in the form of a gel-forming napkin, as well as the investigation of the interaction of cellulose phosphate with miramistin, the kinetics of drug release from the macromolecular compound phase. The choice of carrier polymer is due to such properties as low toxicity, biocompatibility, biodegradability, and high sorption capacity with respect to low- and high-molecular biologically active substances. Cellulose phosphate was obtained by esterification in orthophosphoric acid – phosphorus(V) oxide – tributyl phosphate system. The influence of the miramistin concentration in the initial solution on the degree of its inclusion in the composition of cellulose phosphate in the salt (Na-form) and hydrogen form, and the degree of swelling have been studied using IR spectroscopy and chromatographic analysis. It was established that the sorption isotherms of miramistin on cellulose phosphate are described by the stoichiometric local sorption equation. Based on the experimental data, the sorption parameters were calculated and a quantitative estimate of the sorption was obtained. In the area of initial concentration $0.3 \cdot 10^{-3}$ - $1.4 \cdot 10^{-3}$ M sorption of miramistin by cellulose phosphate proceeded predominantly by the cation exchange mechanism and was in the range of 22.0-109.8 mg/g. With a further increase in the miramistin concentration in the external solution, the contribution of non-exchange absorption increases, however, the limiting sorption capacity of cellulose phosphate with respect to miramistin composed a small fraction of the exchange capacity of the first stage (17%). A microfibrillar porous napkin based on cellulose phosphate with the introduced miramistin was obtained, the kinetic curves of the release of miramistin from the cationite phase with an active substance content of 5.0 and 10.0 mg/g corresponding to a therapeutic dose are shown. It was established that the inclusion of miramistin in the composition of the salt form of cellulose phosphate led to a significant decrease in the release of the drug substance compared to the control solution. Under in vitro conditions kinetic curves have two sections: a rapid release of miramistin within an hour (up to 20%) and a long linear section. An analysis of the kinetic curves based on the Ritger-Peppas model demonstrated that the release of miramistin is performed by a diffusion mechanism.

Keywords: miramistin, cellulose phosphate, hydrogel, sorption, release.

For citation: Yurkshtovich T.L., Yurkshtovich N.K., Golub N.V., Kosterova R.I., Pristromova Yu.I., Solomevich S.O. Hydrogel coatings based on cellulose phosphate as a prolonged drug carrier. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 62-73. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10994>

Введение

Мирамистин, антисептическое средство из группы четвертичных аммониевых оснований, обладает широким спектром противовирусного и бактерицидного действия. Известно, что помимо антимикробного эффекта мирамистин повышает функциональную активность им-

мунных клеток, усиливает местный неспецифический иммунный ответ, ускоряет процесс заживления ран, снижает резистентность микроорганизмов к антибактериальным препаратам [1, 2]. Успешное применение мирамистина в качестве средства, обладающего бактерицидным действием в отношении аэробных и анаэробных бактерий, грамположительных и

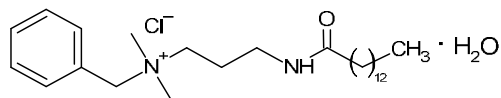
грамотрицательных микроорганизмов, монокультур, обладающих полирезистентностью к антибиотикам, стимулирует поиск нетоксичного носителя и пролонгатора действия этого лекарственного вещества.

В [3-6] показаны широкие возможности применения макро- и суперпористых гидрогелей в качестве носителей различных лекарственных веществ. Эффективность данных материалов обусловлена высоким отношением поверхности к объему, что обеспечивает высокую степень водопоглощения, способность регулировать функциональное состояние клеток, управлять процессами восстановления живых тканей, определяет особенности диффузионного транспорта иммобилизованных биологически активных веществ.

В настоящей работе предпринято исследование сорбционных взаимодействий мирамистина с фосфатом целлюлозы в водородной и солевой (Na) форме, а также проведена оценка скорости высвобождения активного вещества из гидрогеля с целью получения на его основе пористой ранозаживляющей повязки с иммобилизованным антибактериальным веществом. Выбор фосфата целлюлозы (ФЦ) в качестве гелеобразующего компонента обусловлен такими свойствами как низкая токсичность, биосовместимость, высокая сорбционная емкость по отношению к гидрофильным низко- и высокомолекулярным биологическим веществам основного характера [7]. В работах [2, 8, 9] приведены результаты получения пролонгированных форм мирамистина в виде гидрогелей на основе хитозана и радиационно-сшитых поливинилпирролидона, полиэтиленоксида, агара, в состав которых лекарственное вещество включено посредством физической сорбции. Наличие фосфорнокислых групп в составе целлюлозы позволяет осуществить иммобилизацию молекул мирамистина не только за счет водородных связей и гидрофобных контактов, но также электростатического взаимодействия.

Экспериментальная часть

В работе использовались хлопковая целлюлоза в виде бязи, имеющая структурную модификацию целлюлозы I, ортофосфорная кислота (ч, $\rho_4^{20}=1.698$ г/см³; C=85.4%), трибутилфосфат (хч, Alfa Aesar, $\rho_4^{20}=0.98$ г/см³), оксид фосфора (V) (ч), ацетонитрил, метанол для градиентной ВЭЖХ, этанол (96%), гидроксид натрия (ч), хлорид натрия (ч). В качестве действующего вещества использовали стандартный образец мирамистина ФС 42-3498-98 (бензилдиметил[3-(миристиламино)пропил]аммоний хлорид, моногидрат) с содержанием основного вещества 95.6%:



Фосфорилирование хлопковой целлюлозы осуществляли смесью ортофосфорной кислоты, оксида фосфора (V) и трибутилфосфата при массовом соотношении целлюлоза : H₃PO₄ : P₂O₅ : Bu₃PO₄=1:8.5:6.5:4.9. Процесс этерификации проводили в течение 24 ч при температуре 40°C согласно методу [10]. Содержание фосфора в ФЦ определяли реакцией с молибдатом аммония, описанной в монографии [11]. Образцы ФЦ после обработки в указанной смеси находились в H-форме. В Na-форму фосфорнокислотный катионит переводили обработкой 30% раствором NaCl в водно-этанольной смеси (содержание спирта 70%, модуль ванны 1 : 20 г/см³), подщелоченным NaOH до pH 11-12 с последующей отмывкой водой до pH 7.4. ИК-спектры были записаны при комнатной температуре на ИК-спектрометре Bruker ALPHA с приставкой ATR Di в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Сорбцию лекарственного вещества из водных растворов гидрогелем на основе ФЦ изучали в статических условиях при температуре 25°C и отношении массы сорбента к объему раствора мирамистина 1 : 200 (диапазон изменения исходных



концентраций мирамистина составлял $0.3 \cdot 10^{-3} - 1.31 \cdot 10^{-2}$ ммоль/см³; молярное соотношение фосфатная группа : мирамистин варьировало в интервале 1 : 0.01 - 1 : 0.58). Время сорбции составляло 3 ч, и как показало предварительное исследование кинетики сорбции, было достаточным для установления сорбционного равновесия. По окончании сорбции избыток раствора из гидрогелевой формы удаляли фильтрованием на стеклянном фильтре с размером пор 40 мкм, отбирали аликвоту и определяли содержание мирамистина методом ВЭЖХ.

Для количественной оценки ионообменного процесса использовали концентрационный коэффициент ионного обмена:

$$K_N^{MP} = \frac{(\bar{C}_{MP})_u \cdot C_H}{C_{MP} \cdot \bar{C}_H},$$

где $(\bar{C}_{MP})_u$, \bar{C}_H , C_{MP} , C_H – равновесные концентрации катионов мирамистина и водорода в фазе ионита и внешнего раствора, соответственно, мг-экв/см³.

Концентрацию ионов водорода в фазе гидрогеля определяли из соотношения:

$$\bar{C}_H = \alpha \cdot OE_1 / Q,$$

где Q – степень набухания катионита, см³/г; α – степень диссоциации фосфорнокислых групп по первой ступени (pK_a 2.7), рассчитанная на основании результатов потенциометрического титрования при ионной силе 0.05 [12]; OE_1 – обменная емкость по первой точке эквивалентности (4.5 мг-экв/г).

Коэффициент распределения (K_d) определяли как отношение концентрации мирамистина (\bar{C}_{MP}) в растворе фазы набухшего ФЦ и внешнего раствора.

Изучение скорости высвобождения мирамистина из образцов ФЦ проводили методом диализа через полупроницаемую мембрану при температуре 37°C. Для этого навеску ФЦ (0.5 г), содержащую терапевтическую дозу активного вещества (5 и 10 мг), предварительно набухшую в течение 15 мин в 10 мл воды, наносили на внутреннюю поверхность

мембраны, которую помещали в стакан с 50 см³ 0.9 % NaCl. Скорость перемешивания внешнего раствора составляла 300 об/мин. Через заданные промежутки времени отбирали аликвоту раствора для анализа, а в стакан добавляли физиологический раствор для поддержания постоянного объема. В качестве контроля во всех опытах использовали 10 см³ раствора мирамистина с таким же содержанием, как и в суспензии с гидрогелем, который термостатировали и перемешивали также как и суспензию.

Содержание мирамистина в составе пористой салфетки определяли на хроматографе Agilent 1200 согласно модифицированной нами методике [2] при следующих условиях: колонка – Nucleodur C8 Gravity (длина 250 мм, диаметр 4.6 мм); размер частиц – 5 мкм; подвижная фаза – 0.05 М раствор ацетата аммония в смеси метанол : вода = 93 : 7; скорость элюента (подвижной фазы) – 1 см³/мин; объем вводимой пробы – 100 мкл; температура колонки – 25°C; длина волны – 261.4 нм, сканирование проводилось в диапазоне 200-400 нм; время анализа – 15 мин.

Модификация методики количественного определения содержания мирамистина в составе пористой салфетки заключалась в выборе условий экстракции для полного извлечения мирамистина из состава гидрогеля, а также условий очистки растворов от мешающих последующему хроматографическому анализу микроволокон ФЦ. Исходя из физико-химических свойств мирамистина (соль сильного органического основания с гидрофобными и гидрофильными группами), а также из литературных данных, для экстракции активного вещества использовали растворы соляной кислоты разной концентрации (0.1-0.3 М) в воде и водно-этанольной смеси (содержание спирта – 50.0, 70.0 и 86.8%). Массовое соотношение навеска салфетки : экстрагент подобрано экспериментальным путём,

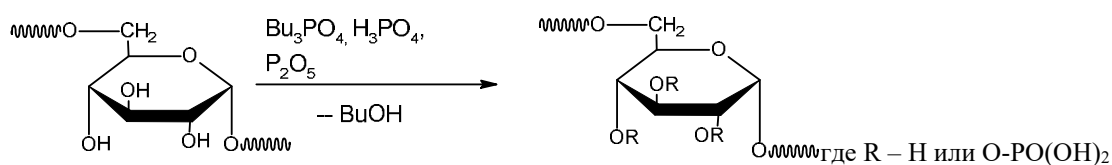


Рис. 1. Схема реакции этерификации целлюлозы в системе ортофосфорная кислота-трибутилфосфат-оксид фосфора (V)

Fig. 1. Scheme of the cellulose esterification reaction in the phosphoric acid-tributyl phosphate-phosphorus(V) oxide system

учитывая степень набухания салфеток, а также концентрацию мирамистина в испытуемом растворе, которая должна быть выше предела количественного определения. Нами установлено, что значимыми факторами, ответственными за степень извлечения мирамистина, является продолжительность перемешивания, содержание спирта в растворе. На основании полученных данных количество мирамистина в составе катионита осуществляли следующим образом: 0.100-0.300 г сухой салфетки (с учетом предварительно ориентировочно рассчитанного значения количества сорбированного мирамистина) помещали в 10-100 см³ 0.1 М раствора HCl в водно-спиртовой смеси (содержание спирта – 50%). Экстракцию проводили путем встряхивания на шейкере ИКА® 130 basic (Германия) в течение 2.5 ч при скорости 320 об/мин. Суспензию центрифугировали при 7000 об/мин в течение 30 мин и фильтровали через стеклянный фильтр с размером пор 40 мкм. Отбирали супернатант, который повторно фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Для приготовления раствора стандартного образца (PCO) 0.025 г мирамистина растворяли в 100 см³ 0.1 М раствора соляной кислоты в 50% этиловом спирте. Полученный раствор разбавляли в 10 раз. Содержание мирамистина (X, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{S_1 \cdot m_0 \cdot P}{S_0 \cdot m_1 \cdot (100 - W_0) \cdot 100},$$

где S₁ – среднее значение площадей пиков мирамистина, рассчитанное из хроматограмм испытуемого раствора; S₀ –

среднее значение площадей пиков мирамистина, рассчитанное из хроматограмм стандартного раствора мирамистина; m₀ – масса навески мирамистина, мг; P – содержание основного вещества в стандартном образце мирамистина, %; m₁ – масса салфетки ФЦ с мирамистином, г; W₀ – влажность салфетки, %.

Обсуждение результатов

Реакция фосфорилирования целлюлозы в системе ортофосфорная кислота – оксид фосфора(V) – трибутилфосфат может быть представлена в виде следующей схемы (рис. 1). Полученная в указанной этерифицирующей смеси фосфорилированная целлюлоза представляет собой рентгеноаморфную пористую волокнистую матрицу с высокой удельной поверхностью, высоким содержанием фосфорнокислых групп (обменная емкость – 4.5 ммоль/г), быстро набухающую в воде (5-15 мин). Узлами структурной сетки (на макроуровне) являются места переплетения микроволокон, зафиксированных друг с другом межмолекулярными водородными связями, при этом значительную часть объема полимерной матрицы занимают сообщающиеся между собой крупные поры, диаметр которых находится в диапазоне 10-150 мкм. Пористые салфетки на основе ФЦ в H- и Na- форме обладают высокой степенью водопоглощения (100-120 г/г), высокой степенью набухания (Q=36.9 г/г, Na-форма ФЦ) и (Q=26.9 г/г, H-форма ФЦ) и под действием воды, физиологического раствора

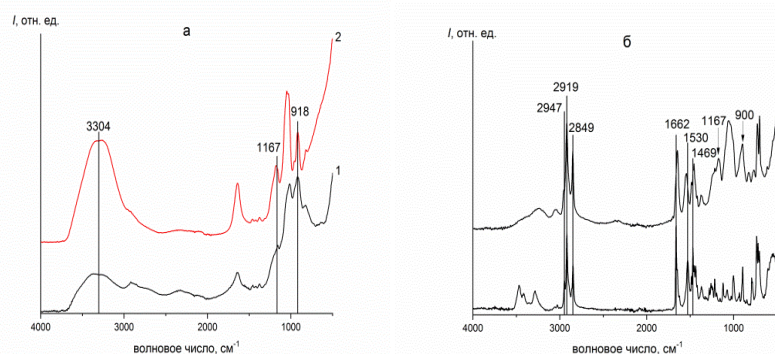


Рис. 2. ИК-спектры ФЦ в Н-(1а) и Na-формах (2а), мирамистина (1б) и продукта взаимодействия мирамистина с ФЦ-Н (2б, содержание активного вещества 1,2 ммоль/г)
Fig. 2. IR spectra of PC in H-(1a) and Na-forms (2a), miramistin (1b) and the reaction product of miramistin with PC-N (2b, active substance content 1.2 mmol/g)

превращается в гидрогель, в результате чего создаются условия для пролонгированного выделения лекарственного вещества.

На рис. 2 представлены ИК-спектры ФЦ в водородной и солевой форме, а также мирамистина и продукта его взаимодействия с ФЦ-Н. Видно, что для исследованных образцов фосфорилированной целлюлозы характерны полосы поглощения в области 1050 см^{-1} (валентные колебания связей С–О–Р); 918 см^{-1} (валентные колебания связей Р–О–Н) и плеча с максимумом вблизи 1167 см^{-1} (полоса поглощения группы Р=О) [10–13]. Следует отметить, что в ИК-спектрах образцов ФЦ наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 918 см^{-1} при переходе от Н- к Na-форме. Наблюдаемое спектральное изменение находится в согласии с литературными данными, свидетельствующими о наличии взаимосвязи между понижением интенсивности данной полосы и повышением степени ионизации фосфорнокислых групп [13]. Для ИК-спектра мирамистина (рис.2, б) характерны полосы поглощения при $2947, 2919, 2849\text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям С–Н групп. Полоса поглощения при 1469 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями бензольного кольца, а полосы поглощения при 1662 и 1530 см^{-1} – колебаниями С=О и N–H групп.

Таким образом, анализ приведенных ИК-спектров свидетельствует о том, что: 1) в продукте взаимодействия мирамистина с фосфорилированной целлюлозой полосы поглощения мирамистина в области $2947\text{--}2849\text{ см}^{-1}$, $1662\text{--}1469\text{ см}^{-1}$ остаются неизменными и свидетельствуют о наличии в составе гидрогеля активного вещества; 2) основными центрами сорбции мирамистина являются фосфорнокислые группы (уменьшается интенсивность полосы поглощения, соответствующая колебаниям незамещенных групп Р–О–Н, наблюдается смещение ее в область меньших частот (900 см^{-1})); 3) сорбция мирамистина сопровождается разрушением системы водородных связей между гидроксильными группами ФЦ (уменьшается интенсивность полосы поглощения в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$).

При изучении селективности сорбции мирамистина ФЦ возникла необходимость разработки методики определения содержания активного вещества в составе катионита и равновесных растворах. Причина этого заключалась том, что спектрофотометрический метод определения мирамистина, который хорошо реализуется в водных растворах, в ряде случаев оказался непригодным для многокомпонентных растворов, а также при низких концентрациях мирамистина.

В работе для анализа содержания мирамистина был использован метод

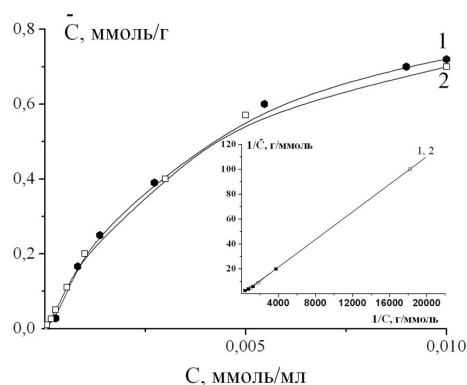


Рис. 3. Изотермы сорбции мирамистина на фосфате целлюлозе в H- (1) и Na-(2) формах. Линеализированные изотермы сорбции мирамистина ФЦ в H- и Na-формах в координатах уравнения Ленгмюра

Fig. 3. Sorption isotherms of miramistin on cellulose phosphate in H-(1) and Na-(2) forms. Linearized sorption isotherms of miramistin PC in H- and Na-forms in the coordinates of the Langmuir equation

ВЭЖХ, разработанный нами на основе известного способа определения его в составе нейтрального гидрогеля [2]. Для проверки приемлемости метода была выполнена его валидация в соответствии с рекомендациями, предъявляемыми к анализу лекарственных форм. В качестве критериев применимости были использованы следующие валидационные параметры: специфичность, линейность (коэффициент корреляции 0.9996), аналитическая область ($15.0-35.0 \text{ мкг/см}^3$), прецизионность (относительное стандартное отклонение (RSD) 1.25%), правильность (процент восстановления 101.1), предел количественного обнаружения (12 мкг/см^3). Полученные данные свидетельствовали о том, что методика количественного определения мирамистина не имеет статистически значимой систематической ошибки, характеризуется достаточной правильностью, сходимостью и позволяет определить мирамистин при низких концентрациях.

Изотермы сорбции мирамистина образцами ФЦ в H- (pH 3.0) и Na- (pH 7.4) формах представлены на рис. 3. Видно, что количество сорбированного мирамистина на ФЦ-H и ФЦ-Na практически

одинаково, и изотермы сорбции мирамистина ФЦ описывается уравнением Ленгмюра.

В табл. 1 приведены значения концентрационного коэффициента ионного обмена, вклады ионообменной составляющей в величину сорбции, рассчитанные на основании экспериментальных результатов для системы мирамистин – ФЦ-H. При этом учитывалось, что в диапазоне pH сорбционного процесса (pH 3.0-2.5) фосфорнокислые группы катионита диссоциируют только по первой ступени, и полиэлектролит ведет себя как моноосновный.

Из полученных результатов следует, что в интервале концентрации внешнего раствора мирамистина $0.3 \cdot 10^{-3}-1.4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ сорбция мирамистина на H-форме фосфата целлюлозы осуществляется посредством ионного обмена и находится в пределах $0.05-0.25 \text{ ммоль/г}$ ($22.0-109.8 \text{ мг/г}$). В данном диапазоне концентраций наблюдается высокая степень извлечения мирамистина из фазы внешнего раствора, которая составляет приблизительно 90%. По мере дальнейшего роста концентрации мирамистина наблюдается резкое падение избирательности сорбции (уменьшаются концентрационный коэффициент

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные величины по сорбции мирамистина фосфатом целлюлозы в Н-форме (обменная емкость – 4.5 ммоль/г)*

Table 1. Experimental and calculated values for the sorption of miramistin by cellulose phosphate in the H-form (exchange capacity – 4.5 mmol/g)

$C_{MP} \cdot 10^3$, моль/дм ³	\bar{C}_{MP} , ммоль/г	pH	Q, см ³ /г	\tilde{K}	K _d	$\bar{C}_{MP}^{ион}$, ммоль/г	W, %
-	-	3.10	26.9			-	-
0.3	0.05	3.05	26.4	0.79	568.0	0.05	92.6
0.8	0.15	3.00	24.6	0.63	407.6	0.15	90.2
1.4	0.25	2.91	24.5	0.67	326.8	0.24	87.6
2.7	0.40	2.89	24.1	0.27	135.5	0.25	73.3
5.5	0.63	2.70	21.0	0.25	75.0	0.39	56.4
13.1	0.72	2.55	16.1	0.15	6.2	0.54	29.0

* C_{MP} – концентрация мирамистина во внешнем растворе; \bar{C}_{MP} – количество сорбированного мирамистина; $\bar{C}_{MP}^{ион}$ – количество мирамистина в фазе гидрогелей, сорбированного по ионообменному механизму; \tilde{K} – концентрационный коэффициент ионного обмена; W – степень включения мирамистина в состав ФЦ. Концентрация ионов водорода в фазе образцов ФЦ с включенным мирамистином варьирует в пределах 0.14-0.15 мг-экв/см³.

ионного обмена, коэффициент распределения), и эффективность включения мирамистина в фазу фосфата целлюлозы резко снижается. Рост содержания катионов мирамистина в составе гидрогеля сопровождается уменьшением степени набухания. Причинами этого могут быть: влияние гидрофобных участков мирамистина на структуру связанной воды в полимере, образование ассоциированными гидрофобными участками межмолекулярных сшивок, что приводит к увеличению концентрации фосфорнокислых групп в составе ФЦ, образованию прочных водородных связей между ними.

Из полученных результатов следует, что предельная сорбционная емкость ФЦ по отношению к мирамистину составляет небольшую долю обменной емкости по первой ступени (17%). Следует отметить, что низкая степень насыщения катионов органическими соединениями является типичным явлением и зависит от нескольких факторов, среди которых важнейшими являются неоднородность функциональных групп и ситовый эффект.

Для сравнения приведен профиль высвобождения мирамистина через полупроницаемую мембрану из растворов с такой же концентрацией активного веще-

салфетки Na-ФЦ с содержанием активного вещества 5.0 и 10.0 мг/г. В качестве контрольного приведен профиль высвобождения мирамистина через полупроницаемую мембрану из растворов с такой же концентрацией активного вещества. Из полученных результатов следует, что все кривые выделения мирамистина через полупроницаемую мембрану аналогичны, и для них характерно наличие двух участков: быстрая десорбция некоторой части лекарственного вещества (до 20% в течение часа) и последующий протяженный участок (3-24 час), в течение которого мирамистин высвобождается с практически постоянной скоростью. Из рис. 3 видно, что включение мирамистина в состав Na-ФЦ приводит к значительному замедлению его высвобождения по сравнению с контрольным раствором.

Так, в присутствии гидрогеля 50% мирамистина высвобождается за 20 час, а в контрольном варианте (без ФЦ) – через 9 час. Замедление скорости высвобождения мирамистина по сравнению с контрольным раствором обусловлено электростатическим взаимодействием между фосфатными группами ФЦ и диффундирующим веществом, что приводит к понижению концентрации свободных молекул активного вещества в растворе фазы

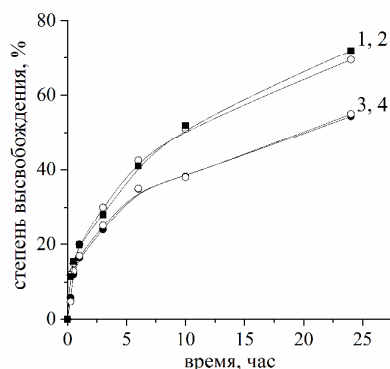


Рис. 4. Кинетические кривые высвобождения мирамистина из растворов (1, 2) и полимерной матрицы ФЦ с содержанием мирамистина 5 и 10 мг (3, 4) в физиологический раствор
 Fig. 4. Kinetic curves of miramistin release from solutions (1, 2) and PC polymer matrix containing 5 and 10 mg of miramistin (3, 4) into a physiological solution

Таблица 2. Коэффициенты детерминации (R^2) математических моделей и константы скорости высвобождения мирамистина из гидрогелей фосфата целлюлозы
 Table 2. Determination coefficients (R^2) of mathematical models and rate constants of miramistin release from cellulose phosphate hydrogels

Образец	Уравнение нулевого порядка		Уравнение первого порядка		Уравнение Higuchi		Уравнение Ritger-Peppas		
	K_0	R^2	K_1	R^2	K_H	R^2	K_{RP}	R^2	n
Гидрогель мирамистина (10 мг/г)	2.02	0.8986	0.0304	0.9526	11.14	0.9947	12.84	0.99804	0.468
Гидрогель мирамистина (5 мг/г)	1.95	0.9137	0.0283	0.9575	10.68	0.9942	11.47	0.9969	0.479

катионита по сравнению с контрольным раствором. Видно, что степень высвобождения мирамистина практически не зависит от содержания активного вещества в гидрогеле, следовательно, чем выше концентрация антимикробного вещества в составе ФЦ, тем большее количество его выделяется во внешний раствор.

Для описания процесса высвобождения мирамистина из фазы ФЦ были использованы различные математические зависимости (табл. 2). Значения коэффициента корреляции при линейаризации кривых высвобождения показывают, что для описания процесса высвобождения мирамистина из состава ФЦ наиболее подходящими являются модели Higuchi и

Ritger-Peppas. Показатель n в кинетическом уравнении Ritger-Peppas, близкий к значению 0.5 свидетельствует о том, что высвобождение мирамистина осуществляется по диффузионному механизму.

Заключение

Таким образом, в работе получена макропористая микроволокнистая салфетка на основе фосфата целлюлозы с включенным мирамистином, которая в условиях *in vitro* обладает длительным пролонгированным эффектом. Определены вклады обменной и необменной составляющих в общую величину сорбции мирамистина катионитом. Сделан вывод, что замедление скорости высвобождения



мирамистина по сравнению с контрольным раствором обусловлено электростатическим взаимодействием между фосфатными группами фосфорилированной целлюлозы и диффундирующим веществом. Введение мирамистина в полученную салфетку ФЦ представляется перспективным при разработке новых материалов, которые способны создавать

Список литературы

1. Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A. Cationic surfactant coating nanodiamonds: Adsorption and peculiarities // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. Vol. 565. P. 25-29.
2. Чернецкая Ю.Г., Белковская Ю.Г., Трухачева Т.В., Жебентяев А.И., Петров П.Т. Разработка и валидация методики определения мирамистина в гидрогелевых полимерных матрицах с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Вестн. фармации*. 2010. Т.49, № 3. С. 67-77.
3. Park S.B., Lih E., Park K.S., Joung Y.K., Han D.K. Biopolymer-based functional composites for medical applications // *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 68. P. 77-105.
4. Ling S., Chen W., Fan Y., Zheng K., Jin K., Yu K., Buehler M.J., Kaplan D.L. Biopolymer nanofibrils: structure, modeling, preparation, and applications // *Progress in Polymer Science*. 2018. Vol. 85. P. 1-56.
5. Qureshi D., Nayak S.K., Maji S., Anis A., Kim D., Pal K. Environment sensitive hydrogels for drug delivery applications // *Eur. Polym. J.* 2019. Vol. 120. P 109220.
6. Ilgin P., Ozay H., Ozay O. A new dual stimuli responsive hydrogel: Modeling approaches for the prediction of drug loading and release profile // *Eur. Polym. J.* 2019. Vol. 113. P. 244-253.
7. Bezerra R.D.S., Morais A.I.S., Osajima J.A., Nunes L.C.C., Felho E.C.S. Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for

влажную среду, оптимальную для миграции эпителиальных клеток, и обладают антимикробным эффектом.

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.

the incorporation/release of amitriptyline // *Int. J. Biol. Macromol.* 2016. Vol. 86. P. 362-375.

8. Бркич Л.Л., Маркин П.А., Москалева Н.Е., Пятигорская Н.В., Бркич Г.Э., Панов А.В., Грин М.А. Разработка и валидация методики определения лидокаина гидрохлорида и мирамистина в инновационном лекарственном средстве гель ранозаживляющий // *Химико-фармацевт. журн.* 2020. Т. 54, № 1. С. 38-42.

9. Brkich L.L., Pyatigorskaya N.V., Brkich G.E., Belov A.A., Krashyuk J.J. Miramistin as an antimicrobial component in the innovative substance of Chitosan-Miramistin Complex (CMC) for the treatment of infected wounds of various genesis // *J. Pharm. Sci. Res.* 2018. Vol. 10, no. 8. P. 2027-2029.

10. Юркштович Н.К., Голуб Н.В., Юркштович Т.Л., Алиновская В.А. Исследование кинетики процесса фосфорилирования регенерированной целлюлозы в системе $H_3PO_4 + (BuO)_3PO + P_2O_5$ // *Журнал БГУ. Химия*. 2017. № 1. С. 16-24.

11. D.E.C. Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology. London: New York. Boca Raton. 2013. 1439 p.

12. Юркштович Т.Л., Голуб Н.В., Солоневич С.О., Юркштович Н.К., Бычковский П.М., Костерова Р.И., Алиновская В.А. Влияние состава этерифицирующей смеси на кислотные свойства гелеобразующих фосфорилированных полисахаридов // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93, №9. С. 1401-1409.

13. Зареченский В.М., Хорошевский Ю.М., Суров Ю.Н. Механизм кислотно-



основных равновесий фосфорнокислотного катионита КФП-12/0.8 // *Журн. прикл. химии*. 1989. Т. 62, №8. С. 1724-1727.

References

1. Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A., Cationic surfactant coating nanodiamonds: Adsorption and peculiarities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019; 565: 25-29. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.057>
2. Chernetskaya Y.G., Belkovsraya Y.G., Trukhachova T.V., Zhebentyaev A.J., HPLC method development and validation for myramistin determination in hydrogel polymer matrixes. *Vestnik farmacii*. 2010; 49(3): 67-77. (In Russ.)
3. Park S.B., Lih E., Park K.S., Joung Y.K., Han D.K., Biopolymer-based functional composites for medical applications. *Progress in Polymer Science*. 2017; 68: 77-105. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.003>
4. Ling S., Chen W., Fan Y., Zheng K., Jin K., Yu K., Buehler M.J., Kaplan D.L., Biopolymer nanofibrils: structure, modeling, preparation, and applications. *Progress in Polymer Science*. 2018; 85: 1-56. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.004>
5. Qureshi D., Nayak S.K., Maji S., Anis A., Kim D., Pal K., Environment sensitive hydrogels for drug delivery applications. *European Polymer Journal*. 2019; 120: 109220. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109220>
6. Ilgin P., Ozay H., Ozay O., A new dual stimuli responsive hydrogel: Modeling approaches for the prediction of drug loading and release profile. *European Polymer Journal*. 2019; 113: 244-253. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.003>
7. Bezerra R.D.S., Morais A.I.S., Osajima J.A., Nunes L.C.C., Felho E.C.S., Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016; 86: 362-375. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.063>
8. Brkich L.L., Markin P.A., Moskaleva N.E., Pyatigorskaya N.V. Brkich A.V. Development and validation zhurnal. of the method for determining lidocain and miramistin in innovative wound. *Khimiko-farmaceuticheskii zhurnal*. 2020; 54(1): 38-42. <https://doi.org/10.30906/0023-1134>. (In Russ.)
9. Brkich L.L., Pyatigorskaya N.V., Brkich G.E., Belov A.A., Krashyuk J.J. Miramistin as an antimicrobial component in the innovative substance of Chitosan-Miramistin Complex (CMC) for the treatment of infected wounds of various genesis. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Res*. 2018; 10(8): 2027-2029. (In Russ.)
10. Yurkshtovich N.K., Golub N.V., Yurkshtovich T.L., Mironchik V.O., Alinovskaya V.A., Kinetics research of the process of phosphorylation of regenerated cellulose in the system phosphoric acid – tributyl phosphate – phosphorus oxide(V). *J. Belarus state univ. chem*. 2017; 1: 16-24. (In Russ.)
11. D.E.C. Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology. London, New York. Boca Raton, 2013, 1439 p.
12. Yurkshtovich T.L., Golub N.V., Solomevich S.O., Yurkshtovich N.K., Bychkovsky P.M., Kosterova R.I., Alinovskaya V.A. Effect of the composition of the esterifying mixture and the nature of the polysaccharide on the acidic properties of phosphoric acid cationites. *Rus. J. Phys. Chem*. 2019; 93(9): 1401-1409. (In Russ.)
13. Zarechensky V.M., Khoroshevsky Yu.M., Surov Yu.N., Mechanism of acid-base equilibria of phosphoric acid cationite CFP-12/0.8. *Rus. J. Appl. Chem*. 1989; 62(8): 1724-1727.



Информация об авторах / Information about the authors

Т.Л. Юркштович – заведующая лабораторией химии полисахаридов, к.н.х., Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

Н.К. Юркштович – заместитель директора по научной работе, к.х.н., Государственное предприятие «Академфарм», Минск, Беларусь

Н.В. Голуб – ст. научн. сотр. лаборатории химии полисахаридов, к.н.х., Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

Р.И. Костерова – научн. сотр. лаборатории химии полисахаридов, Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

Ю.И. Пристромова – аспирант, мл.н.с. лаборатории химии полисахаридов, Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

С.О. Соломевич – ст. научн. сотр. лаборатории химии полисахаридов, к.н.х., Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

T.L. Yurkshtovich – Ph.D. (chemistry), head of the laboratory of polysaccharide chemistry, Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: yurk@bsu.by

N.K. Yurkshtovich – Ph.D. (chemistry), deputy Director for Scientific Republican Production Unitary Enterprise "Academpharm"; Minsk, Belarus, e-mail: yurkshtovich@tut.by

N.V. Golub – Ph.D. (chemistry), senior research of the laboratory of polysaccharide chemistry, Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: natali.golub@tut.by

R.I. Kosterova – researcher of the laboratory of polysaccharide chemistry, Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus

Yu.I. Pristromova – the postgraduate student, Belarusian State University, junior researcher of the laboratory of polysaccharide chemistry, Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: prystromyi@gmail.com

S.O. Solomevich – Ph.D. (chemistry), senior research of the laboratory of polysaccharide chemistry, Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: sergejsolomevich@gmail.com

Статья поступила в редакцию 19.07.2022; одобрена после рецензирования 7.12.2022; принята к публикации 21.12.2022.

The article was submitted 19.07.2022; approved after reviewing 7.12.2022; accepted for publication 21.12.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 621.039.75

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10995

Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода

Екатерина Александровна Тюпина¹✉, Артем Викторович Прядко¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, tk1972@mail.ru✉

Аннотация. Задачами настоящей работы является разработка сорбента для радиоактивного иода в анионных формах на основе бентонитовой глины с нанесённым на поверхность хлоридом серебра и исследование его устойчивости в агрессивных средах. В представленной работе наносили хлорид серебра на поверхность бентонита осаждением из раствора хлорида диамина серебра при его выпаривании. Образование хлорида серебра подтверждали, исследуя образец модифицированного бентонита методом рентгенофазового анализа. Изучение поверхностных свойств природного и модифицированного бентонита методом низкотемпературной адсорбции газов показало, что хлорид серебра осаждается преимущественно в пространстве микропор, что затрудняет вымывание нанесённого серебра, а также приводит к устойчивости сорбента к действию света. Методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии получены данные о распределении хлорида серебра на поверхности бентонита. Исследовали сорбцию микроколичеств ¹³¹I в форме иодид-анионов из дистиллированной воды образцами природного и модифицированного бентонита. Для обоих образцов бентонита сорбционное равновесие устанавливалось в течение 1 часа, однако равновесная степень сорбции иода на бентоните с нанесённым хлоридом серебра составила 99±14%, в то время как на природном бентоните – всего 32±13%. Как показали исследования устойчивости разработанного материала, в дистиллированной воде и модельном растворе подземных вод Нижнеканского кристаллического массива вымывается не более 10% от нанесённого на сорбент серебра, доля растворённого серебра в 1М растворах нитрата и сульфата калия – 25 и 27% соответственно, около 40% серебра растворяется в растворах азотной кислоты, при этом зависимости доли растворённого серебра от концентрации кислоты не обнаружено. Таким образом, даже при воздействии агрессивных сред, которые не допускаются проектами хранилищ РАО, полного вымывания нанесённого серебра не происходит, что подтверждает сохранение эксплуатационных свойств разработанного сорбента. В результате исследования получен сорбент на основе бентонитовой глины с иммобилизованным на его поверхность хлоридом серебра, продемонстрированы высокая степень и скорость сорбции иода-131 в форме иодид-анионов, а также высокая устойчивость сорбента в агрессивных средах.

Ключевые слова: бентонит, радиоактивные отходы, иод, сорбция, хлорид серебра.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №22-29-00607 «Разработка серебросодержащих сорбентов на основе бентонита для фиксации анионных форм радиоактивного иода в хранилищах радиоактивных отходов».

Для цитирования: Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 74-85. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10995>

Original article

Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species

Ekaterina A. Tyupina¹✉, Artem V. Pryadko¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, tk1972@mail.ru ✉

© Тюпина Е. А., Прядко А. В., 2023



Abstract. The objectives of this study were the development of a sorbent for radioactive iodine in anionic forms based on bentonite clay with silver chloride deposited on the surface and the investigation of its stability in aggressive media. In the presented study, silver chloride was applied to the surface of bentonite by precipitation from a silver diamine chloride solution during evaporation. The formation of silver chloride was confirmed by examining a sample of modified bentonite by X-ray phase analysis. The study of the surface properties of natural and modified bentonite using the low-temperature adsorption of gas showed that silver chloride is deposited mainly in the space of micropores, which complicates the washing out of the deposited silver, and also leads to the stability of the sorbent to the action of light. Scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy were used to obtain data on the distribution of silver chloride on the surface of bentonite. The sorption of microquantities of ^{131}I in the form of iodide anions from distilled water with samples of natural and modified bentonite was investigated. For both bentonite samples, the sorption equilibrium was established within 1 hour; however, the equilibrium degree of iodine sorption on bentonite with applied silver chloride was $99\pm 14\%$, while on natural bentonite it was only $32\pm 13\%$. Studies of the stability of the developed material, in distilled water and a model solution of groundwater of the Nizhnekansky crystalline massif demonstrated, that not more than 10% of the silver deposited on the sorbent was washed out, the proportion of dissolved silver in 1 M solutions of potassium nitrate and sulphate was 25 and 27%, respectively, about 40% of silver was dissolved in nitric acid solutions, the dependence of the proportion of dissolved silver on the acid concentration was not revealed. Thus, even under the influence of aggressive environments, which are not allowed by RW storage projects, the applied silver was not completely washed out, which confirms the preservation of the operational properties of the developed sorbent. As a result of the study, a sorbent based on bentonite clay with silver chloride immobilized on its surface was obtained, a high degree and rate of sorption of iodine-131 in the form of iodide anions, as well as a high stability of the sorbent in aggressive environments were demonstrated.

Keywords: bentonite, radioactive waste, iodine, sorption, silver chloride.

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-29-00607 "Development of silver-containing sorbents based on bentonite for the fixation of anionic forms of radioactive iodine in radioactive waste storages."

For citation: Тупина Е.А., Прыдко А.В. Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 74-85. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10995>

Введение

Одним из основных продуктов деления ^{235}U , образующимся при эксплуатации ядерных реакторов, является ^{129}I , представляющий высокую радиэкологическую опасность для биосферы ввиду большого периода полураспада (15.7 млн. лет), мобильности в окружающей среде и способности накапливаться в щитовидной железе [1]. В процессе переработки отработавшего ядерного топлива ^{129}I переходит в газовую фазу, откуда с помощью содощелочных скрубберов происходит его улавливание и перевод в анионные формы I^- и IO_3^- , в которых радиоидод включается в состав образующихся радиоактивных отходов (РАО) [2].

В настоящий момент в России для окончательной изоляции РАО ведётся создание приповерхностных и глубинного хранилищ, необходимым компонентом которых являются инженерные барьеры безопасности (ИББ), в том числе буфер-

ные материалы, подстилающие и покрывающие экраны, предназначенные для изоляции упаковок РАО от природных вод и предотвращения миграции радионуклидов в окружающую среду в случае разрушения контейнеров и консервирующих матриц отходов. В качестве материала для создания различных типов ИББ особенно перспективны бентонитовые глины, обладающие высокими гидроизоляционными свойствами и способные сорбировать радионуклиды, находящиеся в катионных формах [3-7], однако, представленный анионными формами радиоидод свободно диффундирует сквозь бентонитовые барьеры [8]. Включение в состав ИББ некоторого количества сорбента для анионов иода, позволит предотвратить миграцию этого радионуклида за пределы пунктов захоронения РАО.

Теоретическая часть

Известно, что для сорбции радиоактивного иода в анионных формах иссле-

дуются неорганические материалы, содержащие железо, медь, серу, висмут, серебро [9], а также слоистые двойные гидроксиды и органоглины [10]. Наиболее эффективны модифицированные серебром пористые материалы, локализирующие иод в виде нерастворимых в воде иодида и иодата серебра. Так, в работе [11] показано, что бентонит, межслоевое пространство которого на 75% насыщено катионами серебра Ag^+ , обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к хлорид- и иодид-анионам, при этом сорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких минут. При этом катионы серебра могут вымываться из межслоевого пространства при воздействии жидких сред с высокой ионной силой, что может привести к полной потере модифицированным бентонитом сорбционных свойств по отношению к галогенид-анионам. В работе [12] исследовано нанесение металлического серебра в количестве 7-32 масс.% на поверхность инертных пористых материалов, таких как активированные угли, молекулярные сита, диатомиты и ионообменные смолы, полученные материалы позволяют достичь степени сорбции иода 20-80%, при этом большая часть иода сорбируется в течение первых двух часов. Исследование сорбента $AgAg_2O$, представляющего собой силикагель с равномерно распределённым в поровом пространстве серебром в количестве 35.5 масс.%, показало его высокую эффективность и селективность для сорбции иодид-анионов [13]. Несмотря на это, использование серебра в форме металла в составе сорбента нецелесообразно, так как для взаимодействия металлического серебра с иодид-ионами необходимы окислительные условия и кислая среда [14].

Более перспективным для фиксации анионных форм иода представляется хлорид серебра, взаимодействующий с иодид-ионами с образованием иодида серебра ввиду того, что константа растворимости иодида серебра ($K_s(AgI)=8.52 \cdot 10^{-17}$)

значительно меньше константы растворимости хлорида серебра ($K_s(AgCl)=1.77 \cdot 10^{-10}$). Степень сорбции иода на $AgCl$ в нейтральной и щелочной среде достигает 90-95%, но для достижения сорбционного равновесия требуется несколько суток [15], что объясняется низкой удельной площадью поверхности хлорида серебра. Очевидно, что для решения этой проблемы возможно нанесение хлорида серебра на материалы с развитой поверхностью. Так, в работе [16] получали активированный уголь, содержащий хлорид серебра, пропуская через производящийся промышленно серебрясодержащий активированный уголь 2М соляную кислоту HCl в течение 8 часов. Полученный сорбент обладал высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам, а нанесённый хлорид серебра оказался практически не подверженным растворению как в кислой, так и щелочной среде. При этом следует отметить, что использование сорбентов на основе активированного угля в составе ИББ нецелесообразно ввиду низкой механической прочности активированного угля и, как следствие, недолговечности сорбента.

В работах [17-19] достаточно широко исследована модификация хлоридом серебра различных неорганических пористых материалов с целью получения антибактериальных агентов, однако по очевидным причинам сорбционные свойства модифицированных материалов по отношению к радиоiodу не исследовались. В работе [17] исследовано нанесение на бентонит хлорида, бромида и иодида серебра осаждением из суспензии глины в растворе нитрата серебра соляной кислотой, цетилтриметиламмония бромидом и иодидом калия соответственно. В исследовании [18] наносили хлорид серебра на мезопористый диоксид кремния, пропитывая его раствором нитрата серебра с последующей промывкой, сушкой и воздействием сухого хлороводорода. В ра-



боте [19] получали мезопористый диоксид кремния, содержащий AgCl, синтезом диоксида кремния и хлорида серебра в одной реакционной смеси.

Методики, основанные на одновременном синтезе хлорида серебра и материала основы (например, [19]), к бентонитовой глине неприменимы. При выборе способа нанесения хлорида серебра на бентонит необходимо учесть наличие его развитой внутренней поверхности, площадь которой превышает площадь внешней [20]. Использование методики, описанной в работе [17], может привести к осаждению хлорида серебра только на внешней поверхности бентонита. Методика, описанная в работе [18], позволяет добиться осаждения хлорида серебра во всём поровом пространстве, но её существенным недостатком является использование высокотоксичного газообразного хлороводорода. Достичь проникновения хлорида серебра вглубь частиц бентонита более простым и безопасным способом возможно при распределении серебра по всему объёму частиц бентонита в процессе его набухания и последующем протекании реакции осаждения хлорида серебра внутри частиц бентонита без внесения реактивов, подобно тому как это было осуществлено в разработанной нами ранее методике нанесения на поверхность бентонита металлического серебра [21].

Следует отдельно отметить, что важным аспектом эксплуатации сорбентов в составе ИББ является их устойчивость к различным воздействиям, способным привести к разрушению материала. Проведенные ранее исследования показали, что сам бентонит устойчив к воздействию агрессивных сред, как щелочных, так и кислотных [22-27], однако авторы [16, 28] обращают внимание на возможность вымывания нанесённых соединений серебра, что также приводит к существенному снижению эксплуатационных свойств сорбента. Например, согласно

исследованию [16], металлическое серебро, нанесённое на поверхность пористых материалов, в отличие от AgCl, легче подвержено вымыванию: уже в слабощелочных средах (pH=4.5-5) всё серебро в форме металла вымывается, в то время как серебро в форме хлорида в этих же условиях подвержено вымыванию в значительно меньшей степени.

Учитывая вышесказанное, задачами данной работы являлась разработка сорбента для радиоактивного йода в анионных формах на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, и исследование его устойчивости в агрессивных средах.

Экспериментальная часть

Исследовали нанесение хлорида серебра на поверхность бентонита месторождения Зырянское (Курганская обл., Россия) в количестве 7 масс.% по серебру от массы навески породы. Исследуемый бентонит представлен частицами размером от 0.5 до 26 мкм, большинство частиц имеет размер 21.3 мкм.

Для нанесения хлорида серебра готовили раствор, объём которого был равен водоёмкости навески бентонита с небольшим избытком. Навеску нитрата серебра AgNO₃, соответствующую заданному содержанию хлорида серебра, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды осаждали хлорид серебра AgCl стехиометрическим количеством хлорида калия и добавляли по каплям концентрированный раствор аммиака NH₃ до растворения выпавшего осадка. Навеску бентонита пропитывали полученным раствором в течение 24 часов для полного набухания породы, после чего сушили в сушильном шкафу при 90°C в течение 12 часов и измельчали. Образование хлорида серебра подтверждали, исследуя полученный материал методом рентгенодифракционного анализа при использовании дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия).

Поверхностные характеристики природного и модифицированного бентонита исследовали с помощью установки Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, США). Адсорбция проводилась при температуре жидкого азота (77.35 К). Адсорбентом служил азот с чистотой 99.999%, для калибровки объёма измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99.9999%). Расчёт удельной поверхности проводился методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30. Размер пор определяли по методу моделирования теории функциональной плотности (DFT), параметры микропористости – по методу Halsey в программном продукте Quantachrome. Образцы предварительно просушивали в вакуумной установке при 100°C в течение 8 часов.

Распределение хлорида серебра на поверхности бентонита исследовали методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 (Tescan, Чехия).

Для определения сорбционной способности полученного материала исследовали сорбцию микроколичеств ^{131}I в форме иодид-анионов из дистиллированной воды образцами природного и модифицированного бентонита при комнатной температуре и соотношении Т:Ж = 1:100. Исходная удельная активность жидкой фазы составляла $2 \cdot 10^3$ Бк/см³. Через 1, 2, 4, 6 и 24 часа после начала эксперимента взвесь центрифугировали при 8000 об/мин в течение 10 минут, отбирали 2 см³ пробу жидкой фазы, определяли скорость счёта ^{131}I в пробе с помощью гамма-спектрометра «Мультирадгамма» (НТЦ «Амплитуда», Россия) и рассчитывали степень сорбции радиоиода S , % по уравнению (1):

$$S = 100\% \cdot (I_0 - I)/I_0 \quad (1)$$

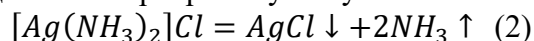
где I – скорость счёта ^{131}I в отобранной пробе жидкой фазы, I_0 – скорость счёта

^{131}I в пробе жидкой фазы, отобранной до начала эксперимента.

Для определения устойчивости разработанного материала в различных возможных условиях эксплуатации при изоляции РАО, на образцы бентонита с нанесённым хлоридом серебра воздействовали в течение 24 часов при соотношении Т:Ж = 1:10 дистиллированной водой; модельным раствором подземных вод Нижнеканского кристаллического массива ($1.40 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ Na^+ , $1.15 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ K^+ , $1.62 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Mg^{2+} , $5.99 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Ca^{2+} , $7.14 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Cl^- , $7.14 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ SO_4^{2-} , $1.40 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ HCO_3^- (далее – модельный раствор НКМ) [29]; 1 М растворами нитрата и сульфата калия, а также 1-3 М растворами азотной кислоты. После чего определяли содержание ионов серебра в жидкой фазе титрованием по методу Фольгарда [30] и рассчитывали долю растворённого серебра.

Обсуждение результатов

На рентгеновской дифрактограмме полученных образцов бентонита, приведенной на рисунке 1, видны отчётливые рефлексы хлорида серебра AgCl , что подтверждает образование данного соединения на бентоните. Раствор, которым пропитывали бентонит, содержал растворимый хлорид диамина серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, который в процессе набухания бентонита распределился по всему объёму частиц бентонита. Сушка привела к выпариванию аммиака и образованию хлорида серебра, осаждавшегося на поверхности глины, как показано в уравнении (2). При этом рефлексы других соединений серебра отсутствуют.



Поверхностные характеристики исследованных материалов приведены в таблице 1. По приведённым данным видно, что после нанесения хлорида серебра более, чем в три раза, снижается удельная площадь поверхности бентонита, а объём порового пространства – примерно вдвое.

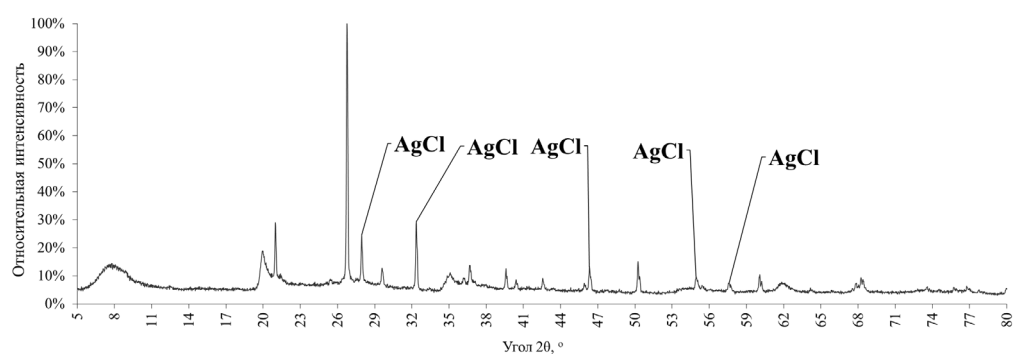


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма бентонита с нанесённым хлоридом серебра.
 Fig. 1. X-ray diffraction pattern of bentonite with deposited silver chloride

Таблица 1. Поверхностные характеристики природного и модифицированного бентонита.
 Table 1. Surface characteristics of natural and modified bentonite.

Метод	ВЕТ	DFT	Т-метод Halsey			
			Объем микропор, см ³ /г	Площадь поверхности S, м ² /г		
Образец	Удельная площадь поверхности S, м ² /г	Объем пор см ³ /г/средний размер пор, нм		микропор	остальная	суммарная
Природный бентонит	76	0.078/1.564	0.027	50	26	76
Бентонит с AgCl	23	0.041/3.775	0.004	5	18	23

При этом площадь поверхности микропор уменьшается более, чем в десять раз, объем микропор снижается более, чем в пять раз. Таким образом, можно предположить, что осаждение хлорида серебра происходит преимущественно в пространстве микропор, что и приводит к их закупориванию. На закупоривание преимущественно микропор указывает и то, что средний размер пор в процессе модификации бентонита увеличивается примерно в 2.4 раза. Важно отметить, что осаждение хлорида серебра преимущественно в микропорах затрудняет возможное вымывание нанесённого серебра в процессе эксплуатации сорбента, а также обуславливает устойчивость разработанного сорбента к действию света: согласно исследованию [18], все стадии реакции восстановления хлорида серебра на свету в поровом пространстве затруднены, вследствие чего данный процесс не протекает, несмотря на высокую удельную поверхность нанесённых частиц серебра.

Результаты исследования полученного сорбента методом СЭМ-ЭДС приведены на рисунке 2. Из данных рентгеновского картирования отмечено наличие в составе частиц модифицированного бентонита серебра и хлора, при этом распределение данных элементов на поверхности бентонита совпадает, что подтверждает образование хлорида серебра в процессе модификации. Отметим, что разработанная нами ранее методика нанесения серебра в форме металла [21] позволяет достичь более равномерного распределения серебра на поверхности бентонита, а нанесённое серебро затем может быть сравнительно легко переведено в требуемую химическую форму [31].

По результатам исследования сорбционных свойств природного и модифицированного бентонита (рисунок 3) показана высокая сорбционная способность модифицированного бентонита. Для всех исследованных образцов бентонита сорбционное равновесие устанавливалось в

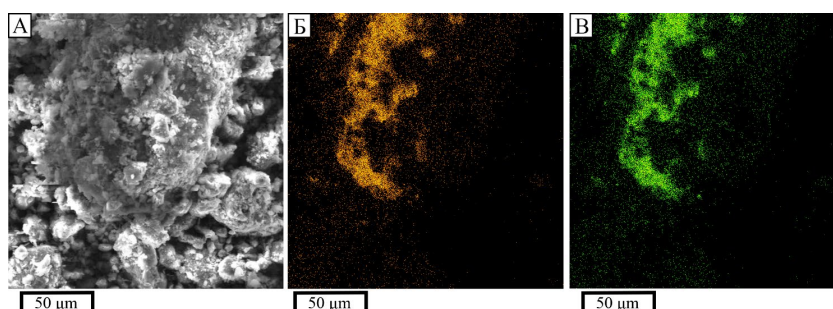


Рис. 2. Микрофотография модифицированного бентонита (А), рентгеновское картирование серебра (Б) и хлора (В) области, показанной на рисунке 2А.

Fig. 2. Micrograph of modified bentonite (A), X-ray mapping of silver (B) and chlorine (C) of the area shown in Figure 2A.

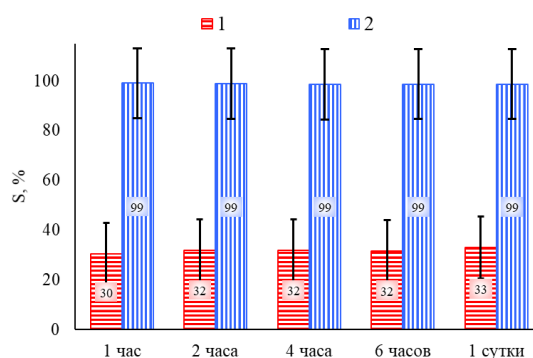


Рис. 3. Сорбция иода бентонитами: 1 – природный бентонит, 2 – бентонит с нанесённым на поверхность AgCl.

Fig. 3. Sorption of iodine by bentonites: 1 – natural bentonite, 2 – bentonite with AgCl deposited on the surface.

течение 1 часа, однако равновесная степень сорбции иода на бентоните с нанесённым хлоридом серебра составила $99 \pm 14\%$, в то время как на природном бентоните – всего $32 \pm 13\%$. Следует отметить, что полученный сорбент на основе бентонита с нанесённым хлоридом серебра по своим сорбционным свойствам не уступает разработанному ранее сорбенту AgAero [13], при этом отличаясь от него в 5 раз меньшим содержанием серебра.

Особое внимание в работе было уделено исследованию устойчивости полученного сорбента в средах, имитирующих различные возможные условия эксплуатации при хранении или захоронении РАО. Как видно из данных таблицы 2, как в дистиллированной воде, так и модельном растворе НКМ растворяется не более 10% от нанесённого на сорбент серебра, а в 1 М растворах нитрата и сульфата калия доля растворённого серебра

оказалась выше и составила 25 и 27% соответственно. Таким образом, нанесённое серебро при воздействии растворов электролитов преимущественно остаётся на поверхности бентонита, при этом сорбент более устойчив в средах с низкой ионной силой.

Также было исследовано воздействие на сорбент азотнокислых сред в качестве наиболее агрессивных. Следует отметить, что в проектах хранилищ РАО возникновение подобных условий исключено. Установлено, что около 40% серебра растворяется в растворах азотной кислоты, при этом зависимости доли растворённого серебра от концентрации кислоты не обнаружено. Таким образом, даже при воздействии агрессивных сред вымывания всего количества нанесённого хлорида серебра не происходит, что подтверждает сохранение эксплуатационных свойств разработанного сорбента.

Таблица 2. Растворение нанесённого хлорида серебра в различных средах.

Table 2. Dissolution of applied silver chloride in various media.

Воздействие	Доля растворённого серебра, % от количества нанесённого
Дистиллированная вода	9.94
Модельный раствор НКМ	9.19
1М раствор KNO_3	24.85
1М раствор K_2SO_4	26.81
1М азотная кислота HNO_3	39.56
2М азотная кислота HNO_3	41.13
3М азотная кислота HNO_3	41.12

Заключение

В результате исследования получен сорбент на основе бентонитовой глины с иммобилизованным на его поверхность хлоридом серебра и исследована его сорбционная способность по отношению к радиоiodу. Продемонстрированы высокая степень и скорость сорбции сорбентом иода в форме иодид-анионов, а также более высокая устойчивость нанесённого серебра в агрессивных средах, чем в случае сорбентов, содержащих металличе-

ское серебро. Можно заключить, что полученный перспективный сорбент в составе ИББ пунктов окончательной изоляции РАО будет способен предотвращать миграцию радиоактивного иода в окружающую среду.

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. Neeway J.J., Kaplan D.I., Bagwell C.E. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites // *Sci. Tot. Environ.* 2019. Vol. 691. P. 466-475.
2. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review // *J. of Nuclear Mat.* 2016. Vol. 470. P. 307-326.
3. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. *Обращение с радиоактивными отходами*. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 188 с.
4. Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения РАО в Нижнеканском массиве // *Радиоактивные отходы*. 2020. № 1 (10). С. 35-55.
5. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных

отходов // *Горный журнал*. 2016. №2. С. 81-87.

6. Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Appl. Geochem.* 2017. Vol. 87. P. 167-175.

7. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite // *Sci. Tot. Environ.* 2018. Vol. 610. P. 511-520.

8. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // *Clay Miner.* 2018. Vol. 53. P. 745-763.

9. Moore R.C., Pearce C.I., Morad J.W. et al. Iodine immobilization by materials through sorption and redox-driven processes: A literature review // *Sci. Tot. Environ.* 2020. Vol. 716. 132820.



10. Pearce C.I., Cordova E.A., Garcia W.L. et al Evaluation of materials for iodine and technetium immobilization through sorption and redox-driven processes // *Sci. Tot. Environ.* 2020. Vol. 716. 136167.
11. Buzetzky D., Nagy N.M., Kónya J. Use of silver – bentonite in sorption of chloride and iodide ions // *J. Rad. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 326. P. 1795-1804.
12. Richard H., Karg V., Schonfeld T. Sorbents for radioiodide on the basis of finely divided silver in porous materials // *J. Rad. Nucl. Chem.* 1984. Vol. 82/1. P. 81-91.
13. Asmussen R.M., Matyáš J., Qafoku N.P. et al. Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments // *J. Hazard. Mat.* 2019. Vol. 379. 119364.
14. Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N., Konovalova N.A. Chemistry of radioactive iodine in aqueous media: Basic and applied aspects // *Radiochem.* 2011. Vol. 53. P. 123-141.
15. Mostafa M., Ramadan H.E., El-Amir M.A. Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media // *J. Environ. Rad.* 2015. Vol. 150. P. 9-19.
16. Karanfil T., Moro E.C., Serkiz S.M. Development and Testing of a Silver Chloride-Impregnated Activated Carbon for Aqueous Removal and Sequestration of Iodide // *Environ. Technol.* 2005. Vol. 26. P. 1255-1262.
17. Sohrabnezhad Sh., Rassa M., Mohammadi Dahanesari E. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity // *J. Photochem. Photo-bio. B: Biology.* 2016. Vol. 163. P. 150-155.
18. Min S.-H., Jang J.-H., Kim J.-Y. et al. Development of white antibacterial pigment based on silver chloride nanoparticles and mesoporous silica and its polymer composite // *Micro. Meso. Mat.* 2010. Vol. 128. P. 19-25.
19. Naik B., Desai V., Kowshik M. et al. Synthesis of Ag/AgCl–mesoporous silica nanocomposites using a simple aqueous solution-based chemical method and a study of their antibacterial activity on *E. coli* // *Partic.* 2010. Vol. 9. P. 243-247.
20. Pentrák M., Hronský V., Pálková H. et al. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: A combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study // *Appl. Clay Sci.* 2018. Vol. 163. P. 204-213.
21. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения сереброросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21, № 1. С. 26-32.
22. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15, № 6. С. 874-883.
23. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12, no 6, 3074.
24. Krupskaya V.V., Zakusin S.A., Tyupina E.A. et al. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions // *Minerals.* 2017. Vol. 7. Issue 4. 49.
25. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Преобразование структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом воздействии // *Геохимия.* 2019. Т. 64, № 3. С. 300-319.
26. Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals // *Clay. Clay. Miner.* 2002. Vol. 50, no 6. P. 771-783.
27. Sánchez L. Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface // *Appl. Clay Sci.* 2006. Vol. 33. P. 125-141.



28. Hoskins J.S. Karanfil T., Serkiz S.M. Removal and Sequestration of Iodide Using Silver-Impregnated Activated Carbon // *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36, Issue 4. P. 784-789.

29. Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M. et al. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc , $^{152(154)}\text{Eu}$, $^{239(240)}\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) // *J. Environ. Rad.* 2018. Vol. 192. P. 513-523.

30. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Книга вторая. М. Госхимиздат, 1961. 552 с.

31. Obruchikov A.V., Merkushev A.O., Zakatilova E.I. Composite Silver-Containing Iodine Sorbents Based on High-Porosity Cellular Ceramics // *Glass. Ceram.* 2016. Vol. 73. P. 240-245.

References

1. Neeway J.J., Kaplan D.I, Bagwell C.E. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites. *Sci. Tot. Environ.* 2019; 691: 466-475. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.146>

2. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review. *J. of Nuclear Mat.* 2016; 470: 307-326. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.038>

3. Obruchikov A.V., Tyupina E.A. Obrashchenie s radioaktivnymi otkhodami. M. MUCTR publ., 2014. 188 p.

4. Krupskaya V.V. Zakusin S.V. Lekhov V.A. et al. Izolyatsionnye svoistva bentonitovykh bar'ernykh sistem dlya zakhoroneniya RAO v Nizhnekanskom massive. *Radioaktivnye otkhody.* 2020; 1 (10): 35-55. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-1-35-55>

5. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A. et al. Osobennosti sorbtsii tseziya v bentonitovykh bar'ernykh sistemakh pri zakhoroneni tverdykh radioaktivnykh otkhodov. *Gornyi zhurnal.* 2016; 2: 81-85. <https://doi.org/10.17580/gzh.2016.02.16>

6. Siroux B. Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Appl. Geochem.* 2017; 87: 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.022>

7. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Sci. Tot. Environ.* 2018; 610: 511-520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>

8. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites. *Clay Miner.* 2018; 53: 745-763. <https://doi.org/10.1180/clm.2018.54>

9. Moore R.C., Pearce C.I., Morad J.W. et al. Iodine immobilization by materials through sorption and redox-driven processes: A literature review. *Sci. Tot. Environ.* 2020; 716: 132820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.166>

10. Pearce C.I., Cordova E.A., Garcia W.L. et al Evaluation of materials for iodine and technetium immobilization through sorption and redox-driven processes. *Sci. Tot. Environ.* 2020; 716: 136167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136167>

11. Buzetzky D., Nagy N.M., Kónya J. Use of silver-bentonite in sorption of chloride and iodide ions. *J. Rad. Nucl. Chem.* 2020; 326: 1795-1804.

12. Richard H., Karg V., Schonfeld T. Sorbents for radioiodide on the basis of finely divided silver in porous materials. *J. Rad. Nucl. Chem.* 1984; 82/1: 81-91. <https://doi.org/10.1007/bf02227331>

13. Asmussen R.M., Matyáš J., Qafoku N.P. et al. Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments. *J. Hazard. Mat.* 2019; 379: 119364.



<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.081>

14. Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N., Konovalova N.A. Chemistry of radioactive iodine in aqueous media: Basic and applied aspects. *Radiochem.* 2011; 53: 123-141. <https://doi.org/10.1134/S1066362211020020>

15. Mostafa M., Ramadan H.E., El-Amir M.A. Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media. *J. Environ. Rad.* 2015; 150: 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.07.022>

16. Karanfil T., Moro E.C., Serkiz S.M. Development and Testing of a Silver Chloride-Impregnated Activated Carbon for Aqueous Removal and Sequestration of Iodide. *Environ. Technol.* 2005; 26: 1255-1262. <https://doi.org/10.1080/09593332608618595>

17. Sohrabnezhad Sh., Rassa M., Mohammadi Dahanasari E. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2016; 163: 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.jphoto-biol.2016.08.018>

18. Min S.-H., Jang J.-H., Kim J.-Y. et al. Development of white antibacterial pigment based on silver chloride nanoparticles and mesoporous silica and its polymer composite. *Micro. Meso. Mat.* 2010; 128: 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.020>

19. Naik B., Desai V., Kowshik M. et al. Synthesis of Ag/AgCl-mesoporous silica nanocomposites using a simple aqueous solution-based chemical method and a study of their antibacterial activity on *E. coli*. *Partic.* 2010; 9: 243-247. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.12.001>

20. Pentrák M., Hronský V., Pálková H. et al. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: A combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study. *Appl. Clay Sci.* 2018; 163: 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.028>

21. Tyupina E.A., Pryadko A.V., Merkushev A.O. Metodika polucheniya serebrosoderzhashchego sorbenta na osnove bentonita dlya fiksatsii soedinenii radioioda. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy.* 2021; 21(1): 26-32. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3216>

22. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy.* 2015; 15(6): 874-883.

23. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite-Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. *Appl. Sci.* 2022; 12(6): 3074. <https://doi.org/10.3390/app12063074>

24. Krupskaya V.V., Zakusin S.A., Tyupina E.A. et al. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions. *Minerals.* 2017; 7(4): 49. <https://doi.org/10.3390/min7040049>

25. Krupskaya V.V., Zakusin S.A., Tyupina E.A. et al. Preobrazovanie struktury i adsorbtsionnykh svoystv montmorillonita pri termokhimicheskom vozdeistvii. *Geokhimiya.* 2019; 64(3): 300-319. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.18273.56167>

26. Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clay. Clay. Miner.* 2002; 50(6): 771-783.

27. Sánchez L. Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. *Appl. Clay Sci.* 2006; 33: 125-141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.008>

28. Hoskins J.S. Karanfil T., Serkiz S.M. Removal and Sequestration of Iodide Using Silver-Impregnated Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2002; 36(4): 784-789. <https://doi.org/10.1021/es010972m>



29. Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M. et al. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , Se , ^{99}Tc , $^{152(154)}\text{Eu}$, $^{239(240)}\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia). *J. Environ. Rad.* 2018; 192; 513-523. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.08.001>

30. Kreshkov A.P. Osnovy analiticheskoi khimii. Kniga vtoraya. M. Goskhimizdat publ., 1961, 552 p.

31. Obruchikov A.V., Merkushev A.O., Zakatilova E.I. Composite Silver-Containing Iodine Sorbents Based on High-Porosity Cellular Ceramics. *Glass. Ceram.* 2016; 73; 240-245. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9865-0>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Тюпина – доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, к.т.н., доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва, Россия

А.В. Прыдко – аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва, Россия

Е.А. Tyupina – associate prof., Ph.D (engineering), associate prof., department of chemistry of high energy and radioecology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 42, e-mail: tk1972@mail.ru

A.V. Pryadko – the post-graduate student, department of chemistry of high energy and radioecology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, e-mail: pryadko-a1557@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 28.11.2022; одобрена после рецензирования 1.02.2023; принята к публикации 8.02.2023.

The article was submitted 28.11.2022; approved after reviewing 1.02.2023; accepted for publication 8.02.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10996

Эксклюзионная хроматография фурановых смол синтезированных электро(фото)химическим методом

Назим Рауф оглы Бекташи^{1✉}, Этибар Мамед оглы Кулиев¹,
Вагиф Азиз оглы Джафаров¹, Октай Валех оглы Аскеров¹,
Нелли Яковлевна Ищенко¹, Эльнара Тельман кызы Асланова¹,
Дильбар Рушан кызы Нуруллаева¹

¹Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан,
nazimbektash@gmail.com[✉]

Аннотация. Методами электро- и фотоэлектрохимически инициированной полимеризации фурфуролового спирта и его пропиленхлоргидринового эфира осуществлен синтез фурановых смол. Эти методы имеют ряд преимуществ перед химическим. Во-первых, продуктом реакции являются пленки, локализованные уже на поверхности электрода и имеющие хорошую электропроводность. Другое достоинство метода – высокая стехиометрия процесса, позволяющая регулировать свойства молекулярно-массового распределения полимера в процессе его получения. Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований показали, что процесс полимеризации указанных соединений этими методами происходит по двум разным механизмам. Так, в первом случае протекает полимеризация с образованием низкомолекулярной фурановой смолы в виде индивидуального тримера и пентамера, а во втором, при фотоэлектрохимическом инициировании реакция происходит по механизму полимеризации диенов, образующихся при раскрытии фуранового кольца с образованием линейных олигодиенов, состоящих из элементарных звеньев с одной двойной связью. Показано, что при этом рост освещенности от $20 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ Лк, инициирование фурфуролового спирта сопровождается образованием олигомеров, молекулярными массами, колеблющимися в интервале 3220-4175 (M_w) и 2300-2960 (M_n) а инициирование пропиленхлоргидринового эфира в тех же условиях, приводит к образованию олигомеров растущими значениями молекулярных масс от 7345 до 9430 и от 4680 до 6110 (M_n), до $M_w=9430$ и $M_n=6110$. Растет также выход продуктов полимеризации исходных мономеров от примерно 45 до 70%. Электро- и фотоэлектрохимическая инициирования мономеров проведена в одинаковых условиях. Только во втором случае использованы лампы накаливания различной мощностью 150, 300 и 500 Вт, анодом и катодом служил графит. Электролит – водный раствор серной кислоты (0.5 М H_2SO_4). Образец растворенный в диметилформамиде, вместе с фоновым электролитом помещали в электролизер, снабженный катодом и анодом из графита. С облучением реакционной зоны видимым светом инициированию осуществляли при плотности тока 0.1-0.15 А/см² и температуре в пределах 40-50°C. Время, требуемое для окислительной поликонденсации от 8 до 10 часов.

Ключевые слова: эксклюзионная хроматография, электрохимия, фотоэлектрохимия, фурановые смолы, молекулярно-массовое распределение

Для цитирования: Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Джафаров В.А., Аскеров О.В., Ищенко Н.Я., Асланова Э.А., Нуруллаева Д.Р. Эксклюзионная хроматография фурановых смол синтезированных электро(фото)химическим методом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 86-95. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10996>



Original article

Size-exclusion chromatography of furan resins synthesized by an electro (photo)chemical method

Nazim R. Bektashi¹✉, Etibar M. Kuliev¹, Vagif A. Jafarov¹, Oktay V. Askerov¹,
Nelli Ya. Ishchenko¹, El'nara A. Aslanova¹, Dil'bar R. Nurullayeva¹

¹Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, nazimbektash@gmail.com✉

Abstract. The synthesis of furan resins was carried out using electro- and photoelectrochemically initiated polymerization of furfuryl alcohol and its propylene chlorohydrin ether. These methods have a number of advantages over chemical methods. Firstly, reaction products are films with good electrical conductivity, localized already on an electrode surface. Another advantage of the method is the high stoichiometry of the process, which allows controlling the properties of the molecular weight distribution of the polymer in the process of its production. The results of size exclusion chromatographic studies demonstrated that the process of polymerization of these compounds using these methods occurs according to two different mechanisms. Thus, in the first case, polymerization proceeds with the formation of a low molecular weight furan resin in the form of an individual trimer and pentamer, and in the second case, upon photoelectrochemical initiation, the reaction proceeds according to the mechanism of polymerization of dienes formed upon opening of the furan ring with the formation of linear oligodienes, consisting of elementary links with one double bond. It was shown that with the increase in illumination from 20·10³ up to 30·10³ Lux, the initiation of furfuryl alcohol was accompanied by the formation of oligomers, with molecular weights fluctuating in the range of 3220-4175 (M_w) and 2300-2960 (M_n) and the initiation of propylene chlorohydrin ether under the same conditions led to the formation of oligomers with increasing molecular weights from 7345 to 9430 and from 4680 to 6110 (M_n), before $M_w=9430$ and $M_n=6110$. The yield of polymerization products of the starting monomers also increased from about 45% to 70%. The electro- and photoelectrochemical initiation of the monomers was carried out under the same conditions. Only in the second case, incandescent lamps of various powers of 150, 300, and 500 W were used, graphite served as anode and cathode. The electrolyte was an aqueous solution of sulphuric acid (0.5 M H₂SO₄). The sample dissolved in dimethylformamide, together with the background electrolyte, was placed in an electrolytic cell equipped with a graphite cathode and anode. The initiation was carried out at a current density of 0.1-0.15 A/cm² and temperature within 40-50°C with irradiation of the reaction zone with visible light. The time required for oxidative polycondensation was from 8 to 10 hours.

Keywords: size exclusion chromatography, electrochemistry, photoelectrochemistry, furan resins, molecular weight distribution.

For citation: Bektashi N.R., Kuliev E.M., Jafarov V.A., Askerov O.V., Ishchenko N.Ya., Aslanova E.A., Nurullayeva D.R. Size-exclusion chromatography of furan resins synthesized by an electro (photo)chemical method. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 86-95. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10996>

Введение

Термореактивные смолы, такие как феноло-формальдегидные, карбамидные, полиэфирные, фурановые, эпоксидные, кремнийорганические и т.д. относятся к числу важнейших смол, получаемых реакцией поликонденсации и широко применяются в технике и строительстве. Среди перечисленных смол немаловажные значения имеют фурановые (фуриловые) смолы, которые широко применяются при создании строительных матери-

алов, особенно при изготовлении полимербетонных, негорючих водостойких древесно-стружечных плит, антикоррозионных замазок (мастик), связующих в производстве стеклопластиков, плёнкообразующих лаков для антикоррозионных покрытий и т.д. Не отвержденные фурановые смолы на основе фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурол-ацетоновых мономеров хорошо совмещаются с пластификаторами, термопластичными смолами, каучуками. Их сочетание с мономерными, олигомерными и полимерными добавками широко используют в

качестве модификаторов при получении композиционных материалов [1, 2]. Эти и многие другие области применения указанных смол делает их весьма перспективными в области создания полимерных композитов многоцелевого назначения.

Теоретическая часть

Фурановые смолы (ФС) получили свое название за наличие в звене гетероциклического фуранового кольца. Один из широко применяемых способов получения ФС (ММ ~ 500-600) является поликонденсация фурфурола, фурфурилового спирта (ФФС) или их смесей, нагреванием (70-100°C) в присутствии малеинового ангидрида с последующей нейтрализацией щёлочью и сушкой продукта при 95-100°C в вакууме. ФФС также могут конденсироваться между собой, с другими альдегидами, кетонами, спиртами, а также с фенолами. При образовании олигомеров возможно возникновение мостиковых связей между циклами в результате частичной полимеризации по двойным связям. Не исключена также ионная полимеризация по двойным связям. При этом раскрытие цикла катализируются сильными протонными кислотами или кислотами Льюиса [3-5].

Одна из актуальных проблем синтеза полимеров – замена технологически сложных и дорогих химических процессов на относительно дешевые и простые. В этом плане электрохимическая полимеризация при электрохимическом инициировании и поликонденсации является наиболее прогрессивным и интенсивно развивающимся способом получения полимеров, особенно полимерных покрытий [6].

Из наших предыдущих исследований известно, что сочетание электрохимического метода с фотоэлектрохимическим, где образование свободных радикалов происходит при поглощении кванта световой энергии молекулой мономера, способствует образованию свободных радикалов и приводит к повышению выхода

полимера, к изменению параметров молекулярно-массового распределения (ММР) и т.д. Эти методы имеют ряд преимуществ перед химическим. Во-первых, продуктом реакции являются пленки, локализованные уже на поверхности электрода и имеющие хорошую электропроводность. Другое достоинство метода – высокая стехиометричность процесса, позволяющая регулировать молекулярно-массовое распределение полимера в процессе его получения [6].

В настоящей работе полимеризация ФФС и его пропиленхлоргидринового эфира (ПЭФФС) впервые осуществлена электро- и фотоэлектрохимическими методами (ЭХ, ФЭХ). Методом эксклюзионной хроматографии изучена динамика изменения молекулярных характеристик фурановых смол, полученных в исследуемых условиях.

Экспериментальная часть

Электро- и фотоэлектрохимическая окислительная поликонденсация мономеров проведена по известной методике [7, 8]. В случае применения метода ФЭХ использовали лампы накаливания различной мощностью 150, 300 и 500 Вт, анодом и катодом служил графит. Электролит – водный раствор серной кислоты (0.5 М H₂SO₄). ФФС (ПЭФФС), растворенный в диметилформамиде, (2г) вместе с фоновым электролитом помещали в электролизер, снабженный катодом и анодом из графита. С облучением реакционной зоны видимым светом процесс окислительной поликонденсации осуществляли при плотности тока 0.1-0.15 А/см² и температуре в пределах 40-50°C. Время, требуемое для окислительной поликонденсации от 8 до 10 часов. Образующийся в объеме электролита продукт удаляли из раствора, после отгонки растворителя доводили до постоянной массы сушкой в вакуумном шкафу

Таблица 1. Молекулярно-массовое распределение фурановых смол, синтезированных методом электро- (образцы 1 и 2) и фотоэлектрохимически (образцы 3-8) инициированной полимеризации фурфурилового спирта и фурфурилового эфира пропиленхлоргидрина*

Table 1. Molecular weight distribution of furan resins synthesized by electro- (samples 1 and 2) and photoelectrochemically (samples 3-8) initiated polymerization of furfuryl alcohol and propylene chlorohydrin furfuryl ether

№ п.п.	Соединение (мономер)	Степень освещенности, $Lk \cdot 10^{-3}$	n^*	ММР				Выход, %
				M_w	M_n	M_w/M_n	M_p	
1	I (ФФС)	-	3.38(4.35)	470	400	1.18	400	35
2	II (ПЭФФС)	-	4(5.16)	1200	980	1.22	980	33
3	III (ФФС)	20	23(32)	3220	2300	1.40	2440	48
4	III(ФФС)	25	26(37)	3760	2650	1.42	2870	58
5	III (ФФС)	30	29(41)	4175	2960	1.41	3290	66
6	IV(ПЭФФС)	20	26(38)	7345	4680	1.57	4955	52
7	IV(ПЭФФС)	25	29(41)	7970	5245	1.52	5525	58
8	IV (ПЭФФС)	30	32(49)	9430	6110	1.54	6345	68

* $M_p - M_n$ на максимумах пиков. n^* – здесь и в таблице 2 – степени полимеризации соответствующих образцов по M_w и M_n (в скобках).

при температуре 40°C. Полученные олигомеры представляют собой густую жидкость и твердые аморфные вещества от светло- до темно-коричневого цвета.

Молекулярные массы (ММ) и параметры молекулярно-массового распределения (ММР) определяли на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы «Ково» (Чехия) с рефрактометрическим детектором. Использована колонка размером 3.3×150 мм, неподвижная фаза «Seraon-SGX» с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Элюентом служил диметилформамид, скорость его подачи 0.3 см³/мин, 1 счет=0.13 см³, температура – комнатная. Калибровочную зависимость lgM от V_R в диапазоне M=(2×100)·10² получали с использованием полиэтиленгликолевых стандартов описывающегося уравнением $V_R = C_1 - C_2 \cdot \lg M$, где, C₁=24,4 и C₂=4.0.

Вычисления проведены по уравнениям:

$$M_w = \sum M_i \omega_i, \quad M_n = \frac{1}{\omega_i \sum M_i}$$

где M_i – молекулярная масса, соответствующая i площади хроматограммы, ω_i – доля площади части i .

Среднечисленная функциональность f_n по двойным связям вычислена по формуле $f_n = M_n/M_2$ по методике [9]. Величина M_2 (эквивалентная ММ) получена из соотношения F·100/g – где F соответствует ММ связей C=C, равным – 26, g – их содержание. При этом содержание двойных связей определено методом озонирования на приборе АДС-4 при 0°C в растворе CCl₄. В качестве эталона стильбен с концентрацией 6·10⁻³ моль/дм³. Концентрация пробы 1 масс.%. ИК-спектральный анализ образцов осуществлен на спектрофотометре «Specord M-80» в области волновых чисел 400-3200 см⁻¹.

Обсуждение результатов

Исследование проводилось на фоне сравнения результатов, полученных как электро- (табл. 1, образцы 1 и 2), так и фотоэлектрохимическими методами (табл. 1, образцы 3-8). При этом наблюдали за динамикой изменения ММР в процессе образования ФС, при переходе от одного мономера к другому, т.е. от ФФС к ПЭФФС. Полученные результаты представлены ниже в таблице 1.

Как следует из этих данных, молекулярные массы ФС, синтезированные

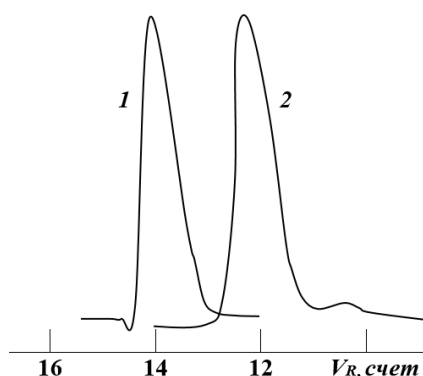
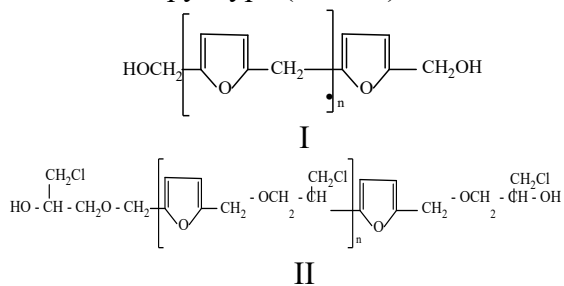


Рис 1. Эксклюзионные кривые ММР фурановой смолы синтезированной полимеризацией фурфурилового спирта (кривая 1) и его пропиленхлоргидринового эфира (кривая 2) электрохимическим методом. Условия хроматографирования (здесь и на рис. 2): Колонки размером 3.3×150 мм, адсорбент: Separon-SGX с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Детектор: рефрактометр. Элюент-ДМФА, скорость потока 0.3 см³/мин.

Fig. 1. Exclusion curves of MWD of furan resin synthesized by electrochemical polymerization of furfuryl alcohol (curve 1) and its propylene chlorohydrin ether (curve 2). Chromatographic conditions (here and in Fig. 2): Columns size 3.3×150 mm, adsorbent: Separon-SGX with a particle size of 7 μm and a porosity of 100 Å. Detector: refractometer. Eluent-DMF, flow rate 0.3 ml/min.

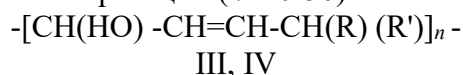
электрохимическим методом близки значениям, известным в литературе ($M_n = 455$, $M_w = 540$) [1, 2], а также теоретическим значениям, вычисленным по указанной ниже структуре ($M \sim 450$):



Интересно отметить, что в обоих случаях близкая природа ФФС и ПЭФФС отражается на значениях их степени полимеризации. Так, в случае ЭХ практически полимеризация протекает образованием низкомолекулярной ФС в виде индивидуального тримера и пентамера ($n=3, 5$), с небольшим количеством тетра- и гексамера ($M_w = 470$ и 1200) (таблица, образцы 1 и 2; рис.1, кривые 1 и 2). Острый характер кривых также свидетельствует об индивидуальности полученных соединений. Выход продуктов в этом случае практически одинаков и составляет около 55%.

В отличие от метода ЭХ, фотоэлектрохимически инициированная полимеризация ФФС и ПЭФФС происходит с раскрытием фуранового кольца, свидетельством которого являлось отсутствие соответствующего сигнала в ИК-спектрах образующихся олигомеров (смотри ниже). По известным теоретическим представлениям можно полагать, что в этом случае в начальной стадии исследуемого процесса образуются *промежуточные диены*:

Пента-1,5-диол-2,4-диен (НО-СН=СН-СН=СН-СН₂ОН) и пропиленхлоргидриновый эфир пента-1-ол-2,4 диена (НО-СН=СН-СН=СН-СН₂-ОСН₂-СН(ОН)-СН₂Сl), которые далее подвергаются моментальной полимеризации по двойным связям приводящей к образованию олигомеров с сравнительно высокой степенью полимеризации ($n \sim 20-50$):



где R и R' → СН₂ОН (ФФС) и фрагменты -СН₂-ОСН₂-СН(ОН)-СН₂Сl (ПЭФФС).

Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований продуктов

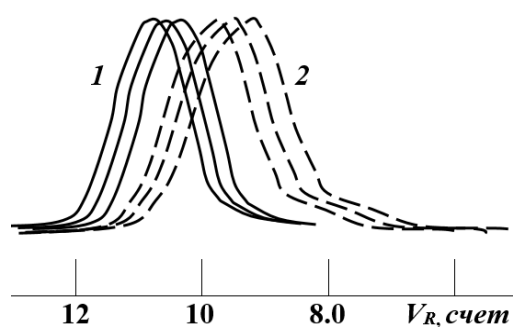


Рис. 2. Эксклюзионные кривые ММР фурановой смолы синтезированной полимеризацией фурфурилового спирта (кривые 1, сплошные линии) и его пропиленхлоргидринового эфира (кривые 2 – пунктиры) фотоэлектрохимическим методом.

Fig. 2. Exclusion curves of MWD of furan resin synthesized by polymerization of furfuryl alcohol (curves 1, solid lines) and its propylene chlorohydrin ether (curves 2 – dotted lines) by the photoelectrochemical method.

олигомеризации показали, что рост освещенности от $20 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ Лк, ФЭХ инициирование ФФС сопровождается образованием олигомера (III), значениями ММ колеблющимися в интервале 3220-4175 (M_w) ($n \rightarrow 32-41$) и 2300-2960 (M_n) ($n \rightarrow 23-29$) (табл., образцы 3-5). Ниже на рис. 1 представлены эксклюзионные кривые ММР указанных продуктов.

Установлено, что при этом наблюдается заметная тенденция к повышению значений параметров ММР, в том числе степени превращения мономера. Из представленных в таблице данных видно, что превращение исходного мономера в значительной степени зависит от освещенности и наименьший выход реакционных продуктов наблюдается при ее значении $20 \cdot 10^3$ Лк. При этом выход продуктов полимеризации исходного мономера составлял 48%. Дальнейший рост освещенности приводит к повышению выхода до 66%. Как отмечено выше, рост значений ММ продуктов олигомеризации, сопровождается синхронным перемещением

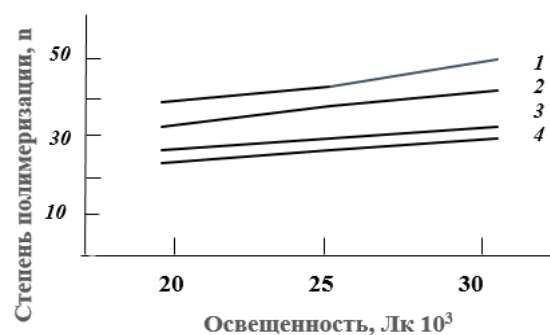


Рис. 3. Динамика изменения степени полимеризации олигомеров III и IV, вычисленная по параметрам ММР, в зависимости от освещенности. Кривые 1 и 3 M_w (IV) и M_w (III), кривые 2 и 4 M_n (IV) и M_n (III).

Fig. 3. Dynamics of change in the degree of polymerization of oligomers III and IV, calculated based on MWD parameters, depending on the illumination. Curves 1 and 3 M_w (IV) and M_w (III), curves 2 and 4 M_n (IV) and M_n (III).

кривых в сторону меньших удерживаемых объемов, т.е. больших значений ММ (кривые 1, на рис. 2, сплошные линии).

А ФЭХ инициирование ПЭФФС в тех же условиях, приводит к образованию олигомеров (IV) растущими значениями ММ от 7345 до 9430 (M_w) ($n \rightarrow 38-49$) и от 4680 до 6110 (M_n) ($n \rightarrow 26-32$), до $M_w=9430$ (~ 45) и $M_n=6110$ (~ 32) ($30 \cdot 10^{-3}$ Лк). Как и в предыдущем случае происходит синхронное перемещение эксклюзионных кривых в сторону больших значений ММ (кривые 2, на рис. 2, пунктиры). Следует отметить, что при этом степень полидисперсности продуктов олигомеризации практически меняются в одинаковых уровнях ($M_w/M_n=1.54-1.57$). В этом случае рост выхода олигомера достигает до 63%.

Зависимость степени полимеризации олигомеров III и IV, вычисленной по параметрам ММР, от освещенности, представлена на рис. 3.

Как следует из рисунка линейный характер зависимости степени полимеризации олигомеров III и IV от освещенности,

Таблица 2. Среднечисленные функциональности (f_n) фурановых смол, синтезированных методом электро- (образцы 1 и 2) и фотоэлектрохимически (образцы 3-8) инициированной полимеризации фурфурилового спирта и фурфурилового эфира пропиленхлоргидрина
 Table 2. Number-averaged functionalities (f_n) of furan resins synthesized by electro- (samples 1 and 2) and photoelectrochemically (samples 3-8) initiated polymerization of furfuryl alcohol and propylene chlorohydrin furfuryl ether

№ п.п.	Соединение (мономер)	Степень освещенности, $Lk \cdot 10^{-3}$	M_n	$M_{экв}^*$	g C=C, масс. %	f_n^{**}
1	I (ФФС)	-	400	-	-	-
2	II (ПЭФФС)	-	980	-	-	-
3	III (ФФС)	20	2300	75	34.56	0.96(30,72)
4	III (ФФС)	25	2650	76	34.14	0.94(34,78)
5	III (ФФС)	30	2960	75	34.44	0.96(39,36)
6	IV(ПЭФФС)	20	4680	140	18.62	0.88(33,44)
7	IV(ПЭФФС)	25	5245	147	17.63	0.87(35,67)
8	IV (ПЭФФС)	30	6110	143	18.13	0.85(41,65)

$M_{экв}^*$ соответствует молекулярной массе одного элементарного звена; $f_n^{**} = f_n^{общая}$ (в скобках) / n .

показывают, что рост цепи при формировании макромолекул носит упорядоченный характер. Эти факторы имеют важные значения при получении олигомеров с регулируемыми параметрами ММР.

Изучение функциональной характеристики исследуемых олигомеров показало, что в соответствии с представленной химической формулой они проявляют функциональность по двойным связям. В табл. 2 представлены функциональные характеристики полученных олигомеров. По данным таблицы близкое к единице значение среднечисленной функциональности по двойным связям, рассчитанное для одного элементарного звена ($f_n=0.85-0.96$) указывает, что продукты ФЭХ инициированной полимеризации ФФС и ПФФС в основном состоят из линейных макромолекул, состоящих из элементарных звеньев с одной двойной связью. В случае олигомеров III, освещенность практически не влияет на их функциональные характеристики и значения f_n , по двойным связям, как указаны выше, варьируется на одном уровне (табл. 2, образцы 3-5). Фиксируется лишь слабая тенденция их к понижению, в случае олигомеров IV, от 0.88 до 0.85. Можно полагать, что сравнительно заниженные значения f_n , тогда как в идеальном случае

они должны быть равными единице, указывает на наличие в составе полученных продуктов в малом количестве разветвленных макромолекул гидроксил- (III) и пропиленхлоргидрин- (IV) содержащих олигоалифатические блоки. Указанное явление является характерной особенностью процесса полимеризации диенов. Так в случае олигомеров IV, при больших значениях ММ (9000-12000) (рис. 2, $V_R=7.0-8.5$), наблюдаются размытые хвосты до 10% от общей площади пиков, соответствующие разветвленным макромолекулам пропиленхлоргидринсодержащими олигоалифатическими блоками.

Структура продуктов изучена и подтверждена методом ИК спектроскопии и выявлено, что на ИК-спектрах ФС I и II в области 3115-3120 и 1070-1080 cm^{-1} присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей C-H и C-O-C в фурановых кольцах соответственно. Скелетные колебания фуранового кольца обнаруживаются в области 1548-1552 cm^{-1} . А в области 1472-1474 cm^{-1} проявляются валентные колебания двойных связей в фурановых кольцах. Полосы характерных для валентных колебаний CN_2 наблюдаются при 2915 cm^{-1} . Широкая интенсивная полоса поглощения с



максимумом в области 3300 см^{-1} , соответствует валентному колебанию гидроксильной группы. В ИК спектре ФС II кроме этих сигналов в области 2885 см^{-1} наблюдается полосы поглощения метоксигруппы и интенсивная полоса поглощения в области валентных колебаний $580\text{--}800\text{ см}^{-1}$ групп C–Cl.

В ИК-спектре олигомеров III и IV, как и следовало ожидать, в областях 2930 и 2880 см^{-1} наблюдались валентные колебания группы CH_2 и CH соответственно. Широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям ОН группы. Интенсивная полоса, наблюдаемая в области 1640 см^{-1} , соответствует валентным колебаниям двойных связей. В ИК спектре ФС IV, как и в случае ФС II, кроме этих сигналов в области 2885 см^{-1} зафиксированы полосы поглощения метоксигруппы, а в области валентных колебаний $580\text{--}800\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса соответствующая группе C–Cl.

Таким образом, при переходе от ЭХ к ФЭХ наблюдаются два разных механизма полимеризации. Следует отметить, что разработанная методика радикальной олигомеризации ФФС и ПЭФФС, иници-

рованной ФЭХ методом, позволяет проводить реакцию в сравнительно мягких условиях, например, при низкой температуре и в низких значениях силы тока и получить олигомеры с высоким выходом и регулируемые параметрами ММР.

Заключение

Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований показали, что процесс полимеризации фурфуроливого спирта и его пропиленхлоргидринового эфира методами ЭХ и ФЭХ происходит по двум разным механизмам. Так в первом случае протекает обычная полимеризация с образованием ФС, а во втором, реакция происходит по механизму полимеризации диенов, образующихся при раскрытии фуранового кольца с образованием линейных олигодиенов состоящих из элементарных звеньев с одной двойной связью.

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. Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.

7. Кулиев Э.М., Бекташи Н.Р., Асланов Т.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов реакции олигомеризации этилендиамидадисульфоимида дисахаринкарбонической кислоты, синтезированной методом фотоэлектрохимии // *Химические проблемы*. 2014. № 2. С. 169-173.

8. Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М. Фотоэлектрохимическая олигомеризация β -хлорбутилметакрилата. // *Современные концепции научных исследований. Ежемесячный научный ж-л*. 2015. № 7. Ч. 3. С. 156-157.

9. Бекташи Н.Р. Исследование структурной неоднородности олигомеров методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. //

Список литературы

1. Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия. Т.5. М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. 783 с.

2. Николаев, А.Ф., Крыжановский, В.К., Бурлов, В.В. Технология полимерных материалов: учеб. пособие по спец. Хим. технология высокомолекулярных соединений под общ. ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. 533 с.

3. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 464 с.

4. Маматов Ю.М., Полимерные материалы на основе фурановых смол и их применение. М. Химия, 1975. 97 с.

5. Бессонов Н.В., Копыцина М.Н., Нелюб В.А. Синтез фурфуроли-декацетонов // *Ж. общей химии*. 2014. Т. 84, №12. С. 2023-2028.



Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 1. С. 64-72.

References

1. Zefirov N.S., Kulov N.N. Chemical encyclopedia. Vol. 5. M.: Big Russian Encyclopedia, 1998. 783 p. (In Russ.)
2. Nikolaev A.F., Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V. Polymer materials technology: textbook. manual for specials. Chem. technology of high molecular weight compounds under total. ed. VC. Kryzhanovsky. SPb : Professiya, 2008. 533 с. (In Russ.)
3. Gilchrist T. Chemistry of Heterocyclic Compounds. M.: Mir, 1996. 464 p. (In Russ.)
4. Mamatov Yu.M. Polymer materials based on furan resins and their application. M.: Khimiya. 1975. 97 p. (In Russ.)
5. Bessonov N.V., Kopytsina M.N., Nelyub V.A. Synthesis of furfuralideneacetones. *J. of General Chemistry*. 2014; 84(12): 2023.

6. Tarasevich M.R., Orlov S.B., Shkolnikov E.I. Electrochemistry of Polymers. M. Nauka, 1990. 238 p.

7. Kuliyeв E.M., Bektashi N.R., Aslanov T.A. Molecular weight distribution of the products of the oligomerization reaction of ethylenediamide disulfoimide of disaccharincarboxylic acid synthesized by photoelectrochemistry. *Chemical Problems*. 2014; 2: 169.

8. Bektashi N.R., Kuliev E.M. Photoelectrochemical oligomerization of β -chlorobutyl methacrylate. *Modern concepts of scientific research. Monthly scientific journal*. 2015; 7(3): 156.

9. Bektashi N.R. Investigation of the structural heterogeneity of oligomers by high performance liquid chromatography. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2018; 18(1): 64-72.

Информация об авторах / Information about the authors

Н.Р. Бекташи – к.х.н., доцент лаборатории физико-химического анализа, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

Э.М. Кулиев – к.х.н., доцент лаборатории высоковетвленных полимеров, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

В.А. Джафаров – к.х.н., доцент, руководитель лаборатории олигомеров и полимеров специального назначения, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

О.В. Аскеров – к.х.н., доцент лаборатории олигомеров и полимеров специального назначения, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук, Сумгаит, Азербайджан

Н.Я. Ищенко – к.х.н., доцент, руководитель лаборатории физико-химического анализа, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

Э.Т. Асланова – к.х.н., доцент, руководитель лаборатории высоковетвленных полимеров,

N.R. Bektashi – Leading Researcher, Associate Professor of the Laboratory of Physical-Chemical Analysis, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, nazimbektash@gmail.com

E.M. Kuliev – Associate Professor of the Laboratory of highly branched polymers, Institute of Polymer Materials National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, ehtibar.g@ramblol.14

V.A. Jafarov – Associate Professor, Head of the Laboratory of Special-Purpose Oligomers and Polymers, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, Vagifaziz@mail.ru

O.V. Askerov – Associate Professor, Laboratory of Special Purpose Oligomers and Polymers, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan, askerov.oktay39@mail.ru

N.Ya. Ishchenko – Associate Professor, Head of the Laboratory of Physical-Chemical Analysis, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, nelly1949@yandex.ru

E.T. Aslanova – Associate Professor, Head of the Laboratory of highly branched polymers, Institute of



Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

Д.Р. Нуруллаева – руководитель отдела информационных телекоммуникаций и издательского дела, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии наук Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, elnaraslanova@rambler.ru

D.R. Nurullayeva – Head of Information Telecommunications and Publishing department, Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait, Azerbaijan, ipoma@science.az

Статья поступила в редакцию 17.05.2022; одобрена после рецензирования 7.09.2022; принята к публикации 21.09.2022.

The article was submitted 7.05.2022; approved after reviewing 7.09.2022; accepted for publication 21.09.2022.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:543.42

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10997

Твердофазно-спектроскопическое определение ионов меди(II) с использованием модифицированного анионита

Сарижат Джабраилов Татаева¹, Руслан Зейналович Зейналов^{1✉},
Курбан Эдуардович Магомедов^{1,2}, Луиза Ванатиевна Омариева³

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан, actron@yandex.ru[✉]

²Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия

³Дагестанский государственный аграрный университет, Махачкала, Республика Дагестан

Аннотация. Медь является жизненно необходимым для человека микроэлементом, играющим важную физиологическую роль. Однако избыточный уровень этого элемента может приводить к патологическим изменениям в организме. С помощью общедоступных методов не всегда можно напрямую провести измерение содержания данного элемента на уровне ПДК и ниже в пищевых продуктах и в воде, в том числе, из-за влияния матричного состава проб. В связи с этим растет интерес к методам определения низких концентраций меди в различных объектах. Одним из решений подобных проблемы является применение селективных полимерных комплексообразующих сорбентов и твердофазной спектрофотометрии, которые обеспечивают избирательность и эффективность при концентрировании различных веществ из объектов сложного состава.

Целью данной работы являлся синтез модифицированного хелатообразующим реагентом сорбента с целью для твердофазного спектроскопического определения ионов Cu(II). Достижение поставленной цели осуществлялось модифицированием-высокоосновного анионита путем иммобилизации на нем 2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазилбензола – цинкона, а также оптимизацией условий концентрирования и извлечения ионов меди (II) полученным сорбентом.

Изучены условия иммобилизации реагента на анионообменной смоле марки АВ-17-8, а именно: кислотность (рН 2-10), время контакта фаз ($\tau_{\text{мин}}=25$ мин), оптимальная емкость по цинкону ($\text{SEC}_{\text{ЦН}}=340$ мг/г). С учетом полученных данных синтезирован модифицированный сорбент АВ-17-ЦН. Определены условия концентрирования меди (II) на АВ-17-ЦН (рН=5.5±0.5, $\tau_{\text{мин}}=10$ мин) и достигаемая емкость ($\text{SEC}_{\text{Cu(II)}}=31.2$ мг/г). Получены спектры диффузного отражения для всех компонентов и их систем, установлен соответствующий пик поглощения для комплекса при длине волны $\lambda_{\text{AB-17-ЦН-Cu}}=700$ нм, для которой отсутствует влияние поглощения остальными компонентами АВ-17-8 и АВ-17-ЦН. Проведенное исследование показало возможность использования АВ-17-ЦН для твердофазно-спектроскопического определения Cu(II) в диапазоне концентраций 0.02-0.2 мг/дм³ с пределом обнаружения 0.015 мг/дм³. Правильность результатов проверялась методом «введено-найдено» и независимым атомно-абсорбционным методом. Показана применимость предложенной методики к анализу природной воды.

Ключевые слова: сорбция, модифицирование сорбента, ионообменная смола, твердофазная спектрофотометрия, цинкон.

Для цитирования: Татаева С.Д., Зейналов Р.З., Магомедов К.Э., Омариева Л.В. Твердофазно-спектроскопическое определение ионов меди(II) с использованием модифицированного анионита // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 96-106. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10997>



Original article

Solid-phase spectroscopic determination of copper (II) ions using a modified anion exchanger

Sarizhat D. Tataeva¹, Ruslan Z. Zeynalov¹✉,
Kurban E. Magomedov^{1,2}, Luiza V. Omarieva³

¹Dagestan State University, Makhachkala, Republic of Dagestan, actron@yandex.ru ✉

²Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

³Dagestan State Agrarian University, Makhachkala, Republic of Dagestan

Abstract. Copper is a vital micronutrient for humans with an important physiological role. However, an excessive level of this element can lead to pathological changes in the body. It is not always possible to directly measure the content of this element at the MPC level and below in food and water using common methods, due to the influence of the matrix composition of the samples. As a result, methods for determination of low concentrations of copper in various objects are of great interest. One of these methods involves the application of selective polymeric complexing sorbents and solid-phase spectrophotometry, which provide selectivity and efficiency in the concentration of various substances from objects of complex composition.

The purpose of this study was the synthesis of a sorbent modified with a chelating reagent for the solid-phase spectroscopic determination of Cu(II) ions. This was achieved by modifying-highly basic anion resin via immobilization of 2-hydroxy-2'-carboxy-5-sulfoformazybenzene – zincon on it, as well as optimization conditions of concentration and extraction of copper (II) ions by the obtained sorbent.

The conditions for the immobilization of the reagent on an anion-exchange resin brand AB-17-8: acidity (pH 2-10), phase contact time ($\tau_{\min}=25$ min), optimal capacity for zincon ($CEC_{CN}=340$ mg/g) were studied. Taking into account the obtained data, a modified sorbent AB-17-CN was synthesized. The conditions for the concentration of copper (II) were determined for AB-17-CN (pH=5.5±0.5, $\tau_{\min}=10$ min) and achievable capacity ($CEC_{Cu(II)}=31.2$ mg/g). Diffuse reflectance spectra were obtained for all components and their systems, and the corresponding absorption peak for the complex was established at wavelength $\lambda_{AV-17-CN-Cu}=700$ nm, for which there was no influence of absorption by other AB-17-8 and AB-17-CN components. The study demonstrated the possibility of using AB-17-CN for the solid-phase spectroscopic determination of Cu(II) in the concentration range 0.02 – 0.2 mg/dm³ with a detection limit of 0.015 mg/dm³. The correctness of the results was checked by the "introduced-found" method and independent atomic absorption method. The applicability of the proposed method for the analysis of the natural water was demonstrated.

Keywords: sorption, sorbent modification, ion-exchange resin, solid-phase spectrophotometry, zincon.

For citation: Tataeva S.D., Zeynalov R.Z., Magomedov K.E., Omarieva L.V. Solid-phase spectroscopic determination of copper (II) ions using a modified anion exchanger. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(1): 96-106. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10997>

Введение

Глобальное потепление климата, одно из следствий которого - подкисление водных объектов, наряду с другими локальными факторами, такими как применение фунгицидов в сельском хозяйстве, приводит к повышению концентрации тяжелых металлов, в том числе, меди, что негативно сказывается на развитии водной флоры и фауны [1,2]. Медь также играет важную физиологическую роль и является жизненно необходимым микроэлементом для человека [3]. Однако избыточный уровень этого элемента может приводить к патологическим изменениям в организме.

Методы прямого определения меди, в частности, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный в различном исполнении позволяют решать задачи подобного рода, но из-за стоимости оборудования не многие лаборатории имеют такую возможность. С помощью общедоступных методов не всегда можно напрямую провести измерение содержания меди на уровне ПДК и ниже в пищевых продуктах, в воде, в том числе, из-за влияния матричного состава проб [4].

Авторами предложена спектрофотометрическая методика определения меди в различных объектах в том числе и в водах с использованием реагента 4-(2'-бензотиазолилазо)-салициловая кислота,



диапазон определяемых содержаний 0.63-5.04 мг/дм³ [5]. В работе [6] предложена методика спектрофотометрического определения меди в водах с использованием реагента 4-амино-3-меркапто-6-[2-(2-тиенил)винил]-1,2,4-триазин-5(4Н)-он, диапазон определяемых содержаний 0.7-25 мг/дм³. Предложен потенциометрический метод определения меди в с применением ионоселективного электрода на основе поливинилхлоридной композитной мембраны с ионофором (Е)-2-((1Н-пиррол-2-ил)метил)гидразинкарботиоамид, диапазон определяемых содержаний $1 \cdot 10^{-6}$ М – $1 \cdot 10^{-1}$ М [7]. В настоящее время методов определения меди(II) большое количество, однако, потребность в недорогих методах, позволяющих определять ниже или на уровне предельно допустимых концентрациях в различных объектах, по прежнему сохраняется [8].

Одним из решений подобных проблем является применение селективных полимерных комплексообразующих сорбентов и твердофазной спектрофотометрии, которые обеспечивают избирательность и эффективность при концентрировании различных веществ из объектов сложного состава [9-11].

Целью данной работы являлся синтез модифицированного хелатообразующим реагентом сорбента для твердофазного спектроскопического определения ионов Cu(II) [12]. Достижение поставленной цели осуществлялось модифицированием—высокоосновного анионита путем иммобилизации на нем 2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазилбензола – цинкона, а также оптимизацией условий концентрирования и извлечения ионов меди (II) полученным сорбентом.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы для модифицированного сорбента выбран высокоосновный анионит АВ-17-8. Очистку и подготовку АВ-17-8 проводили по методике [13]. В качестве модификатора в работе

использован реактив ряда производных формазанов – цинкон (ЦН) (2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазилбензол) в виде однозамещенной натриевой соли.

Для осуществления модифицирования к навеске анионита приливали раствор реагента, смесь перемешивали до установления сорбционного равновесия. Затем сорбент с иммобилизованным реагентом отделяли от раствора фильтрованием, промывали бидистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Степень сорбции реагента устанавливали визуально по изменению окраски гранул анионита и спектрофотометрическим методом по разности концентраций растворов реагента до и после сорбции.

Исследование зависимости сорбции реагента анионитом от pH проводили следующим образом. В конические колбы вместимостью 100 см³ помещали по 0.1 г анионита, 1 см³ раствора реагента с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М, устанавливали значения pH от 1 до 10, и перемешивали на механическом встряхивателе в течение 30 мин при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Раствор реагента декантировали в кювету спектрофотометра и измеряли оптическую плотность относительно дистиллированной воды. Равновесные и исходные концентрации реагентов определяли спектрофотометрическим методом способом градуировочного графика.

Для установления оптимальных условий сорбции ионов меди модифицированным сорбентом АВ-17-ЦН изучали влияния pH на процесс сорбции. Для этого в мерных колбах емкостью 25 см³ готовили серию растворов с концентрацией элемента 150 мг/дм³, и различными значениями pH, и приливали их к точным навескам модифицированного сорбента массой 0.1 г. Систему «сорбент – исследуемый раствор» встряхивали в течение 1 часа, затем сорбент отделяли от раствора фильтрованием, промывали 5 см³ раствора с концентрацией 0.001 М HCl и



дистиллированной водой, после просушивания, переносили в кюветы. Спектры диффузного отражения снимали на УВИ-спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «Спектр») с приставкой диффузного отражения ПДО-6.

Влияние времени контакта фаз на сорбционный процесс изучали в интервале от 5 мин до 60 мин, при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Для этого готовили серию проб, содержащих по 0.1 г сорбента и 25 см^3 раствора концентрации 150 мг/дм^3 Cu(II) , при $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$ (оптимальное значение). Растворы с сорбентом перемешивали в течение заданного времени, после этого отфильтровывали твердую фазу, промывали 5 см^3 раствора HCl с концентрацией 0.001 моль/дм^3 и дистиллированной водой, твердую фазу высушивали и регистрировали спектры диффузного отражения. Для этого образец переносили в кювету ($l=1 \text{ мм}$) и определяли величину диффузного отражения относительно модифицированного сорбента.

В выбранных условиях определяли статическую емкость модифицированного сорбента по меди ($\text{SEC}_{\text{Cu}^{2+}}$). Для этого в мерных колбах емкостью 25 см^3 готовили растворы, содержавшие 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5 мг меди (II) $\text{pH} 5.0 \pm 0.2$. Смешивали полученные растворы с 0.1 г сорбента и встряхивали 30 мин. Затем отделяли твердую фазу от раствора. В исходных растворах и фильтрах определяли концентрацию меди атомно-абсорбционным методом на приборе Analytik Jena AG ContrAA 700 в пламени «ацетилен – воздух» рассчитывали содержание меди в твердых фазах и по полученным данным строили изотермы сорбции. Твердую фазу высушивали, переносили в кюветы и снимали спектры диффузионного отражения.

Мешающее влияние ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} на сорбцию меди (II) устанавливали следующим образом. Для этого готовили серию растворов с постоянной концентрацией Cu(II) , переменным кратным массовым

избытком сопутствующих элементов (1:1, 1:10, 1:100, 1:400, 1:2000, 1:40000) и $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$, вносили 0.1 г сорбента и встряхивали 30 мин. После, отделяли раствор от твердой фазы. В фильтрате определяли концентрацию Cu(II) атомно-абсорбционным методом. По полученным данным, задаваясь практической величиной степени извлечения $R = 95 \%$, определяли допустимые соотношения концентраций исследуемых и мешающих ионов в растворе.

Обсуждение результатов

Для достижения максимальной сорбции реагента подбирали оптимальные условия: pH , величину сорбции (статическую емкость сорбента) по реагенту, время контакта фаз. Кислотность среды, будучи одним из основных факторов, влияющих на степень протекания той или иной реакции, оказывает существенное влияние на процесс сорбции. Однако в данном случае было установлено, что степень сорбции мало зависит от pH во всем исследуемом диапазоне pH : от 1 до 10.

Максимальные значения степени сорбции 95 – 99% наблюдаются при $\text{pH} 2-10$. Ионообменный характер сорбции модификаторов подтверждается понижением pH жидкой фазы при ее контактировании с ионитом. Дальнейшие исследования проводили при $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$.

Зависимость степени сорбции ЦН анионитом от времени контакта фаз показала, что минимальное время необходимое для насыщения ионита ЦН до $R > 90\%$ составило 25 мин.

Статическую емкость АВ-17-8 по ЦН определяли при $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$ и времени контакта 30 мин. Статическая обменная емкость ионита по реагенту составила 0.742 ммоль/г .

Изотерма сорбции ЦН ионитом АВ-17 имеет моносигмоидную форму и по классификации Гильса [13] относится к Н-типу, характерному для чрезвычайно

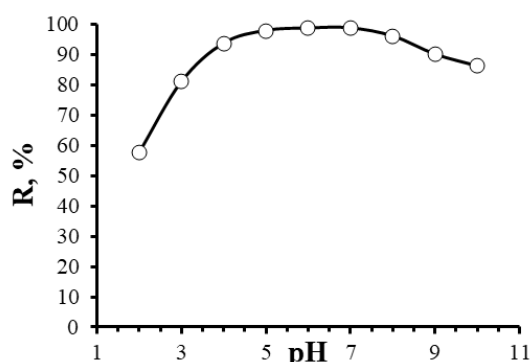


Рис. 1. Зависимость сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН от кислотности среды ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{Cu(II)}}=150 \text{ мг/дм}^3$; $m_{\{\text{AB-17-ЦН}\}}=0.1 \text{ г}$; $\tau = 60 \text{ мин}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.1. Dependence of the sorption of Cu(II) by the AB-17-CN sorbent on the acidity of the medium ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{Cu(II)}}=150 \text{ mg/dm}^3$;

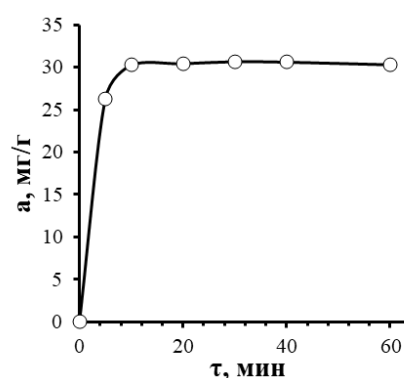


Рис. 2. Зависимость сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН от времени контакта фаз ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{M(II)}}=150 \text{ мг/дм}^3$; $m_{\{\text{AB-17-ЦН}\}}=0.1 \text{ г}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau=60 \text{ мин}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Fig. 2. Dependence of Cu(II) sorption by the AB-17-CN sorbent on the phase contact time ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{M(II)}}=150 \text{ mg/dm}^3$; $m_{\{\text{AB-17-CN}\}}=0.1 \text{ g}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau=60 \text{ min}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

сильной адсорбции, сопровождаемой образованием химических связей (хемосорбция) и при ионном обмене, что отражается в практически вертикальном начальном участке изотермы адсорбции.

На основании полученных результатов были выбраны условия получения модифицированной ионообменной смолы АВ-17-ЦН: готовили раствор модификатора с концентрацией $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ объемом 1 дм^3 и устанавливали $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$. Раствор переносили в колбу с 1 г анионита АВ-17-8 и перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин . Затем сорбент отделяли и промывали дистиллированной водой до исчезновения окраски промывных вод, высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре.

Изучение зависимости сорбции Cu(II) модифицированным анионитом АВ-17-ЦН от кислотности среды (рис. 1) показало, что область, в которой наблюдается степень сорбции $>90\%$ находится в интервале 4-9, максимальная сорбция наблюдается при $\text{pH } 5-7$. Дальнейшие исследования проводили при $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$.

По зависимости сорбции ионов меди (II) от времени контакта жидкой и

твердой фаз установлено, (рис. 2), что сорбционное равновесие достигается за 10 мин перемешивания. Статическую емкость сорбента по меди (II) определяли при выбранных условиях ($\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau=30 \text{ мин}$) (рис. 3). Анализ зависимости сорбции от начальной концентрации показал, что статическая емкость реагента по Cu(II) составляет 31.2 мг/г .

Методом твердофазной спектроскопии получены спектры отражения полимерного хелатного комплекса АВ-17-ЦН с Cu(II), а также матрицы ионита АВ-17-8 и модифицированного анионита АВ-17-ЦН (рис. 4). При длине волны 700 нм для АВ-17-ЦН-Cu(II) наблюдается выраженный пик, который указывает на высокую контрастность образующегося комплекса меди по сравнению с исходными сорбентом и ионитом, и, следовательно, возможность аналитического применения исследуемой модификации анионита.

На рис. 5 представлена зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка от концентрации меди (II) для малых и средних концентраций. Рассчитанный по [14] предел обнаружения меди (II) составил 0.015 мг/дм^3 , что в 50 раз

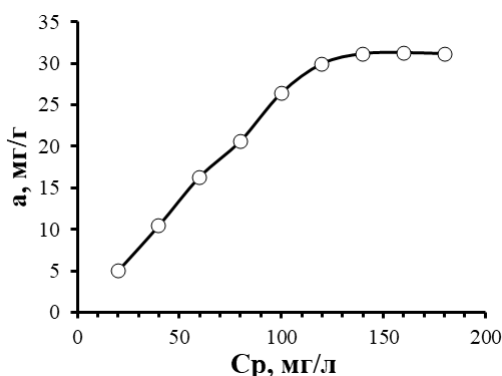


Рис. 3. Зависимость сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН от начальной концентрации ($V = 25 \text{ cm}^3$; $m_{\text{AB-17-ЦН}} = 0.1 \text{ г}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau = 60 \text{ мин}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Fig. 3. Dependence of Cu(II) sorption by the AB-17-CN sorbent on the initial concentration ($V = 25 \text{ cm}^3$; $m_{\text{AB-17-CN}} = 0.1 \text{ g}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau = 60 \text{ min}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

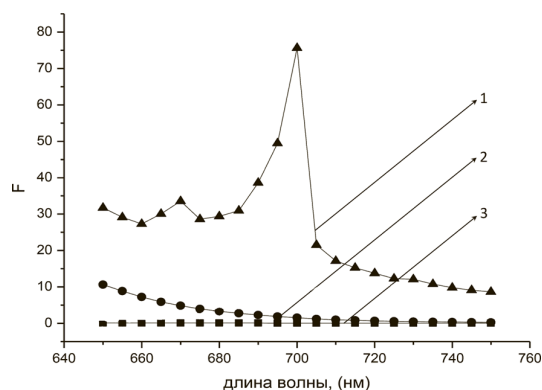


Рис. 4. Спектры диффузного отражения: АВ-17-ЦН-Cu (1), АВ-17-ЦН (2), АВ-17-8 (3).

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra: AB-17-CN-Cu (1), AB-17-CN (2), AB-17-8 (3).

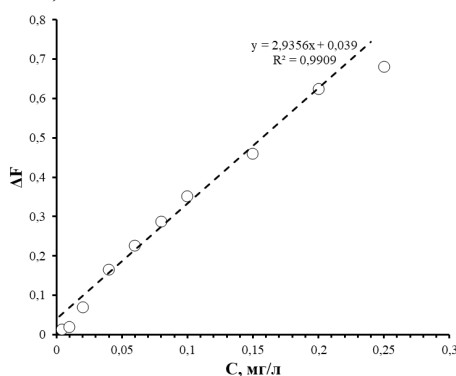


Рис. 5. Зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка от концентрации меди(II) ($m_{\text{AB-17-ЦН}} = 0.1 \text{ г}$, $V = 100 \text{ cm}^3$, $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$, $\lambda = 700 \text{ нм}$).

Fig. 5. Dependence of the Gurevich-Kubelka-Munk function on the concentration of copper(II) ($m_{\text{AB-17-CN}} = 0.1 \text{ g}$, $V = 100 \text{ cm}^3$, $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$, $\lambda = 700 \text{ nm}$).

меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) установленной СанПиН 2.1.4.1074-01 для источников водоснабжения. Линейность соблюдается в диапазоне концентраций 0.02-0.2 мг/дм³.

Мешающее влияние ионов металлов обусловлено конкуренцией с целевыми ионами за возможность образовать связь с функциональными группами сорбента. Поэтому необходимо оценить воздействие сопутствующих ионов металлов на сорбцию меди (II) способом предельных соотношений. Результаты исследований избирательности предлагаемого метода по отношению к Cu (II) в присутствии макро- и микрокомпонентов представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, сорбции не мешает присутствие ионов в концентрациях, не превышающих предельно допустимые установленные для питьевых вод и водоснабжения населенных мест [15]. Ионы марганца, алюминия и железа удаляются на этапе пробоподготовки и не мешают определению.

С целью разработки методики определения микроколичеств меди твердофазной спектроскопией диффузного отражения с предварительным концентрированием модифицированным сорбентом АВ-17-ЦН проводили проверку правильности определения с использованием мо-

Таблица 1. Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов при сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН ($V = 100 \text{ см}^3$; $C = 25 \text{ мкг/дм}^3$)

Table 1. Permissible multiple mass amounts of interfering ions during the sorption of Cu(II) by the sorbent AV-17-CN ($V = 100 \text{ cm}^3$; $C = 25 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$)

Мешающий ион	Массовые соотношения [M]:[Cu ²⁺]
Na ⁺	$4 \cdot 10^4$
K ⁺	$4 \cdot 10^4$
Ca ²⁺	$4 \cdot 10^3$
Mg ²⁺	$2 \cdot 10^3$
Sr ²⁺	$4 \cdot 10^3$
Cr ³⁺	$1 \cdot 10^2$
Ni ²⁺	$1 \cdot 10^2$
Co ²⁺	$1 \cdot 10^2$

Таблица 2. Результаты твердофазно-спектроскопического определения Cu в модельных растворах ($n=5$, $P=0.95$)

Table 2. Results of solid-phase-spectroscopic determination of Cu in model solutions ($n=5$, $P=0.95$)

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³	R, %	s_r
5	4.3 ± 1.4	>99	0.26
10	9.9 ± 1.2	>99	0.10
15	14.7 ± 1.0	>99	0.05

дельных растворов. Результаты представлены в табл. 2. Предложенная методика определения характеризуется удовлетворительными правильностью и воспроизводимостью.

Апробирование возможности определения Cu в реальных объектах проводили по следующей методике: к 1 дм³ анализируемой воды добавляли 5 см³ разбавленной H₂SO₄ (1:1) и 1.0 г (NH₄)₂S₂O₈ для разрушения комплексов Cu с органическими примесями, содержащимся в природной воде. Пробу кипятили 10-15 мин и отстаивали в течение 60 мин. При необходимости воду после охлаждения отфильтровывали от механических примесей. Избыток кислоты нейтрализовали добавлением 10%-ного раствора NH₃ до pH 2.0-2.5. К пробе добавляли 0.2 г сорбента АВ-17-ЦН, устанавливали pH 5-7. Раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при температуре 22±2°C. Затем сорбент отфильтровывали через бумажный фильтр, промывали 2-3 раза дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной темпера-

туре. Полученный воздушно-сухой переносили в кюветы ($l=1 \text{ мм}$) и определяли величину диффузного отражения. По градуировочному графику находили искомое содержание в нем меди (II). Правильность результатов проверена методом «введено-найденно» ($V_{\text{р-па}}=1 \text{ дм}^3$, $m_c=0.2 \text{ г}$). Результаты сравнивали с данными, полученными независимым атомно-абсорбционным методом (ААС) (Analytik Jena AG ContrAA 700, пламя «ацетилен – воздух»). В качестве исследуемого образца взята природная вода канала им. Октябрьской революции (канал берёт начало из реки Сулак, Республика Дагестан), место отбора г. Махачкала, район парка им. Ленинского Комсомола, время отбора 07.07.2021 г. Данные исследования представлены в табл. 3.

Согласно полученным данным (табл. 3), концентрация Cu не превышала ПДК в природной воде. Сравнение дисперсий результатов анализа, полученных прямым определением атомно-абсорбционным методом с электротермическим атомизатором и методом твердофазной спек



Таблица 3. Оценка содержания меди в природной воде методами атомной-абсорбции с электротермическим атомизатором и твердофазной спектроскопии ($n=5$, $P=0.95$, $F_{\text{табл}}=6.39$, $t_{\text{табл}}=2.31$)

Table 3. Evaluation of copper content in natural water by atomic absorption with an electrothermal atomizer and solid-phase spectroscopy ($n=5$, $P=0.95$, $F_{\text{table}}=6.39$, $t_{\text{table}}=2.31$)

ААС с электротермическим атомизатором		Твердофазная спектроскопия		$F_{\text{экс}}$	$t_{\text{экс}}$
Найдено, мкг/дм ³	S_r	Найдено, мкг/дм ³	S_r		
18.8±0.7	0.03	19.3±1.7	0.07	5.74	0.764

Таблица 4. Сравнение аналитических характеристик определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения с использованием сорбентов

Table 4. Comparison of analytical characteristics of determination of copper (II) by diffuse reflection spectroscopy using sorbents

Сорбент	Диапазон определяемых содержания, мг/дм ³	Предел обнаружения, мг/дм ³	Литература
АВ-17-8 – Метилтимоловый синий	0.2-2.0	0.2	[16]
Полиметилметакрилат – Неокупроин	0.05-0.30	0.018	[17]
Полиакрилонитрильное волокно-КУ-2 – Диэтилдитиокарбамина натрия	0.02-0.15	0.02	[18]
АВ-17 – ЦН	0.02-0.2	0.015	*

* предлагаемый сорбент

троскопии с предварительным концентрированием на АВ-17-ЦН с применением распределения Фишера, свидетельствует о том, что расхождение между дисперсиями $F_{\text{экс}} < F_{\text{табл}}$ незначимо и воспроизводимость сопоставима. Применение t-распределения показывает, что $t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}}$, следовательно расхождение между средними двух серий незначимо и систематические погрешности предложенной методики и метода ААС неотличимы.

Для сравнения в таблице 4 представлены аналитические характеристики определения Cu(II) в водах методом спектроскопии диффузного отражения с предварительным концентрированием на различных сорбентах.

Сравнение характеристик твердофазно-спектроскопического метода определения меди (II) с использованием предложенного и некоторых других синтетических сорбентов показало, что метод с применением АВ-17-ЦН обеспечивает бо-

лее низкий предел обнаружения и сопоставим с другими методами по диапазону определяемых концентраций (табл. 4).

Заключение

Изучены условия иммобилизации реагента 2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазилбензола – цинкона на высокоосновной анионообменной смоле АВ-17-8: кислотность (рН 2-10), время контакта фаз ($\tau_{\text{мин}}=25$ мин), емкость ($\text{СЕС}_{\text{ЦН}}=340$ мг/г). С учетом полученных данных синтезирован сорбент АВ-17-ЦН. Получены спектры диффузного отражения всех исследуемых материалов, обнаружен пик поглощения для комплекса АВ-17-ЦН-Сu: $\lambda_{\text{АВ-17-ЦН-Сu}} = 700$ нм. Показано, что пики поглощения АВ-17-8 и АВ-17-ЦН при данной длине волны отсутствуют. Определены условия концентрирования меди (II) АВ-17-ЦН (рН 5.5±0.5, $\tau_{\text{мин}}=10$ мин, $\text{СЕС}_{\text{Cu(II)}}=31.2$ мг/г). Проведенные исследования показали возможность использования АВ-17-ЦН для твердофазно-спектроскопического определения



0.02-0.2 мг/дм³ Cu(II) с пределом обнаружения 0.015 мг/дм³ при объеме анализируемой пробы 1 дм³. Правильность результатов проверялась сопоставлением их с результатами независимого атомно-абсорбционного метода (метод «введено-найдено»). Показана применимость предложенной методики для анализа природной воды.

Список литературы

1. Leal P.P., Hurd C.L., Sander S.G. et al. Copper pollution exacerbates the effects of ocean acidification and warming on kelp microscopic early life stages. // *Sci Rep.* 2018. Vol. 8, 14763.
2. Rehman M., Liu L., Wang Q. et al. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. // *Environ Sci Pollut Res.* 2019. Vol. 26. P. 18003-18016.
3. Li J.-J., Ji C.-H., Hou C.-J., Huo D.-Q., Zhang S.-Y., Luo X.-G., Yang M., Fa H.-B., Deng B. High efficient adsorption and colorimetric detection of trace copper ions with a functional filter paper. // *Sens. Actuators, B.* 2016. Vol. 223. P. 853-860.
4. Teow Y.H., Kam L.M., Mohammad A.W. Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol 6. P. 4588-4597.
5. Hashem E.Y., Seleim M.M., El-Zohry A.M. Spectrophotometric determination of copper (II) in pharmaceutical, biological and water samples by 4-(2'-benzothiazolylazo)-salicylic acid. // *Journal of Applied Spectroscopy.* 2011. Vol. 78. P. 586-593.
6. Alharthi S.S., Al-Saidi H.M. Spectrophotometric determination of trace concentrations of copper in waters using the chromogenic reagent 4-amino-3-mercapto-6-[2-(2-thienyl)vinyl]-1,2,4-triazin-5(4H)-one: synthesis, characterization, and analytical applications. // *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10, 3895.
7. Oğuz Ö., Meliha B.G., Çağlar B., Ömer I. Electroanalytical Determination of Copper(II) Ions Using a Polymer Membrane

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.

Sensor. // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2022. Vol. 14. 66-74.

8. Abdolmohammad-Zadeh H, Hasanlouei S, Zamani-Kalajahi M. Preparation of ionic liquid-modified SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite as a magnetic sorbent for use in solid-phase extraction of zinc(II) ions from milk and water samples. // *RSC Advances.* 2017. Vol. 7. P. 23293-23300.

9. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59, № 12. С. 1276-1282.

10. Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Перова И.Г., Липунов И.Н. Применение твердофазной системы «силикагель-гетарилформазанат» для сорбционно-аналитического определения ионов токсичных металлов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12, № 2. С. 205-213.

11. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение селена (IV) с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18, № 4. С. 424-429.

12. Комиссаренков А.А., Федорова О.В. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие. СПб.: СПбГУРП, 2015. 44 с.

13. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник. 2-е изд., испр. СПб.: Лань, 2015. 660 с.



14. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрoлогические основы аналитической химии. М.: МГУ, 2012. 47 с.

15. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 26.09.2001 N 24 (ред. от 28.06.2010) «О введении в действие Санитарных правил» Режим доступа: <https://71.rospotrebnadzor.ru/upload/iblock/dc9/dc9696d129043734cfc9d6886e48d33e.pdf> (дата обращения: 12.05.2022)

16. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение меди (II) с применением метилтимолового синего // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 1. С. 9-13.

17. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неокупроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // *Аналитика и контроль*. 2016. Т. 20, № 4. С. 330-336.

18. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II) и Cu(II) из одной пробы на двухслойном носителе // *Журнал аналитической химии*. 2010. Т. 65, № 7. С. 716-720.

References

1. Leal P.P., Hurd C.L., Sander S.G. et al. Copper pollution exacerbates the effects of ocean acidification and warming on kelp microscopic early life stages. *Sci Rep*. 2018; 8: 14763. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32899-w>

2. Rehman M., Liu L., Wang Q. et al. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environ Sci Pollut Res*. 2019; 26: 18003-18016. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05073-6>

3. Li J.-J., Ji C.-H., Hou C.-J., Huo D.-Q., Zhang S.-Y., Luo X.-G., Yang M., Fa H.-B., Deng B. High efficient adsorption and colorimetric detection of trace copper ions with a functional filter paper. *Sens. Actuators, B*.

2016; 223: 853-860. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.017>

4. Teow Y.H., Kam L.M., Mohammad A.W. Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018; 6: 4588-4597. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.010>

5. Hashem E.Y., Seleim M.M., El-Zohry A.M. Spectrophotometric determination of copper (II) in pharmaceutical, biological and water samples by 4-(2'-benzothiazolylazo)-salicylic acid. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2011; 78: 586-593. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9502-1>

6. Alharthi S.S., Al-Saidi H.M. Spectrophotometric determination of trace concentrations of copper in waters using the chromogenic reagent 4-amino-3-mercapto-6-[2-(2-thienyl)vinyl]-1,2,4-triazin-5(4H)-one: synthesis, characterization, and analytical applications. *Appl. Sci.* 2020; 10: 3895.

7. Oguz Ö, Meliha B.G., Caglar B., Ömer I. Electroanalytical Determination of Copper(II) Ions Using a Polymer Membrane Sensor. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2022; 11: 66-74. <https://doi.org/10.33961/jecst.2022.00661>

8. Abdolmohammad-Zadeh H., Hassanlouei S., Zamani-Kalajahi M. Preparation of ionic liquid-modified SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite as a magnetic sorbent for use in solid-phase extraction of zinc(II) ions from milk and water samples. *RSC Advances*. 2017; 7: 23293-23300. <https://doi.org/10.1039/C7RA02126G>

9. Kostenko E.E., Shtokalo M.I. Solid-phase spectrophotometry as an efficient method for the determination of heavy metals in foodstuffs. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004; 59(12): 1158-1164. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000049716.57228.34>

10. Skorykh T.V., Maslakova T.I., Pervova I.G., Lipunov I.N. Primenenie tverdofaznoi sistemy "silikagel'-getarilformazanat" dlia sorbtsionnoanaliticheskogo opredeleniia ionov toksichnykh metallov. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*. 2012; 12(2): 205-213. (In Russ.)



11. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Solid phase spectrophotometric determination of selenium(IV) using dithisone immobilized in a polymethacrylate matrix. *Analytics and Control*. 2014; 18(4): 424-429. (In Russ.)

12. Komissarenkov A.A., Fedorova O.V. Sorbtsionnye tekhnologii. Opredelenie svoistv sorbentov: uchebno-metodicheskoe posobie. SPb: SPbGTURP, 2015. 44 p. (In Russ.)

13. Volkov V.A. Kolloidnaya khimiya. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy. Uchebnik. 2-e izd., ispr. SPb.: Lan', 2015. 660 p.

14. Garmash A.V., Sorokina N.M. Metodologicheskie osnovy analiticheskoi khimii. M.: MGU, 2012. 47 p.

15. Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 26.09.2001 N 24 (red. ot 28.06.2010) "O vvedenii v deistvie Sanitarnykh pravil" Available at: [\[zor.ru/up-load/iblock/dc9/dc9696d129043734cfc9d6886e48d33e.pdf\]\(https://71.rospotrebnad-zor.ru/up-load/iblock/dc9/dc9696d129043734cfc9d6886e48d33e.pdf\) \(accessed 12 May 2022\).](https://71.rospotrebnad-</p></div><div data-bbox=)

16. Kostenko E.E. Tverdofaznoe spektrofotometricheskoe opredelenie medi (II) s primeneniem metiltimolovogo sinogo. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2008; 74(1): 9-13. (In Russ.)

17. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. The determination of copper(II) using neocuproine immobilized in a polymethacrylate matrix. *Analytics and Control*. 2016; 20(4): 330-336. <https://doi.org/10.15826/analitika.2016.20.4.001>

18. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Adsorption-spectroscopic method for multielement analysis: Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from one sample using a two-layer adsorbent. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010; 65(7): 699-703. <https://doi.org/10.1134/S1061934810070075> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

С.Д. Татаева – к.х.н., доцент кафедры аналитической и фармацевтической химии, доцент, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Республика Дагестан

Р.З. Зейналов – к.х.н., доцент кафедры аналитической и фармацевтической химии, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Республика Дагестан

К.Э. Магомедов – к.х.н., доцент кафедры аналитической и фармацевтической химии, Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан; научный сотрудник НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», Балтийский федеральный университет им. И. Канта, НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», Калининград, Россия

Л.В. Омариева – к.б.н., доцент кафедры экологии и защиты растений, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный аграрный университет», Махачкала, Республика Дагестан

T.D. Tataeva – Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry of FSBEI HE «Dagestan State University», Makhachkala, Dagestan Republic, E-mail: anchemist@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0484-9373>

R.Z. Zeynalov – Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, FSBEI HE «Dagestan State University», Makhachkala, Dagestan Republic, E-mail: actron@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9057-4136>

K.E. Magomedov – Associate Professor of the Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan Republic; Researcher, REC "Smart Materials and Biomedical Applications", Baltic Federal University. I. Kant, REC "Smart Materials and Biomedical Applications", Kaliningrad, Russia, E-mail: m_kurban@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2852-0775>

L.V. Omarieva – Ph.D., Associate Professor of the Department of Ecology and Plant Protection, FSBEI HE «Dagestan State Agrarian University», Makhachkala, Republic of Dagestan, E-mail: lizka78@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7386-9397>

Статья поступила в редакцию 18.05.2022; одобрена после рецензирования 24.01.2023; принята к публикации 8.02.2023.

The article was submitted 18.05.2022; approved after reviewing 24.01.2023; accepted for publication 8.02.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.112.083

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10998

Способ выделения и очистки низкомолекулярных пептидов из продуктов пчеловодства с использованием хроматографических методов

Сергей Викторович Клыченков¹✉, Анастасия Дмитриевна Кручинина¹

¹Пензенский государственный университет, Пенза, Россия, 79048510599@ya.ru[✉]

Аннотация. Изучение биологической активности различных пептидных веществ является одним из актуальных направлений биохимии. За последние несколько десятилетий в научной литературе появилось большое количество сообщений о наличии определённого действия продуктов пчеловодства на различные биологические системы, в то время как количество пептидов, найденных в маточном молочке и трутневом расплоде, растёт с каждым годом. В связи с этим появилась потребность в разработке удобного и производительного метода выделения и очистки пептидной фракции из продуктов пчеловодства, что и является целью данного исследования. В результате был разработан и испытан метод выделения фракции низкомолекулярных пептидов (массой менее 5 кДа) из маточного молочка и трутневого расплода, включающий в себя ультрафильтрацию для разделения молекул раствора по параметру молекулярной массы, ионообменную хроматографию на DEAE-целлюлозе для очистки пептидов от низкомолекулярных примесей и гель-фильтрацию на сефадексе G-25 для удаления солей буферных растворов. Предложенный метод выделения и очистки пептидов легко поддаётся масштабированию и автоматизации, что позволяет применять его в промышленных условиях. Контроль пептидного состава в сравнении исходного фильтрата и очищенной фракции был проведён с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии. В результате использования данного метода достигается приемлемая степень очистки, а очищенные пептиды находятся в водном растворе, пригодном как для дальнейшей оценки биологической активности, так и для изучения состава различными физико-химическими методами. Также были получены начальные данные о физико-химических свойствах очищенных пептидов: 5 из 9 групп пептидов маточного молочка и 4 из 11 групп пептидов в составе трутневого расплода содержат аминокислоты с ароматическими радикалами; при pH=10 большинство пептидов маточного молочка являются анионными, а большинство пептидов трутневого расплода – катионными.

Ключевые слова: пептиды маточного молочка, пептиды трутневого расплода, пчелопродукты, маточное молочко, трутневый расплод.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-34-90050

Для цитирования: Клыченков С.В., Кручинина А.Д. Способ выделения и очистки низкомолекулярных пептидов из продуктов пчеловодства с использованием хроматографических методов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 107-115. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10998>

Original article

Isolation and purification method of low molecular weight peptides from bee products using chromatographic methods

Sergey V. Klychenkov¹✉, Anastasiya D. Kruchinina¹

¹Penza State University, Penza, Russia, 79048510599@ya.ru[✉]



Abstract. The study of the biological activity of various peptide substances is one of the modern research areas of biochemistry. Over the past few decades, a large number of reports in the scientific literature about the presence of a certain effect of bee products on various biological systems were published, while the number of peptides revealed in royal jelly and drone brood is increasing every year. This resulted in the need to develop a convenient and productive method for the isolation and purification of the peptide fraction from bee products, which was the goal of this study. As a result, the method for isolation of the fraction of low molecular weight peptides (with the molecular weight less than 5 kDa) from royal jelly and drone brood was developed and tested. This method includes ultrafiltration for the separation of the solution molecules according to the molecular weight parameter, ion-exchange chromatography on DEAE-cellulose for purification of peptides from low molecular weight impurities and gel filtration on Sephadex G-25 for the removal salts of buffer solutions. The proposed method for the isolation and purification of peptides can be easily scaled and automated, which allows the use of the proposed method under industrial conditions. The control of the peptide composition in comparison of the original filtrate and the purified fraction was carried out using high performance liquid chromatography. As a result of using this method, an acceptable degree of purification is achieved, and the purified peptides were obtained in an aqueous solution suitable both for further assessment of biological activity and for the investigation of the composition by various physicochemical methods. Initial data on the physicochemical properties of purified peptides were also obtained: Five out of nine groups of royal jelly peptides and four out of eleven groups of peptides in the composition of drone brood contained amino acids with aromatic radicals; at pH=10, majority of royal jelly peptides were anionic, and majority of drone brood peptides were cationic.

Keywords: royal jelly peptides, drone brood peptides, bee products, royal jelly, drone brood.

Acknowledgments: the reported study was funded by RFBR according to the research project No. 20-34-90050

For citation: Klychenkov S.V., Kruchinina A.D. Isolation and purification method of low molecular weight peptides from bee products using chromatographic methods. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 107-115. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10998>

Введение

Изучение различных классов биологически активных веществ, получаемых из растительного, животного или другого сырья природного происхождения, сопряжено с большим количеством трудностей, одной из которых является подбор метода выделения и очистки требуемых биомолекул. В силу большого разнообразия молекул в составе маточного молочка и гомогената трутневого расплода достаточно сложно подобрать метод для успешного выделения и очистки различных классов биомолекул, в особенности пептидов, из этих продуктов пчеловодства. Маточное молочко по сравнению с самым широко известным продуктом пчеловодства - пчелиным мёдом, является более перспективным источником низкомолекулярных пептидов в силу высокой общей концентрации белков и сравнительно небольшой в процентных соотношениях концентрации углеводов, что облегчает задачу выделения пептидов. Трутневый расплод, являясь исход-

ным сырьём клеточного состава, добавляет определённую специфику в алгоритм работы.

Все типы перечисленных пчелопродуктов оказывают широкий спектр биологических эффектов, таких как антиоксидантный [1], иммуностимулирующий и ранозаживляющий [2], противоопухолевый [3] и т.д. За последние десятилетия появились публикации, показывающие связь наблюдаемых эффектов с наличием в составе этих пчелопродуктов различных белковых компонентов, в том числе и пептидов. Например, установлена связь между наличием антибактериальных пептидов в составе пчелиного мёда (в форме экзосом) [4] и маточного молочка [5], также пептиды и белки маточного молочка проявляют антиоксидантную [6], нейропротекторную [7] и регуляторную [8] активность, а неочищенные пептиды трутневого расплода имеют анаболический эффект и влияют на поведение лабораторных животных [9].

Не смотря на высокий интерес к изучению связи биологической активности



продуктов пчеловодства и пептидных молекул в их составе, количество публикаций на данную тему мало, т. к. большинство оригинальных статей фокусируются на изучении биологической активности именно белков, но не пептидов, что несомненно связано со сравнительной простотой выделения и очистки высокомолекулярных соединений. Однако с каждым годом находится всё больше подтверждений того, что низкомолекулярные пептиды выполняют одновременно несколько функций и задействованы в тонкой регуляции физиологических процессов [10, 11], что обуславливает перспективность изучения пептидов массой менее 5 кДа, выделенных из маточного молочка и трутневого расплода.

Необходимость детального изучения низкомолекулярных пептидов продуктов пчеловодства требует разработки эффективного подхода к выделению пептидной фракции этих пчелопродуктов с учётом специфики их химического состава. Целью данной работы является разработка такого подхода, который с использованием комбинации простых и доступных методов биохимии и биотехнологии позволил бы получить в относительно чистом виде фракцию низкомолекулярных пептидов трутневого расплода и маточного молочка массой до 5 кДа, пригодную для дальнейшего изучения.

Экспериментальная часть

Исходное сырьё. В качестве исходного сырья для выделения пептидной фракции использовалось маточное молочко летнего сбора и трутневый расплод возрастом 5 суток (Пензенская область, Пензенский р-н, СНТ «Лесная поляна», сбор 2021 г.). Маточное молочко было получено в охлаждённом виде в стерильных картриджах объёмом 1 см³ каждый и хранилось при -20°C в морозильной камере. Трутневый расплод был получен в виде сот с личинками трутней в ячейках и в таком виде хранился в пластиковых контейнерах при -20°C.

Определение концентрации белковых продуктов и углеводов по кетозам. Для определения концентрации белковых продуктов — пептидов или высокомолекулярных белков — использовался метод Лоури [12]. Количественно пептиды и белки были определены с использованием метода калибровочной прямой, построенной по разведениям БСА с концентрацией от 10 до 100 мкг/см³.

Маркером наличия примесей в пробах с выделяемыми пептидами служили кетозы, так как фруктоза и другие углеводы этого класса являются основным низкомолекулярным компонентом маточного молочка, а также присутствуют в трутневом расплоде. Для определения фруктозы был использован метод, основанный на образовании окрашенного продукта при взаимодействии кетоз с резорцином в кислой среде: к аликвоте объёмом 0.5 см³ добавляли равный объём 0.1%-го спиртового раствора резорцина и 1.5 см³ 30%-го раствора HCl, после чего смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 8 минут и измеряли оптическую плотность на длине волны 490 нм. В качестве контрольной пробы использовали смесь реагентов и 0.5 см³ дистиллированной воды, калибровочную прямую строили по серии разведений фруктозы в пределах концентрации 0.1-1 мг/см³. Измерения концентрации белков, пептидов и кетоз проводились в трёх повторностях, данные использовались для дальнейшей статистической обработки.

Приготовление исходных растворов. Для выделения низкомолекулярных пептидов маточное молочко и трутневый расплод использовались в виде водных растворов различной концентрации. Раствор маточного молочка (10%) после полного растворения пчелопродукта был профильтрован через бумажный фильтр «красная лента» для удаления грубых загрязнений. Для приготовления 10%-го раствора гомогената трутневого расплода навеску личинок трутней массой 10 г го-

могенизировали в гомогенизаторе Поттера с небольшим количеством дистиллированной воды до получения однообразной кашицы, объём довели до 100 см³ дистиллированной водой и смесь центрифугировали в течение 20 минут при 3000 g для удаления клеточного дебриса. Поверхность супернатанта промакивалась фильтровальной бумагой для удаления липидных загрязнений, образовавшихся на поверхности жидкости, а надосадочная жидкость в дальнейшем и использовалась в качестве раствора для выделения пептидов трутневого расплода.

Ультрафильтрация. Для разделения молекул по параметру молекулярной массы был использован метод ультрафильтрации. В качестве мембраны использовался блок для ультрафильтрации Vivaflow 200 с порогом молекулярной массы 5 кДа, фильтруемая жидкость подавалась перистальтическим насосом MasterFlex. В результате фильтрации всех трёх исходных растворов были получены соответствующие фракции, содержащие молекулы массой менее 5 кДа, используемые для дальнейших манипуляций.

Очистка ионообменной хроматографией и гель-фильтрацией. Для выделения пептидной фракции из полученных после ультрафильтрации растворов трутневого расплода и маточного молочка использовался метод ионообменной хроматографии. Ионообменником служила микрокристаллическая DEAE-целлюлоза (Reanal). Элюция осуществлялась ступенчатым градиентом, в качестве начального буферного раствора использовали 0.2 М ТРИС-HCl (pH=10), в качестве конечного – 0.2 М Na-цитратный (pH=6). Размер колонки составлял 6×1.5 см, объём наносимой пробы во всех случаях 0.5 см³, скорость элюции до 30 см³/час. Объём собираемых фракций составлял 0.5 см³, смена буферного раствора производилась после начала сбора седьмой фракции.

Для построения профиля элюции во всех фракциях была определена концентрация пептидов, содержание низкомолекулярных примесей контролировалось по концентрации кетоз. Фракции, содержащие максимальное количество десорбированных пептидов, очищенных от низкомолекулярных примесей, объединялись и концентрировались в ротационном испарителе, после чего очищались от солей буферного раствора методом гель-фильтрации на колонке, заполненной сефадексом G-25 (Sigma Aldrich). Элюция велась дистиллированной водой, фракции собирались объёмом 2 см³, размер колонки составил 15×2 см, скорость элюции – не более 30 см³/час. Концентрация пептидов в собираемых фракциях определялась спектрофотометрически по поглощению на длине волны 280 нм. Фракции с пиковыми концентрациями пептидов объединялись в одну и использовались для дальнейшего анализа с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Разнообразие пептидов в полученных фракциях трутневого расплода и маточного молочка было изучено с помощью ВЭЖХ. Использовалась хроматографическая система NGC Quest 10 Plus со спектрофотометрическим детектором, колонка SUPELCOSIL LC-18-T 250x4,6 мм, размер частиц 5 мкм. Перед анализом пробы подвергались делипидизации путём смешивания в течение 15 минут с равным объёмом гексана и последующим центрифугированием в течение 10 минут при 2000 g. Нижний слой жидкости фильтровался через стерильный мембранный фильтр 0,22 мкм и использовался для анализа. Разделение выполнялось с градиентной элюцией от буфера А — водный 0.1%-й раствор трифторуксусной кислоты, до буфера В – 0.1%-й раствор трифторуксусной кислоты в 50%-м ацетонитриле. Детекция велась по поглощению на длинах волн 220 и 280 нм. Анализ хроматограмм проводился в ПО ChromLab.

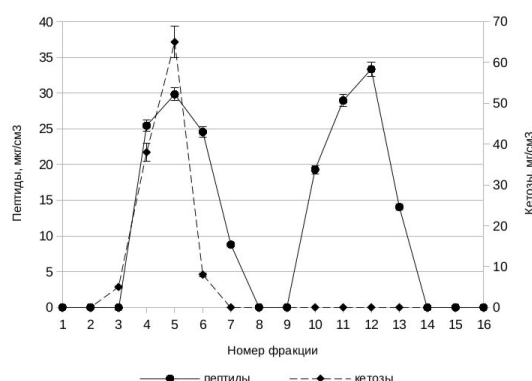


Рис. 1. Типичный профиль разделения пептидов продуктов пчеловодства на примере пептидов трутневого расплода
Fig. 1. Typical separation profile of bee products peptides based on the example of drone brood peptides

Статистическая обработка данных.

Данные, полученные при измерении концентрации белков, пептидов и кетоз в повторностях различных проб, использовались для вычисления среднеквадратичного отклонения в ПО LibreOffice Calc.

Обсуждение результатов

Типичный профиль элюции раствора пептидов изученных продуктов пчеловодства при хроматографировании на колонке с DEAE-целлюлозой на примере разделения пептидов трутневого расплода представлен на рис. 1. Для разделения фильтрата растворов всех изученных продуктов пчеловодства на DEAE-целлюлозе характерно наличие двух групп фракций Лоури-положительных продуктов и одной группы фракций, содержащих кетозы. Первая группа Лоури-положительных веществ выходит с колонки в свободном объеме вместе с кетозами, то есть не очищается от низкомолекулярных примесей, вторая группа – пептиды – выходит в других фракциях при смене элюента на десорбирующий, при этом кетозы в данных фракциях отсутствовали. Несмотря на то, что от низкомолекулярных примесей очищается только часть пептидов, применение ионообменной хроматографии позволяет получить пептиды, очищенные не только от углеводов, как основного «балластного» вещества в составе продуктов пчеловодства, но и от

фенольных соединений, присутствие которых влияет на точность определения концентрации белковых веществ методом Лоури (отсутствие фенольных соединений во фракциях очищенных пептидов показано с помощью $FeCl_3$). Различия в профилях элюции при разделении растворов продуктов пчеловодства определяются, несомненно, исходным составом того или иного раствора:

1) При разделении фильтрата раствора трутневого расплода пиковая концентрация во фракциях очищенных пептидов незначительно превышает таковую во фракциях, вышедших в свободном объеме колонки (сравнительные данные о концентрации пептидов в различных растворах представлены в табл. 1).

2) При разделении фильтрата раствора маточного молочка пиковая концентрация во фракциях очищенных пептидов ниже, чем в аналогичных «не очищенных» фракциях.

После разделения всех трёх растворов методом ионообменной хроматографии фракции, содержащие максимальное количество очищенных от низкомолекулярных примесей пептидов, были использованы для анализа методом ВЭЖХ; соответствующие хроматограммы представлены на рис. 2.

Анализируя полученные хроматограммы можно сказать, что в случае с

Таблица 1. Сравнительные данные о концентрации пептидов в изученных растворах продуктов пчеловодства

Table 1. Comparative data on the concentration of peptides in the studied solutions of bee products

Раствор	Фильтрат <5 кДа, мкг/см ³	C _{max} в свободном объёме, мкг/см ³	C _{max} в очищенной фракции, мкг/см ³
Трутневый расплод	464±4	29±2	33±3
Маточное молочко	148±3	48±4	39±3

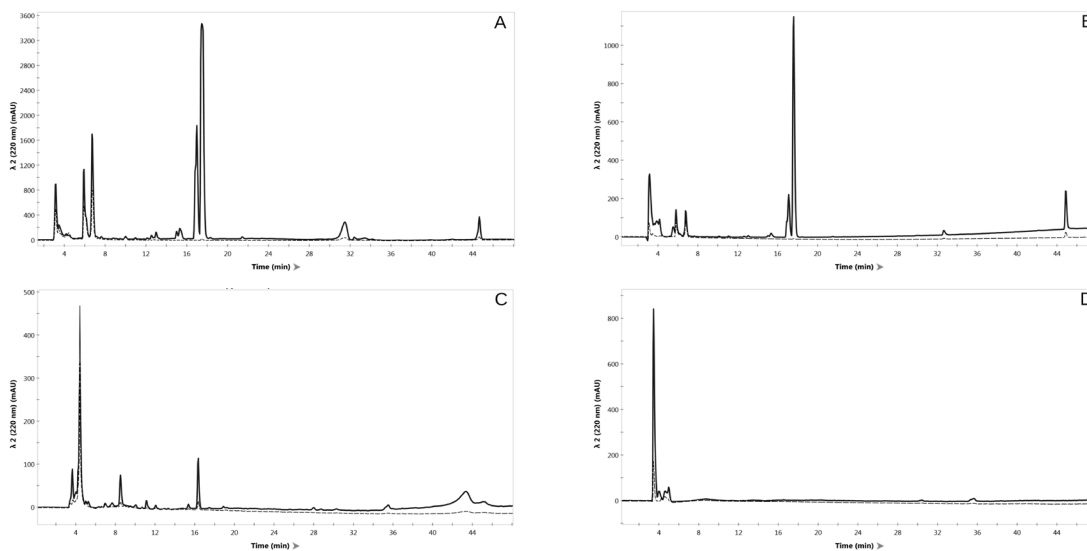


Рис. 2. Хроматограммы разделения фильтратов и очищенных пептидных фракций маточного молочка (А, В соответственно) и трутневого расплода (С, D соответственно).

Чёрная сплошная линия – поглощение на длине волны 220 нм, пунктирная – 280 нм

Fig. 2. Separation chromatograms of filtrates and purified peptide fractions of royal jelly (A, B, respectively) and drone brood (C, D, respectively). Black solid line – absorption at a wavelength of 220 nm, dotted line – absorption at a wavelength of 280 nm

пептидами маточного молочка комбинация методов ультрафильтрации, ионообменной хроматографии и гель-фильтрации показала высокую эффективность, т. к. изменения в спектре пептидов исходного фильтрата и очищенной фракции минимальны и относятся только к изменениям количественных характеристик той или иной группы пептидов (высота и абсолютная площадь пика), входящих в состав исследуемого раствора, тогда как в случае трутневого расплода наблюдаются существенные качественные изменения в спектре пептидов данного раствора – разнообразие пептидов значительно снижается (количество пиков на хроматограмме после очистки ионообменной хроматографией уменьшается). Используя данные хроматограммы,

также можно сделать некоторые выводы о физико-химических свойствах пептидов, входящих в состав маточного молочка и трутневого расплода:

1) при сравнении хроматограмм раствора маточного молочка, фильтрованного через мембрану с порогом молекулярной массы 5 кДа, и очищенной фракции пептидов, выделенных из того же раствора, можно сказать, что при данных условиях хроматографирования смесь удаётся разделить на 9 отдельных групп пептидов, причём часть из них содержит ароматические аминокислоты, что следует из присутствия одного и того же пика при измерении оптической плотности на обеих длинах волн – 220 и 280 нм [13]; также можно заключить, что



при $pH=10$ большинство пептидов смеси имеет отрицательный заряд, т. к. изменения после очистки фильтрата носят количественный характер (на соответствующей хроматограмме – рис. 2В – не изменяется количество пиков по сравнению с хроматограммой фильтрата – рис. 2А, изменяются только их абсолютные площади), т. е. сорбируются на DEAE-целлюлозе.

2) в изученном растворе трутневого расплода удалось идентифицировать 11 групп различных пептидов, часть из них так же содержит аминокислоты с ароматическими радикалами (4 группы), а часть не содержит таких вовсе; большинство групп пептидов трутневого расплода (9 из 11) при $pH = 10$ заряжены положительно, т. к. не сорбируются на ионообменнике, и имеют гидрофильный характер, потому что элюируются с колонки в начальных объёмах.

Заключение

В настоящее время изучение биологической активности разнообразных групп пептидов является одним из актуальных направлений развития биохимии и биотехнологии. При достоверном присутствии биологической активности той или иной пептидной группы при разработке

Список литературы

1. Nagai T., Inoue R. Preparation and the functional properties of water extract and alkaline extract of royal jelly // *Food Chemistry*. 2004. Vol. 84. P. 181-186.
2. Cianciosi D., Yuliett Forbes-Hernández T., Afrin S., Gasparrini M., Reboredo-Rodriguez P., Pia Manna P., Zhang J., Bravo Lamas L., Martínez Flórez S., Agudo Toyos P., Quiles J. L., Giampieri F., Battino M. Phenolic Compounds in Honey and Their Associated Health Benefits: A Review // *Molecules*. 2018. no 23(9). 2322.
3. Chan-Zapata I., Segura-Campos M. R. Honey and its protein components: Effects in the cancer immunology // *Journal of Food Biochemistry*. 2021. Vol. 45, Issue 5. e13613.

применения данных пептидов в качестве биологически активной добавки или лекарственного средства большое значение имеет доступность исходного сырья и лёгкость выделения из него пептидов. Предложенный метод выделения низкомолекулярных пептидов из маточного молочка и трутневого расплода обладает преимуществами как для применения в исследовательских целях, так и для коммерческого использования, т. к. методы ультрафильтрации, ионообменной хроматографии и гель-фильтрации имеют высокую производительность, поддаются масштабированию и автоматизации, в то время как ВЭЖХ как метод контроля уже давно превратился в рутинный анализ, широко применяемый во многих сферах промышленности. Гибкость данного подхода объясняется широким ассортиментом коммерческих мембран для ультрафильтрации и носителей для ионообменной хроматографии.

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. Leiva-Sabadini C., Alvarez S., P Barreira N., M. A. P. Schuh C., Sebastian Aguayo. Antibacterial Effect of Honey-Derived Exosomes Containing Antimicrobial Peptides Against Oral Streptococci // *International Journal of Nanomedicine*. 2021. Vol. 2021, no. 16. P. 4891-4900.

5. Bílikova K., Huang S.-C., Lin, I.-P., Šimůth J., Peng C.-C. Structure and antimicrobial activity relationship of royalisin, an antimicrobial peptide from royal jelly of *Apis mellifera* // *Peptides*. 2015. Vol. 68. P. 190-196.

6. Nagai T., Inoue R., Suzuki N., Nagashima T. Antioxidant properties of enzymatic hydrolysates from royal jelly // *Journal of Medicinal Food*. 2006. Vol. 9, no 3. P. 363-367.



7. Zhang X., Yu Y., Fan Z., Zhang W., Feng C. Royal jelly peptides: potential inhibitors of β -secretase in N2a/APP695swe cells // *Scientific Reports*. 2019. no 9. Article number: 168.
8. Minegaki N., Koshizuka T., Nishina S., Kondo H., Takahashi K., Sugiyama T., Inoue I. The Carboxyl-Terminal Penta-Peptide Repeats of Major Royal Jelly Protein 3 Enhance Cell Proliferation // *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. 2020. Vol. 43, Issue 12. P. 1911-1916.
9. Патент № 2287334 С2 Российская Федерация, МПК А61К 35/64, А61Р 21/06, А61Р 25/00. Субстанции трутневого расплода, обладающие анаболическим и актопротекторным действием: № 2002118584/15: заявл. 09.07.2002: опубл. 20.11.2006 / Д.С. Лазарян, Е.М. Сотникова; заявитель Пятигорская государственная фармацевтическая академия
10. Katsumi Matsuzaki. Antimicrobial Peptides. Springer Singapore. 2019. 304 p.
11. Apostolopoulos V, Bojarska J., Chai T.-T., Elnagdy S., Kaczmarek K., Matsoukas J., New R., Parang K., Paredes Lopez O., Parhiz H., Perera C. O., Pickholz M., Remko M., Saviano M., Skwarczynski M., Tang Y., Wolf W. M., Yoshiya T., Zabrocki J., Zielenkiewicz P., AlKhazindar M., Barriga V., Kelaidonis K., Mousavinezhad Sarasia E., Toth I. A Global Review on Short Peptides: Frontiers and Perspectives // *Molecules*. 2021. Vol. 2, no 26. AN. 430.
12. Lowry O. H., Rosebrought N. J., Farr A. G., Randall R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // *J. Biol. Chem.* 1951. Vol. 193, no 1. P. 265-275.
13. Noble J.E., Bailey M.J.A. Quantitation of protein // *Methods in Enzymology*. 2009. Vol. 463. P. 73-95.
- References**
1. Nagai T., Inoue R. Preparation and the functional properties of water extract and alkaline extract of royal jelly. *Food Chemistry*. 2004; 84; 181–186.
2. Cianciosi D., Yuliett Forbes-Hernández T., Afrin S., Gasparri M., Reboredo-Rodriguez P., Pia Manna P., Zhang J., Bravo Lamas L., Martínez Flórez S., Agudo Toyos P., Quiles J. L., Giampieri F., Battino M. Phenolic Compounds in Honey and Their Associated Health Benefits: A Review. *Molecules*. 2018; 23(9): 2322.
3. Chan-Zapata I., Segura-Campos M. R. Honey and its protein components: Effects in the cancer immunology. *Journal of Food Biochemistry*. 2021; 45(5): e13613.
4. Leiva-Sabadini C., Alvarez S., P Barrera N., M. A. P. Schuh C., Sebastian Aguayo. Antibacterial Effect of Honey-Derived Exosomes Containing Antimicrobial Peptides Against Oral Streptococci. *International Journal of Nanomedicine*. 2021; 16: 4891-4900.
5. Bilikova K., Huang S.-C., Lin, I.-P., Šimuth J., Peng C.-C. Structure and antimicrobial activity relationship of royalisin, an antimicrobial peptide from royal jelly of *Apis mellifera*. *Peptides*. 2015; 68; 190-196.
6. Nagai T., Inoue R., Suzuki N., Nagashima T. Antioxidant properties of enzymatic hydrolysates from royal jelly. *Journal of Medicinal Food*. 2006; 9(3); 363-367.
7. Zhang X., Yu Y., Fan Z., Zhang W., Feng C. Royal jelly peptides: potential inhibitors of β -secretase in N2a/APP695swe cells. *Scientific Reports*. 2019; 9: 168.
8. Minegaki N., Koshizuka T., Nishina S., Kondo H., Takahashi K., Sugiyama T., Inoue I. The Carboxyl-Terminal Penta-Peptide Repeats of Major Royal Jelly Protein 3 Enhance Cell Proliferation. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. 2020; 43(12): 1911-1916.
9. Patent № 2287334 С2 Russian Federation, МПК А61К 35/64, А61Р 21/06, А61Р 25/00. Drone brood substances with anabolic and actoprotective effects: № 2002118584/15: submitted. 09.07.2002: published. 20.11.2006 / Lazaryan D. S., Sotnikova E. M.; applicant Pyatigorsk State Pharmaceutical Academy. (In Russ.)
10. Katsumi Matsuzaki. Antimicrobial Peptides. Springer Singapore. 2019, 304 p.



11. Apostolopoulos V, Bojarska J., Chai T.-T., Elnagdy S., Kaczmarek K., Matsoukas J., New R., Parang K., Paredes Lopez O., Parhiz H., Perera C. O., Pickholz M., Remko M., Saviano M., Skwarczynski M., Tang Y., Wolf W. M., Yoshiya T., Zabrocki J., Zielenkiewicz P., AlKhazindar M., Barriga V., Kelaidonis K., Mousavinezhad Sarasia E., Toth I. A Global Review on Short

Peptides: Frontiers and Perspectives. *Molecules*. 2021; 2(26): 430.

12. Lowry O.H., Rosebrought N.J., Farr A.G., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 1951; 193(1); 265-275.

13. Noble J.E., Bailey M.J.A. Quantitation of protein. *Methods in Enzymology*. 2009; 463: 73-95.

Информация об авторах / Information about the authors

С.В. Клыченков – старший преподаватель кафедры «Общая биология и биохимия», Пензенский государственный университет, Педагогический институт им. В. Г. Белинского, Пенза, Россия

А.Д. Кручинина – к.б.н., доцент кафедры «Общая биология и биохимия», Пензенский государственный университет, Педагогический институт им. В. Г. Белинского, Пенза, Россия

S.V. Klychenkov – senior lecturer, dep. of General Biology and Biochemistry, Penza State University, Pedagogical Institute named after V. G. Belinsky, Penza, Russia, e-mail 79048510599@ya.ru, ORCID: 0000-0003-4748-1334

A.D. Kruchinina – Associate Professor, Department of General Biology and Biochemistry, Ph.D., Penza State University, Pedagogical Institute named after V. G. Belinsky, Penza, Russia, e-mail a.d.kruchinina@mail.ru, ORCID ID 0000-0002-2620-527X

Статья поступила в редакцию 20.09.2022; одобрена после рецензирования 31.10.2022; принята к публикации 9.11.2022.

The article was submitted 20.09.2022; approved after reviewing 31.10.2022; accepted for publication 9.11.2022.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 628.386

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10999

Исследование адсорбции ионов никеля(II) природными сорбентами

Елена Геннадьевна Филатова^{1✉}, Ольга Ивановна Матиенко¹

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия,
efila@list.ru[✉]

Аннотация. Природные цеолиты обладают целым рядом уникальных свойств, что обуславливает многофункциональность их практического применения. Такие минералы широко используют для извлечения ионов тяжелых металлов, в том числе ионов никеля(II) из промышленных сточных вод, концентрированных растворов и техногенных образований. В работе исследована адсорбция ионов никеля(II) природными цеолитами Сокирницкого (Закарпатье, Украина) и Холинского (Восточное Забайкалье) месторождений. По данным рентгенофазового анализа цеолитсодержащий образец Сокирницкого месторождения содержит не менее 75 масс.% клиноптилолита, а образец Холинского месторождения состоит из гейландита (не менее 75 масс.%). Для образца Сокирницкого месторождения цеолитовый модуль (отношение Si/Al) составил 3.85-4.13, а для образца Холинского месторождения – 3.5. Оценку адсорбционной способности цеолитов по отношению к ионам никеля(II) проводили на основании анализа изотерм адсорбции. Водородный показатель среды исследуемых водных растворов составил 5.5–5.8. Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации никеля(II) в растворе, соответствует 2 часам. Полученные изотермы свидетельствуют о том, что величина адсорбции ионов никеля(II) гейландитом в два раза больше, чем для клиноптилолита и составляет 0.104 ммоль/г (6.1 мг/г). Адсорбция ионов никеля(II) исследована с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Значения коэффициентов детерминации свидетельствуют, о том, что адсорбцию ионов никеля(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра для цеолита Холинского месторождения и модель Дубинина-Радушкевича для цеолита Сокирницкого месторождения. На основании модели адсорбции Дубинина-Радушкевича определены значения свободной энергии адсорбции ($E=4.36$ кДж/моль), указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента, в случае цеолита Сокирницкого месторождения. Показано, что адсорбция ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения протекает по ионообменному механизму ($E=8.45$ кДж/моль). При этом ионы Са(II) гейландита, очевидно, обмениваются на ионы Ni(II), присутствующие в водном растворе, что объясняет и более высокие значения адсорбции ионов никеля(II) этим образцом.

Ключевые слова: природные цеолиты, клиноптилолит, гейландит, адсорбция, ионный обмен, ионы никеля(II).

Для цитирования: Филатова Е.Г., Матиенко О.И. Исследование адсорбции ионов никеля(II) природными сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 116-128. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10999>

Original article

Investigation of the adsorption of nickel(II) ions by natural sorbents

Elena G. Filatova^{1✉}, Olga I. Matienko¹

¹Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, efila@list.ru[✉]

Abstract. Natural zeolites have a number of unique properties, which determines the versatility of their practical application. Such minerals are widely used for the extraction of heavy metal ions, including nickel(II) ions



from industrial waste water, concentrated solutions, and technogenic formations. The adsorption of nickel(II) ions by natural zeolites of the Sokirnitiskoe (Transcarpathia, Ukraine) and Kholinskoe (Eastern Transbaikalia) deposits was investigated in this study. According to X-ray phase analysis, the zeolite-containing sample of the Sokirnitiskoe deposit contains at least 75 wt.% clinoptilolite, and the sample of the Kholinskoe deposit consists of heulandite (at least 75 wt.%). For the sample from the Sokirnitiskoe deposit, the zeolite modulus (Si/Al ratio) was 3.85–4.13, and for the sample from the Kholinskoe deposit it was 3.5. The adsorption capacity of zeolites with respect to nickel(II) ions was evaluated based on the analysis of adsorption isotherms. The pH of the studied aqueous solutions was 5.5–5.8. The time for establishing adsorption equilibrium, which corresponds to a constant concentration of nickel(II) in solution, was 2 hours. The obtained isotherms indicate that the adsorption of nickel(II) ions by heulandite was two times higher than that for clinoptilolite and composed 0.104 mmol/g (6.1 mg/g). The adsorption of nickel(II) ions was studied using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models. The values of the determination coefficients indicate that the adsorption of nickel(II) ions is best described by the Langmuir model for the zeolite of the Kholinskoe deposit and the Dubinin-Radushkevich model for the zeolite of the Sokirnitiskoe deposit. Based on the Dubinin-Radushkevich adsorption model, the values of the free energy of adsorption ($E=4.36$ kJ/mol) were determined, indicating the physical nature of the interaction between the adsorbate and the adsorbent, in the case of the zeolite of the Sokirnitiskoe deposit. It was shown that the adsorption of nickel(II) ions by the zeolite of the Kholinskoe deposit proceeds according to the ion-exchange mechanism ($E=8.45$ kJ/mol). In this case, Ca(II) ions of heulandite were probably exchanged for Ni(II) ions present in the aqueous solution. This also explains the higher adsorption values of nickel(II) ions by this sample.

Keywords: natural zeolites, clinoptilolite, heulandite, adsorption, ion exchange, nickel(II) ions.

For citation: Filatova E.G., Matienko O.I. Investigation of the adsorption of nickel(II) ions by natural sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 116-128. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10999>

Введение

Цеолиты обладают целым рядом уникальных свойств, что обуславливает многофункциональность их практического применения. Известно, что цеолиты широко используют для извлечения ионов тяжелых металлов [1-3], в том числе ионов никеля(II) из промышленных сточных вод, модельных растворов, водных вытяжек из загрязненных почв [4-6].

В работе [7] исследована возможность удаления ионов никеля(II) из водных растворов с использованием Na-морденита, обычного цеолитсодержащего минерала. Данные сорбции исследовали с использованием изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Обнаружено, что максимальная сорбционная емкость составляет 5.3 мг/г при pH 6, начальной концентрации 40 мг/дм³ и температуре 20°C. Показано, что сорбционная емкость возрастает с увеличением pH, уменьшением ионной силы раствора и массы адсорбента. Сорбция ионов никеля(II) Na-морденитом осуществляется за счет ионного обмена.

Природный цеолитовый туф (клиноптилолит) из Сербского месторождения изучен в качестве адсорбента ионов никеля(II) из водных растворов [8]. Его сорбционная емкость при 298 К варьируется от 1.9 мг/г (для начальной концентрации раствора 100 мг/дм³) до 3.8 мг/г (для $C_0=600$ мг/дм³). Значение емкости увеличивается в 3 раза при температуре 338 К. Сорбция лучше всего описывается моделью изотермы Гиббса.

В работе [9] изучено конкурентное адсорбционное поведение ионов кадмия(II), меди(II), никеля(II) и свинца(II) с использованием иранского природного цеолита с целью определения его применимости при очистке промышленных сточных вод. Результаты показали, что удаление металлов из одно- и многокомпонентных растворов лучше всего описывается изотермой Фрейндлиха, изменение коэффициента распределения соответствует следующему порядку: Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Ni(II).

В работе [10] показано, что цеолиты являются эффективными адсорбентами для удаления тяжелых металлов из водных растворов. Природный материал с

Кубы, содержащий цеолит, был использован для удаления ионов металлов меди(II), цинка(II) и никеля(II). Исследовано влияние pH, концентрации металлов и цеолитов. Получены уравнения кинетики псевдо-второго порядка и параметры равновесия Фрейндлиха. По селективности адсорбции ионы исследуемых металлов образуют ряд $Cu(II) > Zn(II) > Ni(II)$, что связано с константой равновесия гидролиза первой ступени. Эффективность удаления металла сильно зависит от pH и в меньшей степени от соотношения металл/цеолит.

Возможности катионного обмена браزيلским природным цеолитом, идентифицированным как сколецит, оценены для применения в контроле сточных вод [11]. Исследован процесс сорбции ионов хрома(III), никеля(II), кадмия(II) и марганца(II) из водных растворов. Получены изотермы адсорбции для отдельных металлов. Природный цеолит показал способность поглощать тяжелые металлы в следующем порядке: $Cr(III) > Cd(II) > Ni(II) > Mn(II)$, что можно связать с валентностью и радиусом иона. Оценено влияние температуры (25, 40 и 60°C) и начального значения pH (от 4 до 6). Обнаружено, что адсорбция существенно возрастает при повышении температуры до 60°C, а максимальная адсорбционная емкость наблюдается при pH 6.

Адсорбционная способность природной наноструктурированной глины (сепиолита) для ионов Ni(II) и As(V) изучена с использованием периодического метода [12]. Исследованы различные параметры, влияющие на сорбцию, такие как масса адсорбента, время контакта, концентрация сорбата, pH. Определены оптимальные условия эксперимента. Для обработки экспериментальных данных использовали уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная сорбционная емкость сепиолита по отношению к Ni(II) составила 2.2 мг/г.

В исследовании [13] охарактеризован и использован клиноптилолит для удаления ионов никеля(II) из водных растворов. В периодических экспериментах исследовано влияние pH, массы адсорбента, времени контакта и температуры на процесс адсорбции. Кинетика процесса лучше всего описывается моделью псевдодовторного порядка. Максимальное поглощение ионов никеля(II) составило 39.7 мг/г. Данные по адсорбции хорошо описывает изотерма Ленгмюра. Энергия сорбции, рассчитанная по изотерме Дубинина-Радускевича, подтверждает, что удаление ионов никеля(II) осуществляется по ионообменному механизму.

Природным цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатской области экспериментально исследован процесс удаления ионов меди, никеля, кобальта и железа из водных ресурсов в диапазоне концентраций 0.5-3.5 мг-экв/дм³ [14]. Указанный диапазон концентраций был выбран в соответствии с содержанием тяжелых металлов в сточных водах горнодобывающего предприятия Камчатской области. Полученные результаты показывают, что природный цеолит можно использовать в качестве эффективного сорбента для извлечения ионов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Fe(II) из загрязненных вод.

Из обзора представленных работ следует, что природные цеолиты широко используют для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод. Показано, что на извлечение ионов тяжелых металлов влияют такие параметры как pH, температура, время контакта, скорость перемешивания, доза адсорбента и др.

Ранее нами исследована адсорбционная активность цеолитов Холинского месторождения по отношению к ионам меди, цинка, хрома [15-18], показана перспективность таких материалов для обезвреживания сточных вод от указанных ионов.

Целью работы явилось исследование возможности использования природных

цеолитов для извлечения ионов никеля(II) из водных растворов и сточных вод гальванического производства.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования служили природные цеолиты Сокирницкого (Закарпатье, Украина) и Холинского (Восточное Забайкалье) месторождений. Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас. Наличие полостей и каналов в микроструктуре цеолитов, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет их уникальные свойства. В водной среде природные минералы легко обменивают свои катионы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и др.) на другие катионы, находящиеся в растворе. Цеолиты относятся к разряду микропористых сорбентов с размером микропор 0.5-1.5 нм [19].

Для исследования свойств цеолитов использовали рентгенофазовый анализ, проводимый на автоматизированном порошковом дифрактометре D8-ADVANCE. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию размером 1.0-1.5 мм. Изучение адсорбции ионов никеля(II) осуществляли в водных растворах, для приготовления которых использовали $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч» и дистиллированную воду. Выбор исходной концентрации ионов никеля(II) в исследуемых растворах обоснован реальным составом сточных вод гальванических цехов, в отдельных случаях концентрация достигает 70 г/м^3 [20]. Содержание ионов никеля(II) в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом с диметилглиоксимом [20]. Погрешность фотометрического метода анализа составляет 3-5% [21].

Кислотность модельных растворов контролировали с помощью рН-метра «рН-340» по стандартной методике [21]. Температуру поддерживали с помощью

термостата УТУ-4, исследования проводили при температуре 298 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

Изучение адсорбционных свойств цеолитов по отношению к ионам никеля(II) проводили в статических условиях. Для построения изотерм адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (1 г цеолитов) и переменных концентраций никеля(II). Концентрация исходных растворов варьировалась от 8 до 40 мг/дм^3 для цеолита Сокирницкого месторождения и достигала 70 мг/дм^3 для цеолита Холинского месторождения. Величину адсорбции (A , ммоль/г) вычисляли по формуле:

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

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации никеля в растворе, ммоль/дм³; m – навеска цеолита, г; V – объем раствора, дм³. Объем раствора составлял 0.1 дм^3 .

Адсорбция ионов никеля(II) исследована с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

$$A = A_{\infty} \frac{K C_{\text{равн}}}{1 + K C_{\text{равн}}}$$

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра (2) адекватно для описания процесса достижения предельного значения адсорбции. В линейной форме имеет вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где A – текущая величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – предельная величина адсорбции, ммоль/г; K – константа адсорбционного равновесия; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов в растворе, ммоль/дм³.

Характеристики изотермы Ленгмюра могут быть выражены безразмерной константой, называемой коэффициентом разделения (или параметром равновесия),

R_L , который определяется следующим уравнением:

$$R_L = \frac{1}{1+Kc_0}, \quad (3)$$

Адсорбция считается необратимой, когда $R_L=0$, благоприятной, когда $0 < R_L < 1$, линейной, когда $R_L=1$, и неблагоприятной, когда $R_L > 1$ [22].

Уравнение Фрейндлиха широко используют при обработке экспериментальных адсорбционных результатов:

$$A = K_f \cdot C_{\text{равн}}^{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов никеля(II) в растворе, ммоль/дм³; K_f и n – постоянные. Чаще используют уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме $\ln A = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_{\text{равн}}$.

Равновесные данные адсорбционного процесса были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина-Радушкевича

$$A = A_m \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2), \quad (5)$$

где k – константа (моль²/кДж²), связанная с энергией адсорбции; ε – потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов тяжелого металла из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C), \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Уравнение Дубинина-Радушкевича (7) в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln A_m - k \cdot \varepsilon^2. \quad (7)$$

Обсуждение результатов

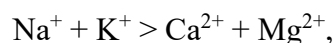
Согласно данным рентгенофазового анализа исследуемый образец цеолитсодержащей породы Сокирницкого месторождения состоит из клиноптилолита (не менее 75 масс.%) и примесной породы – кварца SiO₂. Известно, что в цеолитовой породе Сокирницкого месторождения основным примесным минералом служит кварц. Его содержание составляет 5-40%. Основная масса кварца представлена тон-

козернистой (до 0.01 мм) разновидностью, которая образует тесные сростания с клиноптилолитом [23]. Данный факт хорошо согласуется с полученными результатами рентгенофазового анализа. В работе [23] показано, что цеолитовый модуль (отношение Si/Al) для закарпатских клиноптилолитов варьирует в пределах 3.85-4.13.

По данным рентгенофазового анализа исследуемый образец Холинского месторождения содержит гейландит кальция Ca[Al₂Si₇O₁₈]·6H₂O (не менее 75 масс. %) и примесную породу – калиевый шпат KAlSi₃O₈ [24]. По данным элементного анализа отношение Si/Al для исследуемого гейландита составляет 3.5

Известно, что цеолитовый модуль (отношение Si/Al) в ряду гейландит – клиноптилолит изменяется от 2.5 до 5.5. Структуры цеолитов ряда гейландит – клиноптилолит взаимно подобны. В их основе – открытый тетраэдрический каркас, имеющий отрицательный заряд и систему каналов, величина которых определяется содержанием кремнезема [19].

В настоящее время отношение Si/Al равное 4 используют для идентификации цеолитов: 4.0 и более – клиноптилолит; 4.0 и менее – гейландит [25]. Мэсон и Сэнд (1960 г.) показали, что эти минералы различаются по содержанию катионов. В клиноптилолите молекулярные количества



в гейландите наоборот.

В таблице 1 приведен химический состав природных цеолитов Сокирницкого и Холинского месторождений. Как видно из представленных данных (табл. 1), в случае цеолитов Сокирницкого месторождения в качестве обменных катионов преобладают ионы Na⁺ и K⁺. А для цеолитов Холинского месторождения в качестве обменных катионов преобладают ионы Ca²⁺.

Для образца Сокирницкого месторождения цеолитовый модуль составил 3.85-

Таблица 1. Химический состав цеолитов
 Table 1. Chemical composition of zeolites

Компоненты	Среднее содержание, %	
	Сокирницкое месторождение [23]	Холинское месторождение [26]
SiO ₂	71.5	63.72-68.09
Al ₂ O ₃	13.1	16.52-17.18
Na ₂ O + K ₂ O	5.03	1.42-2.51
CaO	2.1	3.19-4.59
MgO	1.07	1.7-2.97
Fe ₂ O ₃	0.9	0.44-1.97
FeO	–	0.17-0.73
TiO ₂	0.2	0.07-0.23
P ₂ O ₅	0.033	0.04-0.054
F	0.025	–
Pb	0.002	–
Cu	0.002	–
As	0.0015	–
SO ₃	–	0.13
SO	–	0.07
MnO	–	0.05-0.18
Rb ₂ O	–	0.045
Cs ₂ O	–	0.013

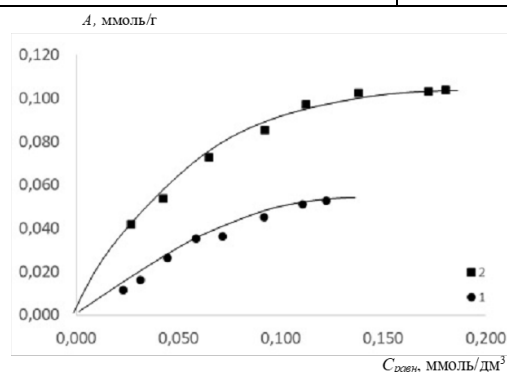


Рис. 1. Изотермы адсорбции: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения

Fig. 1. Adsorption isotherms: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit)

4.13, а для образца Холинского месторождения – 3.5. Известно, что с ростом содержания Si в каркасе структуры клиноптилолита параметры элементарной ячейки уменьшаются. Это объясняется меньшим размером тетраэдров SiO₄ по сравнению с тетраэдрами AlO₄ [23].

Оценку адсорбционной способности цеолитов по отношению к ионам никеля(II) проводили на основании анализа изотерм адсорбции (рис. 1). Известно, что адсорбция ионов тяжелых металлов,

в том числе ионов никеля(II) наилучшим образом протекает при pH близким к значениям гидратообразования исследуемых ионов [26]. Начало осаждение Ni(OH)₂ соответствует pH=6, а при pH=9-10 происходит максимальное выделение гидроксида. Водородный показатель среды исследуемых водных растворов составил 5.5-5.8, что согласуется с литературными данными [7, 11].

Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству

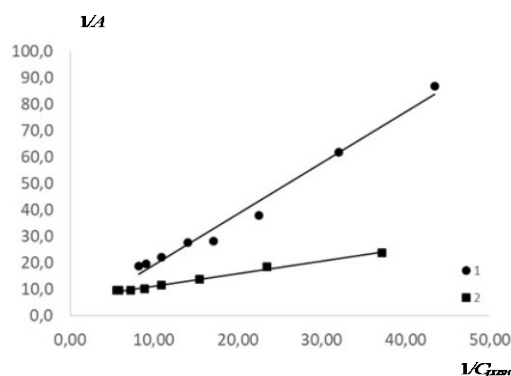


Рис. 2. Изотермы адсорбции уравнения Ленгмюра: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения

Fig. 2. Adsorption isotherms of the Langmuir equation: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit

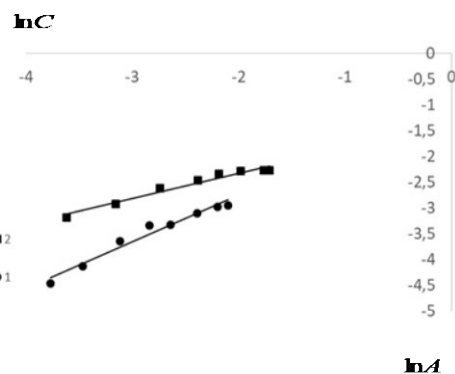


Рис. 3. Изотермы адсорбции уравнения Фрейндлиха: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения

Fig. 3. Adsorption isotherms of the Freundlich equation: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit

Таблица 2. Параметры модели Ленгмюра
 Table 2. Parameters Langmuir model

Цеолит	A_{∞} , ммоль/г	A_{∞} , мг/г	K	R_L	R^2
Сокирницкого месторождения	0.113	6.7	7.168	0.152	0.981
Холинского месторождения	0.151	8.9	14.000	0.101	0.992

концентрации никеля(II) в растворе, соответствует 2 часам.

Вид полученных изотерм соответствует мономолекулярной адсорбции. Как видно из представленных данных (рис. 1), величина адсорбции ионов никеля(II) гейландитом в два раза больше, чем для клиноптилолита (0.53 ммоль/г) и составляет 0.104 ммоль/г (6.1 мг/г).

На рис. 2 представлена линейная форма изотерм адсорбции Ленгмюра. Из графических линейных зависимостей по величине отрезка прямых, пересекающихся с осью ординат, определяли предельную адсорбцию A_{∞} , а по тангенсу угла наклона прямых – константу адсорбционного равновесия K , полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из данных таблицы 2, предельная величина адсорбции ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения составляет 0.151 ммоль/г (8.9 мг/г). Значения коэффициентов R_L говорят о

благоприятном процессе адсорбции, так как $0 < R_L < 1$. Судя по коэффициентам детерминации (R^2), изменяющимся в диапазоне 0.95–0.99, модель Ленгмюра удовлетворительно описывает адсорбцию ионов никеля(II) для обоих образцов цеолитов.

Построены линейные зависимости логарифмической формы уравнения Фрейндлиха (рис. 3). Из представленных зависимостей графически определены постоянные параметры K_f и n уравнения Фрейндлиха (табл. 3).

Константы K_f и n позволяют проводить сравнение адсорбционной способности. При концентрации ионов тяжелых металлов в растворе 1 моль/дм³ величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной K_f . Как видно из представленных данных (табл. 3), наибольшее значение $K_f=0.392$ соответствует цеолиту Сокирницкого месторождения. Параметр n указывает на интенсивность взаимодействия

Таблица 3. Параметры модели Фрейндлиха
 Table 3. Parameters Freundlich model

Цеолит	K_f	n	R^2
Сокирницкого месторождения	0.392	1.104	0.968
Холинского месторождения	0.263	2.028	0.962

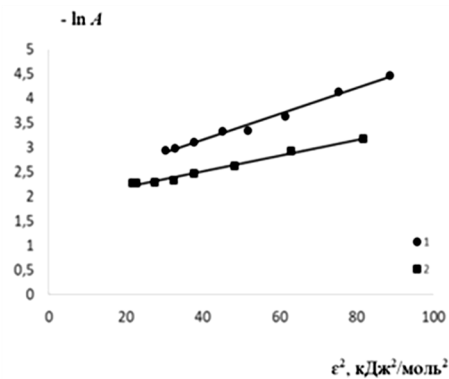


Рис. 4. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения

Fig. 4. Adsorption isotherms in the coordinates of the linear form of the Dubinin-Radushkevich equation: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit

адсорбент-адсорбат. Таким образом, адсорбция ионов никеля(II) протекает активнее и более интенсивно на цеолите Холинского месторождения.

Используя уравнение адсорбции Дубинина-Радушкевича в линейной форме, построены зависимости $\ln A = f(\epsilon^2)$ (рис. 4). По наклону представленных прямых и отрезку, отсекаемому на оси ординат определяли константы k и A_m . Модель Дубинина-Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета свободной энергии адсорбции: $E = (-2k)^{-0.5}$. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Значения коэффициентов детерминации используемых моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича свидетельствуют, о том, что адсорбцию ионов никеля(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра для цеолита Холинского месторождения и модель Дубинина-Радушкевича для цеолита Сокирницкого месторождения.

Известно, что если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму [27]. Если же значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. Как видно, из представленных данных (табл. 4), адсорбция ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения протекает по ионообменному механизму ($E=8.45$ кДж/моль), при этом ионы Ca(II) гейландита, очевидно, обмениваются на ионы Ni(II), присутствующие в водном растворе. В случае цеолитов Сокирницкого месторождения имеет место физическая адсорбция ($E=4.36$ кДж/моль). Вероятно, этим можно объяснить и более низкие значения адсорбции ионов никеля(II) первым образцом.

Результаты производственных испытаний очистки сточных вод станции нейтрализации гальванического производства с использованием цеолитов Холинского месторождения представлены в табл. 5.

Таблица 4. Параметры модели Дубинина-Радушкевича

Table 4. Parameters Dubinin-Radushkevich model

Цеолит	A_m , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
Сокирницкого месторождения	0.123	0.026	4.36	0.989
Холинского месторождения	0.154	0.007	8.45	0.987

Таблица 5. Результаты очистки сточных вод гальванического производства

Table 5. Results of wastewater treatment of galvanic production

Загрязнения	Содержание ионов металлов, г/м ³			
	До очистки	После очистки гашеной известью	После доочистки с применением природных цеолитов	Норма технической воды второй категории
рН	2.5-3	10-11	6.5-8.5	6.5-8.5
ХПК	250	100	48	50
БПК ₅	28	–	–	–
цинк(II)	13.87	6.45	0.4	1.5
медь(II)	16.8	8.3	0.1	0.3
никель(II)	11.95	6.8	0.29	1.0
железо общ.	2.64	1.3	0.1	0.1
хром(III)	10	2	0.1	0.5

Как видно из представленных данных (табл. 5), использование на практике природных цеолитов для доочистки сточных вод, позволяет достичь показателей, соответствующих нормам технической воды второй категории. Такую воду можно использовать для создания замкнутой системы водоснабжения на предприятии.

Заключение

Изучена адсорбция ионов никеля(II) природными цеолитами Сокирницкого (Закарпатье, Украина) и Холинского (Восточное Забайкалье) месторождений. По данным рентгенофазового анализа первый образец содержит не менее 75 масс. % клиноптилолита, второй образец – не менее 75 масс. % гейландита.

Адсорбция ионов никеля(II) исследована с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Значения коэффициентов детерминации свидетельствуют, о том, что

Список литературы

1. Nezamzadeh-Ejhih A., Kabiri-Samani M. Effective removal of Ni (II) from

адсорбцию ионов никеля(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра для цеолита Холинского месторождения, модель Дубинина-Радушкевича для цеолита Сокирницкого месторождения.

На основании модели адсорбции Дубинина-Радушкевича определены значения свободной энергии адсорбции, указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента, в случае цеолита Сокирницкого месторождения. Показано, что адсорбция ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения протекает по ионообменному механизму.

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.

aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime // *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 260, no 15. P. 339-349.



2. Shirzadi H., Nezamzadeh-Ejhih A. An efficient modified zeolite for simultaneous removal of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 230, no 15. P. 221-229.
3. Alyuz B., Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins // *Journal of hazardous materials*. 2009. Vol. 167, no 1-3. P. 482-488.
4. Malamis S., Katsou E. Review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms // *Journal of hazardous materials*. 2013. Vol. 252. P. 482-488.
5. Qiu W., Zheng Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash // *Chemical engineering journal*. 2009. Vol. 145, no 3. P. 483-488.
6. Borba C. E., Guirardello R., Silva E. A. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves // *Biochemical engineering journal*. 2006. Vol. 30, no 2. P. 184-191.
7. Wang Xue-Song, Huang Juan, Hu, Huai-Qiong et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite // *Journal of hazardous materials*. 2007. Vol. 142, no 1-2. P. 468-476.
8. Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite // *Applied surface science*. 2010. Vol. 257. P. 1524-1532.
9. Merrikhpour H., Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite // *Clean technologies and environmental policy*. 2013. Vol. 15, no 2. P. 303-316.
10. Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite // *Journal of chemical technology and biotechnology*. 2005. Vol. 80, no 4. P. 477-481.
11. Jimenez R.S., Dal Bosco S.M., Carvalho W.A. Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite - Temperature and pH influence in single-metal solutions // *Quimica nova*. 2004. Vol. 5. P. 734-738.
12. Ansanay-Alex S., Lomenech C., Hurel C. et al. Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite // *International journal of nanotechnology*. 2012. Vol. 9, no 3-7. P. 204-215.
13. Hannachi Y., Ghorbel A., Lasram T. et al. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using clinoptilolite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies // *Chemistry and ecology*. 2012. Vol. 28, no 5. P. 481-495.
14. Belova T. P. Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite // *Helvion*. 2019. Vol. 5, no 9. e02320.
15. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Адсорбция ионов цинка(II) и хрома(III) модифицированными цеолитами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 5. С. 479-484.
16. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция ионов меди(II) гейландитом кальция // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 370-374.
17. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. Разработка цеолитно-сорбционной технологии очистки сточных вод гальванического производства // *Химия и технология воды*. 2014. Т. 36. № 6. С. 559-567.
18. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. № 2 (13). С. 97-109.
19. Цицишвили Г.В., Андроникошвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д.



Природные цеолиты. М.: Наука. 1988. 128 с.

20. Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of the Elements, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, New York: John Wiley and Sons, 1976.

21. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия. 1974. 336 с.

22. Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers // *Chemical engineering journal*. 2010. Vol. 157. P. 348-356.

23. Гречановская Е.Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит – клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина). // *Мінералогічний журнал*. 2010. Т. 32, № 4. С. 12-22. (in Ukraine).

24. Филатова Е.Г., Соболева В.Г. Извлечение нефти и нефтепродуктов из водных растворов природными адсорбентами. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 6. С. 131-137.

25. Челищев Н. Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука. 1988. 128 с.

26. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов природными алюмосиликатами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, № 3. С. 285-289.

27. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 304 с.

References

1. Nezamzadeh-Ejehieh A., Kabiri-Samani M. Effective removal of Ni (II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *Journal of Hazardous Materials*. 2013; 260(15): 339-349.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.014>

2. Shirzadi H., Nezamzadeh-Ejehieh A. An efficient modified zeolite for simultaneous removal of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2017; 230(15): 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.029>

3. Alyuz B., Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*. 2009; 167(1-3): 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006>

4. Malamis S., Katsou E. Review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of hazardous materials*. 2013; 252: 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>

5. Qiu W., Zheng Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical engineering journal*. 2009; 145(3): 483-488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.001>

6. Borba C. E., Guirardello R., Silva E. A. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous' solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical engineering journal*. 2006; 30(2): 191-184. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.04.001>

7. Wang Xue-Song, Huang Juan, Hu, Huai-Qiong et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. *Journal of hazardous materials*. 2007; 142(1-2): 468-476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.047>

8. Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite



- and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. *Applied surface science*. 2010; 257: 1524-1532. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2010.08.090>
9. Merrikhpour H., Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean technologies and environmental policy*. 2013; 15(2): 303-316. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0522-1>
10. Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 2005; 80(4): 477-481. <https://doi.org/10.1002/jctb.1189>
11. Jimenez R.S., Dal Bosco S.M., Carvalho W.A. Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite - Temperature and pH influence in single-metal solutions. *Quimica nova*. 2004; 5: 734-738. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>
12. Ansanay-Alex S., Lomenech C., Hurel C. et al. Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite. *International journal of nanotechnology*. 2012; 9(3-7): 204-215. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2012.045327>
13. Hannachi Y., Ghorbel A., Lasram T. et al. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using clinoptilolite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemistry and ecology*. 2012; 28(5): 481-495-481. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.02.026>
14. Belova T. P. Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite. *Helvion*. 2019; 5(9): e02320. <https://doi.org/10.1016/j.helion.2019.e02320>
15. Filatova E.G., Pozhidaev Y.N., Pomazkina O.I. Adsorption of zinc(II) and chromium(III) ions by modified zeolites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020; 56(5): 911-916. (in Russ.).
16. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N. Adsorption of copper(II) ions by calcium heulandite. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015; 51(4): 518-522. (in Russ.).
17. Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N. Development of the zeolite-sorption process for electroplating wastewater treatment. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014; 36(6): 303-308. (in Russ.).
18. Filatova E.G. Wastewater treatment from heavy metal ions, based on the physico-chemical processes. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2015; 2 (13): 97-109. (in Russ.).
19. Tsitsishvili G.V., Andronikoshvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. *Prirodnye tseolity*. M.: Nauka. 1988. 128 p. (in Russ.).
20. Marczenko Z. *Spectrophotometric Determination of the Elements*, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, New York: John Wiley and Sons, 1976.
21. Lyr'e YU.YU., Rybnikova A.I. *Chemical analysis of industrial wastewater*. M.: Chemistry. 1974. P. 336. (in Russ.).
22. Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical engineering journal*. 2010; 157: 348-356.
23. Grechanovskaya E. E. metric of the elemental cell and Si/Al-ratio in zeolites of the geylandite - clinoptilolite series of Sokirnitsky origin (Transcarpathia, Ukraine). *Mineralogical Journal*. 2010; 32(4): 12-22. (in Ukraine)
24. Filatova E., Soboleva V. Extraction of oil and petroleum products from water solutions by natural adsorbents. *Chem-ChemTech*. 2019; 62(6): 131-137. (in Russ.)
25. Chelishhev H. F., Volodin V.F., Kryukov V.L. *Ionoobmennyye svojstva prirodnykh vysokokremnistykh tseolitov*. M.: Nauka. 1988. 128 p. (in Russ.).
26. Filatova E.G., Pozhidaev Y.N., Pomazkina O.I. Investigation of adsorption of heavy metal ions by natural aluminosilicate. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016; 52(3): 438-442. (in Russ.).



27. Tsivadze A.Yu., Rusanov A.I., Fomkin A.A., et al. Fizicheskaya khimiya adsorbtsionnykh yavlenii (Physical Chemistry

of Adsorption Phenomena), M.: Granitsa, 2011. 304 p. (in Russ.).

Информация об авторах / Information about the authors

Е.Г. Филатова – к.т.н., доцент кафедры химии и биотехнологии имени В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

О.И. Матиенко – к.х.н., старший преподаватель кафедры нефтегазового дела, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

E.G. Filatova – Associate Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tuturina, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, efila@list.ru

O.I. Matienko – Senior Lecturer of the Department of Oil and Gas Engineering, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Статья поступила в редакцию 17.11.2022; одобрена после рецензирования 15.02.2023; принята к публикации 22.02.2023.

The article was submitted 17.11.2022; approved after reviewing 15.02.2023; accepted for publication 22.02.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543:543.38:543.054:537.622

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11000

Сорбция ноотропов из водных сред активным углем Norit® PK 1-3

Алексей Алексеевич Кушнир¹, Александр Сергеевич Губин¹,

Павел Тихонович Суханов¹✉, Ксения Олеговна Сизо¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,

pavel.suhanov@mail.ru✉

Аннотация. В последнее время возрастают количество фармацевтических отходов, загрязненность поверхностных и грунтовых вод лекарственными препаратами и, как следствие, увеличивается токсикологический риск для живых организмов. Активные угли являются распространенными сорбентами для извлечения из вод загрязнителей различного происхождения, в том числе органических.

С применением активного угля торговой марки Norit PK 1-3, получаемого на основе торфа, изучена сорбция ноотропов (НТ) – фармакологической группы корректоров нарушений мозгового кровообращения, синтетического и природного происхождения – винпоцетина (ВП), циннаризина (ЦН), гамма-аминомасляной (ГАМК) и никотиновой (НК) кислот.

При массе сорбента 0.10 г, объеме раствора 100 см³, времени контакта фаз – 1 ч степень извлечения НТ составляет 52-95%, предельная сорбция – 7.8-72.5 мг/г. Степень извлечения зависит от pH и для НК она максимальна в интервале от 5 до 11, ВП и ЦН от 7 до 13. ГАМК максимально извлекается при pH 7. Влияние pH на эффективность извлечения обусловлено притяжением противоположных зарядов между поверхностью сорбента и диссоциированной формой НТ. Кинетика сорбции описывается моделью псевдо-второго порядка, изотермы сорбции (I тип) – моделью Ленгмюра.

Установлено, что сорбция зависит от природы сорбата – кислотности, параметра гидрофобности, площади полярной поверхности молекулы, содержания различных форм сорбата в растворе [рассчитаны с помощью программы MarvinSketch вер. 22.6 (Chemaxon)] и заряда поверхности сорбента. Для НТ помимо гидрофобных взаимодействий характерны, π-стэкинг и диполь-дипольные взаимодействия.

Ключевые слова: сорбция, лекарственные препараты, ноотропы, активный уголь, винпоцетин, циннаризин, гамма-аминомасляная кислота, никотиновая кислота.

Для цитирования: Кушнир А.А., Губин А.С., Суханов П.Т., Сизо К.О. Сорбция ноотропов из водных сред активным углем Norit® PK 1-3 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 129-137. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11000>

Original article

Sorption of nootropics from aqueous media with activated carbon Norit® PK 1-3

Aleksei A. Kushnir¹, Alexander S. Gubin¹, Pavel T. Sukhanov¹✉, Kseniya O. Sizo¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, pavel.suhanov@mail.ru✉

Abstract. Recently, the amount of pharmaceutical waste and the contamination of surface and ground waters with drugs built up and, as a result, the toxicological risk for living organisms has increased. Activated carbons are common sorbents for extracting pollutants of various origins from waters, including organic pollutants.



With the use of Norit PK 1-3 active carbon, derived from peat, the sorption of nootropics (NT) - a pharmacological group of correctors of cerebral circulation disorders, of synthetic and natural origin - vinpocetine (VP), cinnarizine (CN), gamma-aminobutyric (GABA) and nicotinic (NA) acids was investigated.

With a sorbent weight of 0.10 g, a solution volume of 100 ml, and a phase contact time of 1 h, the degree of NT extraction was 52-95%, and the maximum adsorption capacity was 7.8-72.5 mg/g. The degree of extraction depends on pH and for NA it is maximal in the range from 5 to 11, for VP and CN it is maximal in the range from 7 to 13. GABA is maximally extracted at pH 7. The effect of pH on the extraction efficiency is due to the attraction of opposite charges between the surface of the sorbent and the dissociated form of NT. The sorption kinetics is described by a pseudo-second order model, sorption isotherms (type I) are described by the Langmuir model.

It has been established that sorption depends on the nature of the sorbate – acidity, hydrophobic parameter, the polar surface area of the molecule, the content of various forms of the sorbate in solution [calculated using the MarvinSketch ver. 22.6 (Chemaxon) program] and the charge of the sorbent surface. In addition to hydrophobic interactions, NT are characterized by π -stacking and dipole-dipole interactions.

Keywords: sorption, drugs, nootropics, activated charcoal, vinpocetine, cinnarizine, gamma-aminobutyric acid, nicotinic acid.

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: Kushnir A.A., Gubin A.S., Sukhanov P.T., Sizo K.O. Sorption of nootropics from aqueous media with activated carbon Norit® PK 1-3. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 129-137. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11000>

Введение

В последнее время самолечение (комплексная терапия) и неправильная утилизация лекарственных препаратов привела к увеличению фармацевтических отходов и загрязнению поверхностных и грунтовых вод и, как следствие, – к возросшему токсикологическому риску для живых организмов. Накопление препаратов и их метаболитов происходит до тех пор, пока не достигнет биологически активной концентрации в печени, почках и в дальнейшем происходят необратимые повреждения этих органов [1, 2]. Компоненты лекарственных форм и средства личной гигиены считаются новой группой загрязнителей и присутствуют в водах по всему миру [3].

Многие фармацевтические препараты разработаны как относительно стабильные соединения, например, ноотропы (НТ) – фармакологическая группа корректоров нарушений мозгового кровообращения, увеличивающие умственные возможности (память, мотивацию, концентрацию, внимание), синтетического и природного происхождения [4]. Они только отчасти метаболизируются в организме и после приема поступают в стоки.

Фармацевтическая продукция лишь частично извлекается при обработке сточных вод биodeградацией, сорбцией или окислением (хлорирование, озонирование). При озонировании, хлорировании азотосодержащие вещества способны образовывать более токсичные продукты, которые не только трудно деградируют, но и обладают бактерицидными свойствами, тем самым, попадая на очистные сооружения, они приводят к гибели микроорганизмов активного ила [5].

Активный уголь (АУ) много десятилетий является распространенным сорбентом для извлечения из вод загрязнителей различного происхождения, в том числе органических. Его сорбционная активность обусловлена развитой пористой структурой (большие объемы пор, высокая удельная площадь поверхности, $S_{уд}$) и различными химическими свойствами поверхности, обусловленными наличием или отсутствием гетероатомов на краях графитовой плоскости [6, 7].

Цель работы – изучить сорбционную способность и установить оптимальные параметры сорбции коммерческого АУ Norit PK 1-3 по отношению к НТ: винпocетину (ВП), циннаризину (ЦН), гамма-



аминомасляной (ГАМК) и никотиновой (НК) кислотам.

Экспериментальная часть

Приборы, реактивы и материалы. При проведении эксперимента применяли ВП, ЦН, НК, ГАМК производства Merck (Darmstadt, Germany). В работе использовали деионизированную воду (CAS 7732-18-5, ELCCOM, РФ), растворы НТ подкисляли хлористоводородной кислотой или подщелачивали гидроксидом натрия (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, РФ). Для сорбции применяли АУ на основе торфа торговой марки Norit РК 1-3 (Sigma-Aldrich).

Изучение сорбции НТ в статических условиях. Навеску сорбентов (0.10 г) помещали в термостатируемые сосуды, добавляли 100 см³ (*V*) раствора исследуемого вещества с начальной концентрацией 0.01 мг/см³ (*C*₀) и перемешивали до установления сорбционного равновесия при (22±1°C). Далее сорбент отделяли фильтрованием («Синяя лента» (ЗАО «СоюзХимПром», Воронеж) и измеряли оптическую плотность каждого раствора на спектрофотометре Shimadzu UV mini-1240 при соответствующих длинах волн (ВП – 222, ЦН – 200, НК, ГАМК – 261 нм).

Изучение влияния pH и времени достижения сорбционного равновесия. В интервале 1-13 изучали влияние pH на сорбцию: навеску АУ массой 0.05 г помещали в 100.0 см³ раствора сорбата с известной концентрацией и перемешивали 1 ч. Далее сорбент отделяли от раствора фильтрованием.

Для оценки влияния времени на сорбцию в статических условиях 0.10 г сорбента помещали в 100.0 см³ стандартного раствора сорбата и перемешивали 2-90 мин, сорбент отделяли от раствора фильтрованием. Концентрацию НТ после сорбции определяли спектрофотометрически.

Физико-химические свойства НТ (табл. 1) – показатель кислотности (pK_a), параметр гидрофобности (logP), площадь полярной поверхности молекулы (S_m), содержание форм сорбата (N, %) и их структурные формы в зависимости от pH раствора рассчитывали с помощью программы MarvinSketch вер. 22.6 (Chemaxon).

Обсуждение результатов

Norit РК 1-3 на 88% состоит из углерода, содержит около 8.5% золы (минеральная составляющая). Функциональные группы АУ включают водород, кислород, азот и серу с массовым содержанием 0.54, 1.68, 0.88, 0.24% соответственно [8]. Одним из наиболее важных свойств при сорбции органических веществ АУ является π-стэкинг взаимодействия с ароматическими кольцами сорбатов [8]. Согласно теории кислот и оснований Льюиса, АУ можно считать основанием, поскольку он может отдавать π-электроны.

На извлечение сорбатов и их сорбцию на границах раздела вода - твердое вещество влияет pH раствора. При этом от pH раствора зависит заряд сорбата и поверхности сорбента. Поверхность Norit РК 1-3 может быть заряжена положительно

Таблица 1. Физико-химические свойства НТ (показатель кислотности, pK_a; параметр гидрофобности, logP; площадь полярной поверхности молекулы, S_m; степень извлечения, R).

Table 1. Physical and chemical properties of NT (acidity index, pK_a; hydrophobicity parameter, logP; the polar surface area of the molecule, S_m; extraction degree, R).

Сорбат	pK _a *	log P*	S _m , Å ² *	R*, %
ГАМК	10.6	-3.17	63.3	65
НК	4.75	0.36	50.2	95
ВП	6.68	4.10	34.5	82
ЦН	7.40	5.80	6.5	52

*степень извлечения НТ изучали здесь и далее (рис. 1, 4), при *m*=0.10 г, *V*=100 см³, *C*₀=0.01 мг/см³.

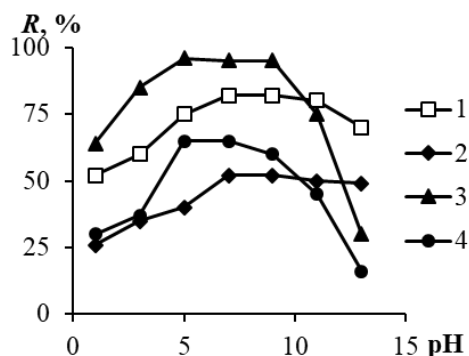


Рис. 1. Влияние pH на степень извлечения ВП (1), ЦН (2), НК (3), ГАМК (4) при сорбции сорбентом Norit PK 1-3.

Fig. 1. Influence of pH on the degree of extraction of VP (1), CN (2), NA (3), GABA (4) during sorption by the Norit PK 1-3 sorbent

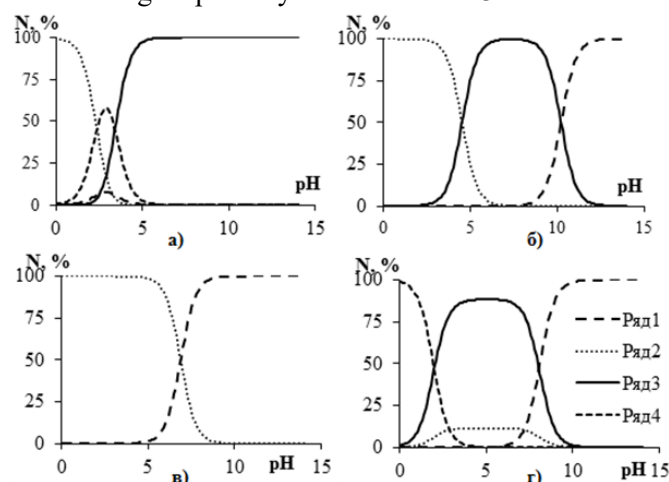
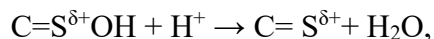


Рис. 2. Влияние pH на содержание форм (N, %) НК (а), ГАМК (б), ВП (в), ЦН (г) в растворе (ряды советуют формам вещества, структурные формулы приведены на рис. 3).

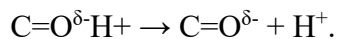
Fig. 2. Influence of pH on the content of forms (N, %) of NA (a), GABA (b), VP (c) and CN (d) in solution (the series correspond to the substance forms, the structural formulas are shown in Fig. 3)

или отрицательно, что определяется pH среды и обусловлено наличием гетероатомов (азот, кислород, сера [9]):

– положительно заряженная поверхность



– отрицательно заряженная поверхность



pH водной вытяжки исследуемого сорбента составляет 11.7 [9], поэтому часть АУ положительно заряжена при $pH < 11.7$ и отрицательно при $pH > 11.7$. Изучаемые сорбаты – слабые кислоты (pK_a НТ приведены в табл. 1), частично диссоции-

руют в водных растворах и их степень извлечения зависит от соотношения молекулярной или ионной формы в растворе.

Степень извлечения НК максимальна при pH 5-11 (рис. 1), когда кислота практически полностью (на 97-100%) находится в анионной форме (рис. 2а). Сорбция обусловлена взаимодействием противоположных зарядов между поверхностью сорбента и диссоциированной формой НК (рис. 3а). При pH 1-5 (помимо предпочтительной для сорбции анионной формы) НК присутствует в молекулярной (меньше 7%), катионной и в форме бипо-

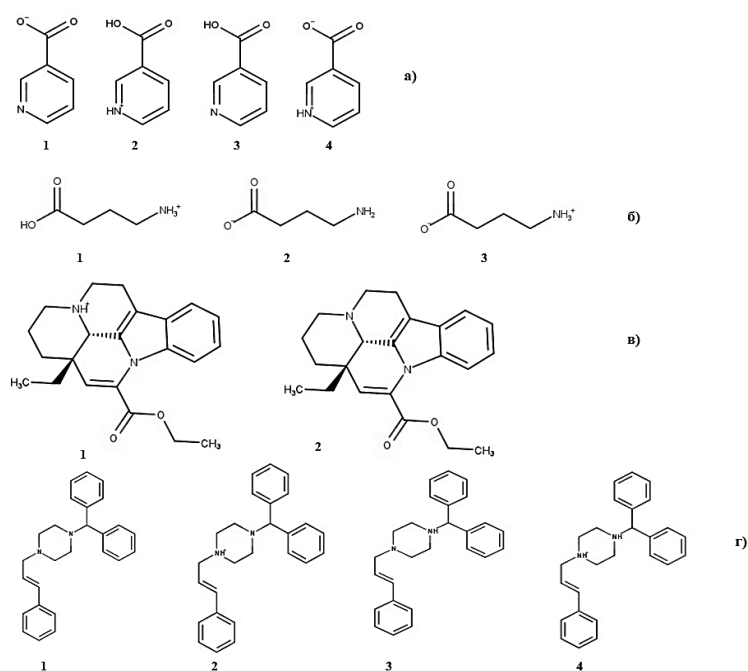


Рис. 3. Структурные формы НК (а), ГАМК (б), ВП (в), ЦН (г) в зависимости от рН раствора
 Fig. 3. Structural forms of NA (a), GABA (b), VP (c), CN (d) depending on the pH of the solution

лярного иона, содержащего амино- и карбоксильные группы. Положительный заряд у NH-группы уменьшает степень извлечения (примерно на 7-30%) – возникают силы отталкивания между NH-группой и положительно заряженной поверхностью сорбента.

Степень извлечения ГАМК снижается при рН 1-3 (рис. 1). В кислой среде 97-100% ГАМК (рис. 2б) находится в форме катионов (рис. 3б), что можно объяснить электростатическим отталкиванием молекул сорбента и сорбата, заряженных положительно. Возрастание рН с 3 до 9 уменьшает количество анионной формы и увеличивает содержание биполярного иона (рис. 3б). Степень извлечения максимальна при рН 7. При рН > 11 степень извлечения резко снижается, происходит отталкивание отрицательно заряженных групп сорбента и анионной формой ГАМК.

Влияние рН на извлечение ВП и ЦН идентично. Максимум извлечения достигается при рН 7-13, когда сорбаты находятся преимущественно в молекулярной форме (рис. 3 в,г). Эффективность сорб-

ции объясняется доминирующим взаимодействием между ароматическими кольцами сорбата и графеновыми кольцами поверхности АУ [10].

Время контакта фаз является фундаментальным параметром в любых процессах переноса, в т.ч. сорбции. Установлено (рис. 4), что степень извлечения НТ постепенно увеличивается в течение 5 мин до 31-76% и затем плавно возрастает до достижения равновесия (60 мин). Увеличение времени до 90 мин практически не влияет на степени извлечения НТ: на начальном этапе сорбции много свободных участков на АУ, склонных к быстрой сорбции НТ [11].

Для изучения кинетики процесса сорбции НТ (рис. 7) аппроксимировали зависимости скорости сорбции от времени контакта фаз с использованием моделей псевдо-первого (уравнение Лагергрена) и псевдо-второго порядков [12]. Рассчитанные кинетические параметры сорбции НТ на АУ приведены в табл. 2. Для подтверждения соответствия моделей и экспериментальных данных рассчитывался коэффициент P (%), соответствующий

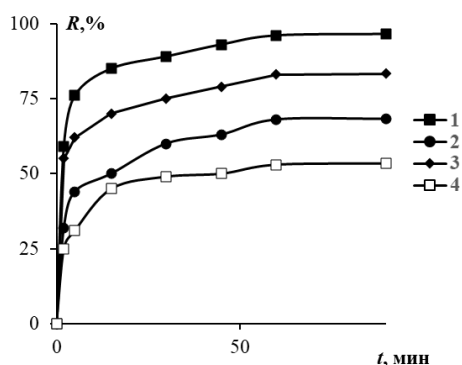


Рис. 4. Влияние времени контакта фаз на степень извлечения НК (1), ГАМК (2), ВП (3), ЦН (4) из водных сред сорбентом Norit PK 1-3

Fig. 4. Influence of phase contact time on the degree of extraction of NA (1), GABA (2), VP (3), CN (4) from aqueous media by the Norit PK 1-3 sorbent

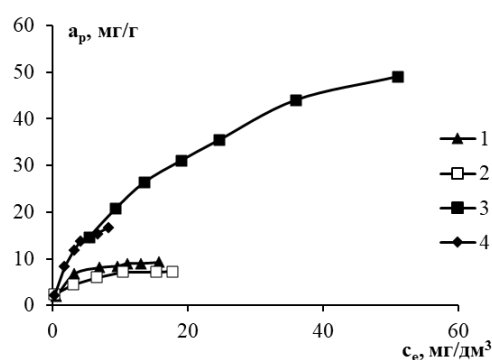


Рис. 5. Изотермы сорбции ГАМК (1), ЦН (2), НК (3), ВП (4) из водных сред сорбентом Norit PK 1-3.

Fig. 5. Sorption isotherms of GABA (1), CN (2), NA (3), VP (4) from aqueous media by the Norit PK 1-3 sorbent

Таблица 2. Параметры кинетических моделей сорбции НТ сорбентом Norit PK 1-3
 Table 2. Parameters of kinetic models of NT sorption by Norit PK 1-3 sorbent

Сорбат	Модель псевдо-первого порядка				Модель псевдо-второго порядка			
	K_1 (1/мин)	q_e (мг/г)	r^2	P , %	K_2 (г/мг мин)	q_e (мг/г)	r^2	P , %
НК	0.00091	3.43	0.9590	64.2	0.05564	9.75	0.9900	1.62
ГАМК	0.00092	4.23	0.9379	37.6	0.03546	7.03	0.9945	3.38
ЦН	0.00051	2.80	0.9517	47.2	0.05408	5.50	0.9986	3.77
ВП	0.00085	3.31	0.9414	60.7	0.05360	8.42	0.9975	0.21

разнице между экспериментальной и теоретической сорбционной емкостью. Сорбционные емкости, рассчитанные по модели псевдо-второго порядка, близки к экспериментальным (P 0.2-3.4%), при этом коэффициент аппроксимации r^2 более 0.99. Таким образом, процесс сорбции может осуществляться за счет обмена электронами между сорбатами и сорбентом путем химической (ковалентной) связи функциональных групп НТ с группами на поверхности Norit PK 1-3. Аналогичные результаты получены при изучении кинетики сорбции красителей на пористом АУ с высоким содержанием углерода (более 80%), полученным путем пиролиза отходов масличной пальмы и химической активации с использованием H_3PO_4 [13]. Кроме того, высокое значение r^2 модели псевдо-первого порядка (при времени контакта фаз 30 мин) позволяют сделать вывод о том, что некоторые

участки сорбента заняты физически, т.е. молекулы НТ задерживаются поверхностными или внутренними порами сорбента [14]. Следовательно, кинетика сорбции представляется комбинацией химического и физического процессов.

Изотермы сорбции НТ Norit PK 1-3 относятся к I типу по классификации IUPAC. Согласно классификации Чарльза Гильса они соответствуют L классу (изотермы Ленгмюра), то есть величина сорбции (q) возрастает с увеличением равновесной концентрации (C_p) и постепенно приближается к максимальной сорбционной ёмкости (a_p^{max}).

Для характеристики изотерм сорбции АУ наиболее часто используют модели Ленгмюра и Фрейндлиха, поскольку они позволяют охарактеризовать изучаемые процессы с различных позиций, а суммируя все результаты можно получить



Таблица 3. Параметры моделей Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции НТ сорбентом Norit РК 1-3

Table 3. Parameters of Langmuir and Freundlich models during NT sorption by the Norit PK 1-3 sorbent

Сорбат	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
	a_p^{\max} (мг/г)	K_L	r^2	$1/n$	K_f	r^2
НК	72.46	0.0424	0.9910	0.554	5.97	0.9950
ЦН	17.80	0.7359	0.9910	0.268	3.52	0.9860
ГАМК	10.39	0.5266	0.9980	0.494	3.12	0.9330
ВП	21.23	0.4209	0.9990	0.584	5.50	0.9810

наиболее полную информацию о протекании и механизме сорбции [15]. Наибольшие коэффициенты корреляции (r^2 0.991-0.999) установлены при представлении изотермы сорбции в координатах уравнения Ленгмюра, они применены для расчета a_p^{\max} и коэффициентов K_L .

Ленгмюровская сорбция обусловлена силами близкими к химическим, локализована и происходит на независимых активных центрах, т.е. на одном активном центре может сорбироваться одна молекула сорбата [16]. Это согласуется с предполагаемым механизмом электростатического взаимодействия между катионным центром АУ и анионными группами сорбатов.

Согласно модели Фрейндлиха параметр $1/n$ является мерой интенсивности сорбции или неоднородности поверхности, при этом n соответствует благоприятной сорбции, если $1 < n < 10$ [17]. Сорбция НТ на сорбенте Norit РК 1-3 благоприятна, так как $n=1.7-3.7$ (табл. 3), и уменьшается в ряду ГАМК \geq ЦН \geq НК \geq ВП

Высокое сродство ГАМК к сорбенту может быть обусловлено большей площадью молекулы по сравнению с другими НТ (табл. 1). Несмотря на меньшее значение площади молекулы ЦН, ее сродство к сорбенту больше, чем у НК и ВП, что может быть обусловлено сорбцией не только макро-, но и ультрамикрорами сорбента [8].

Однако ряд предельной сорбции не совпадает с приведенным рядом 1. Предельная сорбция уменьшается в ряду: НК

\geq ВП \geq ЦН \geq ГАМК (табл. 3). Такое различие может быть обусловлено различными механизмами сорбции. Повышенная основность Norit РК 1-3 обеспечивает большую делокализацию электронов базисной плоскости, π -стэкинг взаимодействиям с ароматическим кольцом НК (влияние рН на степень извлечения). С другой стороны, необходимо учитывать существование диполей на сорбате, так как они могут участвовать в специфических химических реакциях. Так азот, входящий в ароматическую структуру сорбента, во-первых, имеет тенденцию к удалению электронов ароматического кольца; во-вторых, – отрицательный заряд смещается в сторону кислорода в двойной связи карбоновой кислоты и, как следствие, могут образовываться дипольные взаимодействия. Кроме этого, высокой предельной сорбции НК способствует электростатическое взаимодействие сорбента с анионом сорбата.

Предельная сорбция ВП и ЦН выше, чем НК, что может быть обусловлено гидрофобными взаимодействиями. Менее растворимые в воде ВП и ЦН (параметры гидрофобности соответственно 4.1 и 5.8) сорбируются на углях лучше, так как АУ являются в основном гидрофобными и проявляют сильное сродство к органическим молекулам с ограниченной растворимостью [18]. Предельная сорбция ВП и ЦН примерно в 3.4-4.0 раза меньше по сравнению с сорбцией НК, что связано с тем что в растворе они присутствуют в молекулярной форме, поэтому для них характерно только гидрофобное и π -стэкинг взаимодействие. Сорбция



ГАМК минимальна и обусловлена только диполь-дипольными взаимодействиями.

Заключение

С применением активного угля торговой марки Norit PK 1-3 изучена сорбция ВП, ЦН, ГАМК и НК из водных сред. Установлено, что при массе сорбента равной 0.10 г, объеме раствора – 100 см³ и времени контакта фаз – 60 мин степень извлечения ноотропных препаратов составляет 52-95%, предельная сорбция составляет 7.8-72.5 мг/г. Сорбционные характеристики зависят от природы сорбата (кислотность, параметра гидрофобности,

площадь полярной поверхности молекул, содержание различных форм сорбата в растворе), заряда поверхности и структуры поверхности сорбента. Интерпретированы наиболее вероятные механизмы сорбции ноотропных препаратов. Сорбент может быть рекомендован для извлечения НТ из водных сред.

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. Gupta R., Sati B., Gupta A. Treatment and recycling of wastewater from pharmaceutical industry. Advances in biological treatment of industrial waste water and their recycling for a sustainable future. applied environmental science and engineering for a sustainable future. Springer, Singapore. 2019; 267-302. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1468-1_9
2. Riva F., Castiglioni S., Fattore E., Marenti A., Davoli E., Zuccato E. Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 2018; 221: 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2018.01.008>
3. Gadipelly C., Pérez-González A., Yadav G., Ortiz I., Ibáñez R., Rathod V., Marathe K., Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014; 53: 11571-11592. <https://doi.org/10.1021/ie501210j>
4. Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Sizo K.O., Determination of nootropics in medicines, biological objects and food additives (review), *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya.* 2021; 1: 5-19. (In Russ.)
5. Postigo C., Richardson S.D. Transformation of pharmaceuticals during oxidation/disinfection processes in drinking water

treatment. *J. Hazard. Mater.* 2014; 279: 461-475. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.029>

6. Bingbing Q., Qianni S., Jicheng S., Chenhao Y., Huaqiang C., Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Sep. Purif. Technol.* 2022; 300: 121925. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>

7. Geça M., Wiśniewska M., Nowicki P., Biochars and activated carbons as adsorbents of inorganic and organic compounds from multicomponent systems – A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2022; 305: 102687. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102687>

8. El-Sayed Y., Badosz T.J., Effect of Increased basicity of activated carbon surface on valeric acid adsorption from aqueous solution activated carbon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003; 5: 4892-4898. <https://doi.org/10.1039/B306983B>

9. Lladó J., Solé-Sardans M., Lao-Luque C., Fuente E., Ruiz B. Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons, *Process Saf. Environ. Prot.* 2016; 104: 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.009>

10. Alves C.C., Franca A.S., Oliveira L.S., Removal of phenylalanine from aqueous solutions with thermo-chemically modi-



fied corn cobs as adsorbents. *LWT-Food Science and Technology*. 2013; 51(1): 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.11.012>.

11. Doulia D., Rigas F., Gimouhopoulos C., Removal of amino acids from water by adsorption on polystyrene resins, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2013; 76(1): 83-89. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200101\)76:1<83::AID-JCTB345>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200101)76:1<83::AID-JCTB345>3.0.CO;2-N)

12. Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Savvina A.G., Bondareva L.P., Churilina E.V., Poluzhenkova E.V., Shatalov G.V., Sorption of aromatic acids from aqueous solutions by polymer based on *N*-vinylpyrrolidone, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016; 89: 891-896. <https://doi.org/10.1134/S1070427216060070>

13. Lim A., Chew J.J., Ngu L.H., Ismadji S., Khaerudini D.S., Sunarso J., Synthesis, characterization, adsorption isotherm, and kinetic study of oil palm trunk-derived activated carbon for tannin removal from aqueous solution. *ACS omega*. 2020; 5(44): 28673-28683. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03811>

14. Mojoudi N., Mirghaffari N., Soleimani M., Shariatmadari H., Belver C., Bedia J., Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Scientific Reports*, 2019;

9(1): 19352. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>

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

16. Egunova O.R., Shtykov S.N. Concentration of some antibiotics of the fluoroquinolone series by magnetic solid-phase extraction on magnetite nanoparticles, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018; 18(6): 825-835. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/610>

17. Namasivayam C., Senthilkumar S., Removal of Arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998; 37: 4816-4822.

18. Mohamed E.F., Andriantsiferana C., Wilhelm A.M., Delmas H., Competitive adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using sludge-based activated carbon, *Environ. Technol.*, 2011; 32(12): 1325-1336. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.536783>

Информация об авторах / Information about the authors

А.А. Кушнир – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техноферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

А.С. Губин – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техноферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

П.Т. Суханов – д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ВГУИТ, Воронеж, Россия

К.О. Сизо – студентка факультета экологии и химической технологии ВГУИТ, Воронеж, Россия

A.A. Kushnir – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russia, e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru

A.S. Gubin – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russia, e-mail: goubinne@mail.ru

P.T. Sukhanov – professor, doctor of science (chemistry), Department of Physical and Analytical Chemistry, VSUIT, Voronezh, Russia, e-mail: pavel.sukhanov@mail.ru

K.O. Sizo – student of the Faculty of Ecology and Chemical Technology of VSUIT, Voronezh, Russia, e-mail: ksenia5551406@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30.11.2022; одобрена после рецензирования 04.02.2023; принята к публикации 8.02.2023.

The article was submitted 30.12.2022; approved after reviewing 04.02.2023; accepted for publication 8.02.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11001

Определение сероводорода в воздухе полупроводниковым сенсором на основе оксида индия

Алексей Владимирович Шапошник¹✉,

Алексей Алексеевич Звягин¹, Станислав Викторович Рябцев²

¹Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Сероводород является токсичным газом, который может попасть в воздух при добыче нефти и природного газа, в металлургических производствах, а также при хранении и переработке техногенных и бытовых отходов. Определение сероводорода в атмосфере является актуальной задачей аналитической химии. Для осуществления непрерывного мониторинга содержания сероводорода в труднодоступных местах не подходят такие известные методы, как хроматография или масс-спектрометрия, поэтому возникла практическая задача создания недорогого химического сенсора, обладающего достаточно высокой чувствительностью и селективностью. В нашей работе были синтезированы газочувствительные материалы на основе In_2O_3 с каталитическими добавками - палладием (который содержится преимущественно в виде оксида PdO) и серебром (преимущественно в виде оксида Ag_2O). Синтез проводился в несколько этапов, первый из которых включал получение золя $\text{In}(\text{OH})_3$. После центрифугирования проводилась термообработка гидроксида индия, в результате которого был получен нанопорошок оксида индия. Полученный материал были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского фазового анализа. В дальнейшем нанопорошок оксида индия смешивался с каталитическими добавками и связывающим веществом до образования пасты. Газочувствительный материал был получен в результате отжига пасты при температуре 750°C . Были исследованы сенсорные свойства газочувствительных материалов по отношению к сероводороду, а также по отношению к угарному газу при нестационарных температурных режимах – нагрев до температуры 450°C в течение 2 секунд и охлаждение до температуры 100°C в течение 13 секунд. Показано, что материалы на основе нанодисперсного оксида индия имеют высокую чувствительность по отношению к сероводороду, а также высокую селективность.

Ключевые слова: металлоксидные сенсоры, сероводород, синтез оксида индия, характеристика оксида индия, чувствительность, нестационарный температурный режим.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00901

Для цитирования: Шапошник А.В., Звягин А.А., Рябцев С.В. Определение сероводорода в воздухе полупроводниковым сенсором на основе оксида индия // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 138-146. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11001>

Original article

Determination of hydrogen sulfide in the air with a semiconductor sensor based on indium oxide

Alexey V. Shaposhnik¹✉, **Alexey A. Zvyagin¹, Stanislav V. Ryabtsev²**

¹Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Voronezh, Russia,

a.v.shaposhnik@gmail.com✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russia



Abstract. Hydrogen sulphide is a toxic gas that can get into the air during the extraction of oil and natural gas, in metallurgical industries, as well as during the storage and processing of man-made and household waste. Determination of hydrogen sulphide in the atmosphere is an urgent task of analytical chemistry. For the continuous monitoring of hydrogen sulphide content in low-accessibility areas, such well-known methods as chromatography or mass spectrometry are not suitable, therefore, a practical task of the production of an inexpensive chemical sensor with sufficiently high sensitivity and selectivity appeared. In our study, we synthesized gas sensitive materials based on In_2O_3 with catalytic additives – palladium (which is contained mainly in the form of PdO) and silver (mainly in the form of Ag_2O). The synthesis was carried out in several stages, the first stage included the preparation of $\text{In}(\text{OH})_3$ sol. After centrifugation, the heat treatment of indium hydroxide was carried out, as a result of which indium oxide nanopowder was obtained. The resulting material was characterized by transmission electron microscopy and X-ray phase analysis. Subsequently, the indium oxide nanopowder was mixed with catalytic additives and a binder to form a paste. The gas-sensitive material was obtained by annealing of the paste at a temperature of 750°C .

The sensory properties of gas-sensitive materials with respect to hydrogen sulphide and carbon monoxide under non-stationary temperature conditions - heating to a temperature of 450°C for 2 seconds and cooling to a temperature of 100°C for 13 seconds were investigated. It was shown that materials based on nanodispersed indium oxide have a high sensitivity to hydrogen sulphide, as well as high selectivity.

Keywords: metal oxide sensors, hydrogen sulphide, indium oxide synthesis, indium oxide characterization, sensitivity, non-stationary temperature regime.

Acknowledgments: the study was funded by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 20-03-00901.

For citation: Shaposhnik A.V., Zvyagin A.A., Ryabtsev S.V. Determination of hydrogen sulfide in the air with a semiconductor sensor based on indium oxide. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(1): 138-146. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11001>

Введение

Сероводород образуется в результате метаболизма и выполняет ряд жизненно важных функций в организме, но вместе с тем он является довольно сильным нервно-паралитическим ядом, вдыхание которого при концентрации 1-10 ppm вызывает головокружение, головную боль, тошноту и рвоту. При концентрации 10-100 ppm сероводород может вызвать кому, судороги и отек легких, а при концентрации сероводорода в воздухе свыше 100 ppm отравление развивается почти мгновенно: судороги и потеря сознания оканчиваются смертью от остановки дыхания.

Сероводород обладает сильным запахом, однако при вдыхании воздуха с достаточно большой концентрацией из-за паралича обонятельного нерва запах почти сразу перестает ощущаться. Сероводород присутствует в составе природного газа и попутных нефтяных газов, иногда в весьма значительных количествах. Сероводород образуется в металлургии, а

также при хранении и переработке техногенных отходов. Кроме того, сероводород выделяется при гниении белков [1].

Задача определения малых концентраций сероводорода в воздухе является актуальной виду опасности отравления организма человека. Сероводород является также биомаркером состояния организма. Кроме того, определение сероводорода может быть использовано для контроля качества пищевых продуктов.

Существуют методы газового анализа, сочетающие высокую чувствительность и селективность – газовая хроматография, масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, однако все эти приборы не только имеют высокую стоимость, но также требуют высококвалифицированного обслуживания. Для непрерывного мониторинга атмосферы в труднодоступных местах необходимо разрабатывать компактные недорогие газоанализаторы на основе химических сенсоров. Для определения сероводорода могут быть использованы, например, полупроводниковые или электрохимические сенсоры. Преимуществом полупроводниковых

сенсоров перед электрохимическими является более низкая стоимость, а также возможность непрерывной работы в течение длительного времени.

Сенсорный отклик в полупроводниковых металлоксидных сенсорах связан с изменением электропроводности, вызванной окислительно-восстановительными реакциями на поверхности. Для определения сероводорода обычно используются газочувствительные материалы особого состава, включающие, например, оксиды меди или серебра. Это связано с тем, что сорбция сероводорода может приводить не только к его окислению до оксидов серы, но также и к изменению фазового состава, обратимому превращению оксидов в сульфиды, обладающие высокой электропроводностью. Данный процесс может давать дополнительный вклад в сенсорный отклик. Например, добавки оксида меди (+2) приводят к изменению состава газочувствительного слоя при сорбции сероводорода [2-3].

Наиболее распространенным материалом для сенсоров сероводорода является диоксид олова с добавкой оксида меди (+2). Высокую чувствительность и селективность показали, в частности, полученные электроспиннингом нановолокна SnO_2 , покрытые CuO [4-5]. Были получены сенсоры на H_2S на основе нанонитей SnO_2 , покрытых наночастицами CuO [6-7], исследован механизм сенсорного отклика на сероводород тонких пленок $\text{SnO}_2:\text{CuO}$, полученных термическим распылением [8]. Газочувствительный материал на основе полых наносфер, покрытых CuO , успешно использовался для определения сероводорода в медицинской диагностике [9]. Многослойная структура $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ показала отклик более четырех порядков по отношению к 20 ppm H_2S в сочетании с низким временем отклика [10]. Было рассмотрено влияние взаимной диффузии наночастиц SnO_2 и CuO на сенсорные свойства по отноше-

нию к сероводороду [11]. Были исследованы также сенсорные свойства тонкослойных наноструктур на основе CuO/SnO_2 [12]. Однако наиболее распространенный способ изготовления нанокомпозитов SnO_2/CuO – золь-гель процесс [13].

Наряду с добавками оксида меди, для определения сероводорода используются сенсоры с добавкой серебра. Так же, как и оксид меди, оксид серебра способен обратимо переходить в сульфид серебра, имеющий высокую электропроводность. Переход оксида серебра в сульфид вносит большой вклад в аналитический сигнал сенсора [14-15]. Добавление серебра к нанокристаллическому SnO_2 увеличивает отклик на сероводород [16-18].

Для определения сероводорода использовался чистый SnO_2 [19], а также SnO_2 с добавкой платины [20], или фуллеренов [21]. Оксид меди в некоторых случаях являлся не добавкой к другим металлоксидным материалам, а основой сенсора, например, высокочувствительный сенсор был получен на базе легированных палладием «наноцветков» из CuO [22]. Исследовались сенсорные свойства неспеченных нанонитей оксида меди (+2) [23].

Известно, что переход от обычных стационарных температурных режимов к нестационарным нередко приводит к весьма значительному повышению чувствительности [24]. Как показано в нашей работе, использование нестационарных температурных режимов способствует также и повышению селективности анализа сероводорода.

Экспериментальная часть

1.25 г нитрата индия (CAS: 207398-97-8 $\text{In}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich) растворили в 250 мл ледяной уксусной кислоты. К полученному раствору, охлажденному до 8-10°C, добавляли по каплям водный раствор аммиака ($w=25\%$) до достижения изоэлектрической точки гидроксида индия ($\text{pH}=6$):

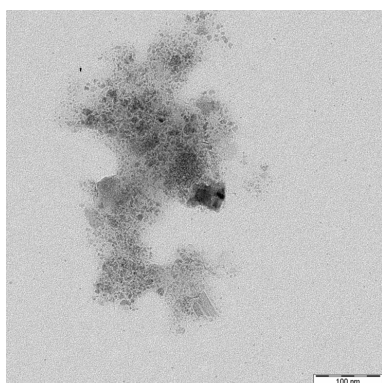
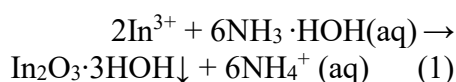
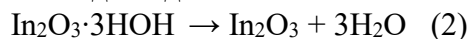


Рис. 1. Изображение частиц порошка оксида индия, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Fig. 1. Image of indium oxide powder particles obtained using a transmission electron microscope



Добавление аммиака происходило при непрерывном перемешивании, температура реакционной смеси 8-10°C поддерживалась постоянной. Образовавшийся золь гидроксида индия осаждали центрифугированием, после этого надосадочный раствор удалили, а осадок с остатками раствора перенесли в выпаривательную чашку и сушили при 80°C в течение 12 ч. Далее просушенный материал прокаливали в течение 8 часов при температурах 300°C (образец 1) и дополнительно 6 часов при 500°C (образец 2). В результате отжига происходило образование порошка оксида индия:



Полученный порошок оксида индия был исследован с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Характеризация образцов In_2O_3 , полученных при температурах отжига 300 и 500°C, проведена методом рентгенофазного анализа (РФА) с помощью прибора ДРОН-4 с медным анодом. Расшифровку полученных дифрактограмм выполняли с использованием базы Powder Diffraction File (PDF-2). В результате расшифровки

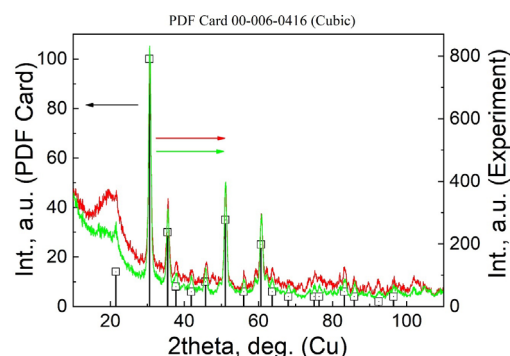


Рис. 2. Рентгеновский фазовый анализ порошка оксида индия

Fig. 2. X-ray phase analysis of indium oxide powder

дифрактограмм установлено, что оба образца (300 и 500°C) имеют кубическую сингонию. По левой оси ординат рисунка 2 отложены данные PDF карты In_2O_3 кубической модификации, по правой оси ординат – экспериментальные данные РФА.

Для получения газочувствительного слоя на основе оксида индия с добавками оксида серебра порошок оксида индия обрабатывали раствором нитрата серебра, просушивали, после чего к порошку добавляли терпениол в качестве связующего компонента. Полученную пасту наносили на диэлектрическую подложку, сделанную из оксида алюминия со специальными платиновыми электродами для измерения электропроводности, а также с платиновым нагревателем. Подложка с нанесенной на нее пастой прокаливалась до температуры 750°C, в результате чего связующий компонент выгорал и образовывался гель оксида индия с добавкой серебра.

Получение газочувствительного слоя на основе оксида индия с добавками оксида палладия проводили по той же методике, но порошок оксида индия вместо раствора нитрата серебра обрабатывали раствором нитрата тетраамминпалладия (II).

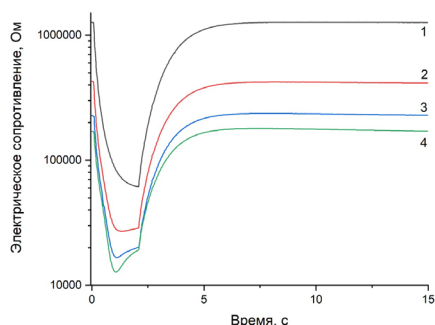


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления сенсора In₂O₃-Pd от времени на протяжении одного цикла измерений при изменении температуры от 100 до 450 градусов: 1 – синтетический воздух; 2 – 5 ppm H₂S; 3 – 20 ppm H₂S; 4 – 50 ppm H₂S

Fig. 3. Time dependence of the electrical resistance of In₂O₃-Pd sensor during one measurement cycle when the temperature changed from 100 to 450 degrees: 1 – synthetic air; 2 – 5 ppm H₂S; 3 – 20 ppm H₂S; 4 – 50 ppm H₂S

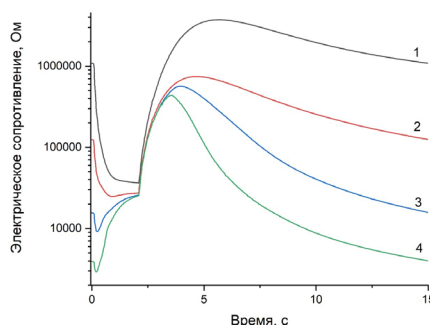


Рис. 4. Зависимость электрического сопротивления сенсора In₂O₃-Ag от времени на протяжении одного цикла измерений при изменении температуры от 100 до 450 градусов: 1 – синтетический воздух; 2 – 5 ppm H₂S; 3 – 20 ppm H₂S; 4 – 50 ppm H₂S.

Fig. 4. Time dependence of the electrical resistance of the In₂O₃-Ag sensor during one measurement cycle when the temperature changed from 100 to 450 degrees: 1 - synthetic air; 2 – 5 ppm H₂S; 3 – 20 ppm H₂S; 4 - 50 ppm H₂S.

Для исследования сенсорных свойств полученных материалов использовали поверочные газовые смеси «сероводород в синтетическом воздухе» и «угарный газ в синтетическом воздухе» с концентрациями 10 и 200 ppm, которые разбавляли синтетическим воздухом. Общая скорость потока составляла 250 см³/мин. Сенсор, находящийся в металлическом корпусе ТО-8, был помещен в камеру из нержавеющей стали. Его температуру устанавливали с помощью специального электронного устройства на основе полученного в предварительных измерениях температурного коэффициента сопротивления нагревателя.

Электрическое сопротивление газочувствительного слоя определяли с помощью специального электронного устройства с частотой до 40 Гц и записывали в виде компьютерного файла. Длительность каждого цикла измерений составляла 15 секунд, из которых 2 секунды продолжался нагрев от 100 до 450°C, а следующие 13 секунд – охлаждение от 450 до 100°C. Циклы нагрев-охлаждение

следовали друг за другом без перерыва. Результаты измерений, полученные в первых пяти циклах, отбрасывались. Для количественного анализа использовали только одну из 575 точек цикла, соответствующую времени 14.95 секунд после начала цикла.

Отклик S вычисляли как отношение электрического сопротивления R_0 в чистом воздухе к электрическому сопротивлению R_g в исследуемой газовой среде:

$$S = R_0/R_g. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

На рис. 3 показаны зависимости электрического сопротивления In₂O₃-Pd сенсора от времени на протяжении одного цикла измерений для разных концентраций сероводорода. Как следует из рисунка, увеличение концентрации сероводорода приводит не только к значительному увеличению отклика, меняется также и форма кривых на начальном участке кривой, соответствующей нагреву сенсора от 100 до 450°C.

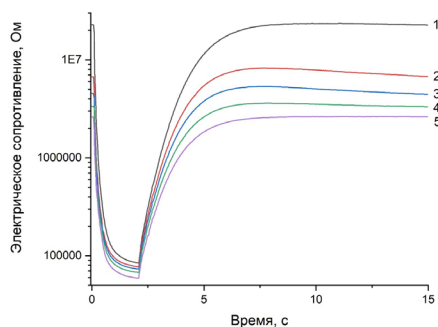


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления сенсора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ от времени на протяжении одного цикла измерений при изменении температуры от 100 до 450 градусов: 1 – синтетический воздух; 2 – 5 ppm CO; 3 – 10 ppm CO; 4 – 20 ppm CO; 4 – 50 ppm CO.

Fig. 5. Time dependence of the electrical resistance of the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ sensor during one measurement cycle when the temperature changed from 100 to 450 degrees: 1 – synthetic air; 2 – 5 ppm CO; 3 – 10 ppm CO; 4 – 20 ppm CO; 4 – 50 ppm CO

На рис. 4 показаны зависимости электрического сопротивления $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ сенсора от времени на протяжении одного цикла измерений для разных концентраций сероводорода. Форма кривых сенсора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ (рис. 4) значительно отличается от форм кривых сенсора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ (рис. 3), что указывает на отличие механизмов процессов хемосорбции для различных газочувствительных материалов не только в среде сероводорода, но и в воздухе.

Для того, чтобы оценить селективность анализа сероводорода, было также проведено определение угарного газа. На рисунке 5 показаны зависимости электрического сопротивления $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ сенсора от времени на протяжении одного цикла измерений для разных концентраций угарного газа.

Существуют два подхода к селективному определению газов с помощью сенсоров. Первый из них основан на использовании малоселективных сенсоров, к которым, например, можно отнести $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pd}$.

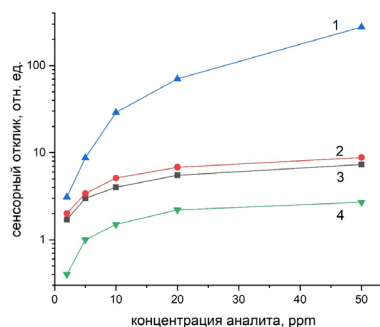


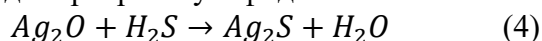
Рис. 6. Зависимость откликов сенсора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ (кривые 1 и 4) и сенсора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ (кривые 2 и 3) от концентрации сероводорода (кривые 1 и 3) и угарного газа (кривые 2 и 4).

Fig. 6. Dependence of responses $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ sensor (curves 1 and 4) and $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ sensor (curves 2 and 3) on the concentration of hydrogen sulphide (curves 1 and 3) and carbon monoxide (curves 2 and 4).

Как показано на рисунке 6, отклики такого сенсора при определении угарного газа (кривая 2) и при определении сероводорода (кривая 3) почти не отличаются, однако отличается форма кривых, особенно на участке нагрева, в течение первых двух секунд (рис.3 и рис.5). Отличие форм кривых предоставляет принципиальную возможность для селективного анализа при условии последующей обработки полученных многомерных массивов данных [24]. Качественный и количественный анализ различных газовых сред может быть осуществлен в этом случае с помощью единственного газового сенсора, и оптимальным допантом для металлоксидных полупроводников типа SnO_2 , ZnO , WO_3 или, как в данном случае, In_2O_3 , является универсальный и весьма эффективный катализатор палладий.

Однако существует и другой подход для проведения селективного использования, он основан на получении высоко-селективных сенсоров. Как показано на рисунке 6, отклики сенсора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ при

определении сероводорода значительно превышают отклики того же сенсора при определении угарного газа. Таким образом, сенсор $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ может быть использован для селективного определения сероводорода. Это связано с тем, что наряду с обычным механизмом возникновения донорного сенсорного отклика – окислительно-восстановительными процессами на поверхности, приводящими к снижению электрического сопротивления полупроводника n-типа, реализуется дополнительный механизм, вызванный процессами обратимого превращения оксида серебра в сульфид:



Сульфид серебра обладает высокой электропроводностью, поэтому его образование приводит к повышению концентрации электронов во всем газочувствительном материале (донорный отклик).

Заключение

Нанопорошки оксида индия получены осаждением из жидкой фазы с последующим центрифугированием, высушиванием и прокаливанием, после чего охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского фазового анализа. Из нанопорошков оксида индия получены пасты в результате добавления катализаторов (палладия и серебра), а также связующей

добавки. Газочувствительные слои сенсоры сформированы в результате нанесения пасты на специальную диэлектрическую подложку с электродами и нагревателем и последующего прокаливания до температуры 750°C .

Сенсорный материал на основе оксида индия с добавкой палладия показал высокую чувствительность по отношению к сероводороду и угарному газу. В этом случае селективность анализа может быть достигнута анализом форм полученных кривых электрического сопротивления сенсора от времени.

Сенсорный материал на основе оксида индия с добавкой серебра показал высокую чувствительность по отношению к сероводороду и низкую чувствительность по отношению к угарному газу. В этом случае селективное определение сероводорода можно проводить без сложной математической обработки массивов многомерных данных.

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. Guidotti, T.L. Hydrogen sulfide: Advances in understanding human toxicity. *Int. J. Toxicol.* 2010; 29: 569-581.
2. Maekawa T. et al. Sensing Behavior of CuO-Loaded SnO_2 Element for H_2S Detection. *Chemistry Letters.* 1991; 20(4): 575-578.
3. Tamaki J. et al. CuO- SnO_2 element for highly sensitive and selective detection of H_2S . *Sensors Actuators B. Chem.* 1992; 9(3): 197-203.
4. Choi S.W. et al. H_2S sensing performance of electrospun CuO-loaded SnO_2 nanofibers. *Sensors Actuators, B*

Chem. 2012; 169: 54-60.

5. Zhao Y. et al. Porous CuO/ SnO_2 composite nanofibers fabricated by electrospinning and their H_2S sensing properties. *Sensors Actuators, B Chem.* 2012; 165(1): 82-87.

6. Shao F. et al. Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n- SnO_2 (nanowire) devices for selective H_2S detection. *Sensors Actuators, B Chem.* 2013; 181: 130-135.

7. Hwang I.S. et al. Enhanced H_2S sensing characteristics of SnO_2 nanowires functionalized with CuO. *Sensors Actuators, B Chem.* 2009; 142(1): 105-110.

8. Katti V.R. et al. Mechanism of drifts in H_2S sensing properties of $\text{SnO}_2\text{:CuO}$



composite thin film sensors prepared by thermal evaporation. *Sensors Actuators, B Chem.* 2003; 96(1-2): 245-252.

9. Choi K. Il et al. Ultrasensitive and ultrasensitive detection of H₂S in highly humid atmosphere using CuO-loaded SnO₂ hollow spheres for real-time diagnosis of halitosis // *Sensors Actuators, B Chem.* 2014; 194: 371-376.

10. Verma M.K., Gupta V. A highly sensitive SnO₂-CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas. *Sensors Actuators, B Chem.* 2012; 166-167: 378-385.

11. Vasiliev R.B. et al. Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO/SnO₂ heterostructure. *Mater. Sci. Eng. B.* 1999; 57(3): 241-246.

12. Vasiliev R.B. et al. CuO/SnO₂ thin film heterostructures as chemical sensors to H₂S. *Sensors Actuators, B Chem.* 1998; 50 B50(3); 186-193.

13. Malyshev V.V., Pisyakov A.V. SnO₂-based thick-film-resistive sensor for H₂S detection in the concentration range of 1-10 mg m⁻³. *Sensors Actuators, B Chem.* 1998; 47(1-3): 181-188.

14. Lantto V., Mizsei J. H₂S monitoring as an air pollutant with silver-doped SnO₂ thin-film sensors. *Sensors Actuators B. Chem.* 1991; 5(1-4): 21-25.

15. Harkoma-Mattila A. et al. Sensitivity and selectivity of doped SnO₂ thick-film sensors to H₂S in the constant- and pulsed-temperature modes. *Sensors Actuators B. Chem.* 1992; 6(1-3): 248-252.

16. Gong J. et al. Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 2006; 114(1): 32-39.

17. Ngoc T.M. et al. Self-heated Ag-decorated SnO₂ nanowires with low power

consumption used as a predictive virtual multisensor for H₂S-selective sensing. *Anal. Chim. Acta.* 2019; 1069: 108-116.

18. Kolhe P.S. et al. Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties. *Phys. B Condens. Matter.* 2017; 524(June): 90-96.

19. Song B.Y. et al. Highly selective ppb-level H₂S sensor for spendable detection of exhaled biomarker and pork freshness at low temperature: Mesoporous SnO₂ hierarchical architectures derived from waste scallion root. *Sensors Actuators, B Chem.* 2020; 307(December 2019): 127662.

20. Sberveglieri G. et al. Detection of sub-ppm H₂S concentrations by means of SnO₂(Pt) thin films, grown by the RGTO technique. *Sensors Actuators B. Chem.* 1993; 15(1-3): 86-89.

21. Keshtkar S. et al. A novel highly sensitive and selective H₂S gas sensor at low temperatures based on SnO₂ quantum dots-C60 nanohybrid: Experimental and theory study. *Talanta.* 2018; 188: 531-539.

22. Hu X. et al. Highly sensitive H₂S gas sensors based on Pd-doped CuO nanoflowers with low operating temperature. *Sensors Actuators, B Chem.* 2017; 253: 809-817.

23. Hu Q. et al. Binder-free CuO nanoneedle arrays based tube-type sensor for H₂S gas sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* 2021; 326(June 2020): 128993.

24. Shaposhnik A. et al. Selective detection of hydrogen sulfide and methane by a single MOX-sensor. *Sensors (Switzerland).* 2019; 19(5): 1135.

Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Шапошник – д.х.н., заведующий кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

А.А. Звягин – к.х.н., доцент кафедры химии кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

A.V. Shaposhnik – Doctor of Chemistry, Head of Department of Chemistry Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia, E-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

A.A. Zviagin – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Chemistry



С.В. Рябцев – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией физического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia, E-mail: a.a.zviagin@rambler.ru

S.V. Ryabtsev – Doctor of Physics and mathematics, Head of Laboratory of Physics Faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russia, E-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 18.12.2022; одобрена после рецензирования 11.01.2023; принята к публикации 25.01.2023.

The article was submitted 18.12.2022; approved after reviewing 11.01.2023; accepted for publication 25.01.2023.



Письмо в редакцию

Исправления в статье Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х., Комарова И.В., Галкина Н.К. «Самоподдерживающиеся процессы умягчения – опреснения подземной солоноватой воды», опубликованной в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы». 2022. Т. 22, № 6 С. 804-815.

В статье на странице 807 в правой колонке в уравнении (6) обнаружена ошибка: «G(x,y)=» – лишние символы G,x,y, которые далее не используются. Правильная запись уравнения должна иметь вид:

$$\sum_{k=1}^{kcat} z_k \frac{v_m Q_k K_k^{z_k} w^{z_k}}{v_m + K_k^{z_k} w^{z_k}} - A_0 = 0 \quad (6)$$

Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х., Комарова И.В., Галкина Н.К.

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 1.03.2023. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 20.03.2023

Усл. печ. л. 17,21. Тираж 250 экз. Заказ 34

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»

394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5

Тел.: +7 (473) 229-32-87

<http://www.n-kniga.ru> E-mail: nautyp@yandex.ru

6+