

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 23, № 5, 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, Университетский 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. Нестеренко д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)

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

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

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

С.М. Староверов, д-р хим.наук (МГУ, Москва)

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

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

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

SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES

Scientific journal
Published 6 times per year

Volume 23, No 5, 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)

DEPUTY-EDITORS-IN-CHIEF:

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

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

EDITORIAL BOARD:

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

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

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

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

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

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

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

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

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», Electrosal')

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

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

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

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

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

S.M. Staroverov, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

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

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

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

Responsible secretaries:

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

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

When reprinting the materials, a
reference to the Sorption and chromatography processes
must be cited

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



© Voronezh State University, 2023

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2023, Том 23, №5



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- | | | |
|--|---------|--|
| <p>Маргарян А.Э., Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Карсункина А.С.
Планарные микрофлюидные концентраторы на основе силлагерма 8040 для пробоотбора и пробоподготовки при анализе газовых сред</p> | 732-740 | <p>Margaryan A.E., Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Karsunkina A.S.
Planar microfluid concentrators based on silagerm 8040 for sampling and sample preparation for the analysis of gas media</p> |
| <p>Селеменев В.Ф., Шкутина И.В., Мироненко Н.В., Беланова Н.А., Синяева Л.А., Беланова А.А., Коломиец Л.Н.
Об особенностях строения активного центра и четвертичной структуры инулиназы</p> | 741-752 | <p>Selemenov V.F., Shkutina I.V., Mironenko N.V., Belanova N.A., Sinyaeva L.A., Belanova A.A., Kolomiets L.N.
Structural features of the active centre and quaternary structure of inulinase</p> |
| <p>Томина Е.В., Чередниченко И.С., Жужукин К.В., Самсонов А.А., Нгуен Ань Тьен, Во Куанг Май, Третьяков А.И.
Сорбция метиленового оранжевого на биоуглеродном сорбенте, полученном пиролизом осадка сточных вод</p> | 753-761 | <p>Tomina E.V., Cherednichenko I.S., Zhuzhukin K.V., Samsonov A.A., Nguyen Anh Tien, Vo Quang Mai, Tretyakov A.I.
Sorption of methylene orange on biocarbon sorbent, obtained by pyrolysis of wastewater sludge</p> |
| <p>Струсовская Н.Л., Матушкина Н.Н., Забегаяева О.Н.
Сорбционные и транспортные свойства ароматического (со)полиамида</p> | 762-771 | <p>Strusovskaya N.L., Matushkina N.N., Zabegaeva O.N.
Sorption and transport properties of aromatic (co)polyamide</p> |
| <p>Дейнека В.И., Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В., Блинова И.П., Нужных Т.С.
Оценка антиоксидантных свойства с использованием хроматографии</p> | 772-779 | <p>Deineka V.I., Selemenov V.F., Eliseeva T.V., Blinova I.P., Nuzhnyh T.S.
Evaluation of antioxidant properties using chromatography</p> |

<p>Носова Е.Н., Колот Д.Г., Мельников С.С., Шарафан М.В. Электропроводность гетерогенных ионообменных мембран в растворах моно-, ди- и трикарбоновых кислот и ее влияние на процесс электродиализа растворов, содержащих органические кислоты</p>	780-788	<p>Nosova E.N., Kolot D.G., Melnikov S.S., Sharafan M.V. Electrical conductivity of heterogeneous ion exchange membranes in solutions of mono-, di- and tricarboxylic acids and its effect on the process of electrodi-alysis of solutions containing organic acids</p>
<p>Холин А.Ю., Колосова Е.А., Курбатова С.В. Особенности сорбции алкилпроизводных бензимидазола в условиях газовой хроматографии</p>	789-799	<p>Kholin A.Yu., Kolosova E.A., Kurbatova S.V. Features of sorption of alkyl derivatives of benzimidazole under gas chromatography conditions</p>
<p>Пахнутова Е.А., Слизов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхности Силохрома С-80, модифицированного ализарином алюминия</p>	800-810	<p>Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. Adsorption properties of the surface of Silochrome S-80 modified with aluminium alizarinate</p>
<p>Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Никифорова А.Д., Сугатов Д.С., Аликин Е.О., Бакшеев Е.О., Рычков В.Н. Физико-химические свойства суспензий на основе оксида алюминия и перспективы их применения</p>	811-821	<p>Niftaliev S.I., Kuznetsova I.V., Nikiforova A.D., Sugatov D.S., Alikin E.O., Baksheev E.O., Rychkov V.N. Physicochemical properties of suspensions based on aluminium oxide and prospects for their use</p>
<p>Коншина Дж.Н., Ельков Н.А., Сухно И.В., Коншин В.В. Оценка селективности извлечения Ag(I) на тиосемикарбазон-силикагелях</p>	822-836	<p>Konshina J.N., Elkov N.A., Sukhno I.V., Konshin V.V. Evaluation of the selectivity of Ag(I) extraction on thiosemicarbazone-silica gels</p>
<p>Кутихина Е.А., Верещагина Т.А., Мазурова Е.В., Буйко О.В., Фоменко Е.В., Аншиц А.Г. Синтез цеолитных материалов на основе дисперсных микросфер из летучих зол от сжигания угля и их сорбционные свойства в отношении Pb(II) и Cd(II)</p>	837-847	<p>Kutikhina E.A., Vereshchagina T.A., Mazurova E.V., Buyko O.V., Fomenko E.V., Anshits A.G. Synthesis of zeolite materials based on dispersed microspheres from fly ash from coal combustion and their sorption properties in relation to Pb(II) and Cd(II)</p>
<p>Высотина А.Е., Слепченко Г.Б. Изучение сорбции ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте</p>	848-857	<p>Vysotina A.E., Slepchenko G.B. Study of sorption of platinum, palladium and rhodium ions on a carbon sorbent</p>

- Белозерова А.А., Печищева Н.В., Ординарцев Д.П., Холманских И.А., Шуняев К.Ю.** Очистка водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита
858-867 **Belozerova A.A., Pechishcheva N.V., Ordinarstsev D.P., Kholmanskih I.A., Shunyaev K.Yu.** Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) with the use of modified montmorillonite
- Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Клепалова И.А.** Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов
868-878 **Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Maslakova T.I., Klepalova I.A.** Study of the physicochemical characteristics of modified carbon sorbents based on wood waste
- Ершова А.Н., Стерлигова И.А.** Тонкослойная хроматография фосфолипидов растений *Zea mays* (L.) при действии фитогормона кинетина в разных условиях аэрации
879-886 **Ershova A.N., Sterligova I.A.** Thin layer chromatography of plant phospholipids of *Zea mays* (L.) under the action of the phytohormone kinetin in different aeration conditions
- Рыжкин С.А., Капитонов А.В., Финкельштейн Е.Е., Курбатова С.В., Земцова М.Н.** Влияние строения производных хинолина на их сорбцию на сверхсшитом полистироле
887-897 **Ryzhkin S.A., Kapitonov A.V., Finkelshtein E.E., Kurbatova S.V., Zemtsova M.N.** Influence of the structure of quinoline derivatives on their sorption on hypercrosslinked polystyrene
- Яшин А.Я., Черноусова Н.И., Гуськов В.Ю., Яшин Я.И.** Прополис: химический состав, антиоксидантная активность и влияние на здоровье человека
898-905 **Yashin A.Ya., Chernousova N.I., Guskov V.Yu., Yashin Ya.I.** Propolis: chemical composition, antioxidant activity and effect on human health
- Линь К.Н., Шевцов Д.С., Чи Н.В., Куанг Н.К., Миненкова И.В., Гам Ф.Т., Тьен Н.А., Зяблов А.Н.** Оценка эффективности экстракта из кокосовой пыли в качестве ингибитора коррозии стальной арматур в бетоне методом масс-спектрометрии
906-914 **Linh C.N., Shevtsov D.S., Chi N.V., Quang N.Q., Minenkova I.V., Gam Ph.Th., Tien N.A., Zyablov A.N.** Evaluation of the efficiency of coconut dust extract as a corrosion inhibitor for steel reinforcement in concrete by mass spectrometry
- Шмойлова Я.Ю., Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С., Дмитренко А.С.** Хроматографическое разделение продуктов рециклизации итаконового ангидрида 5-амино-1-фенилпиразолами
915-923 **Shmoylova Ya.Yu., Kovygin Yu.A., Shikhaliev Kh.S., Dmitrenok A.S.** Chromatographic separation of itaconic anhydride recycling products with 5-amino-1-phenylpyrazoles

Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Зув Ю.Ф., Холявка М.Г., Артюхов В.Г. Адсорбционная иммобилизация ферментов на альгинатах: свойства и применение препаратов на их основе. Краткий обзор	924-937	Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Zuev Yu.F., Holyavka M.G., Artyukhov V.G. Adsorption immobilization of enzymes on alginates: properties and use of drugs based on them. Short review
Сорокин А.В., Лавлинская М.С. Влияние дибутилсебацината на сорбционные свойства композиционного суперабсорбента на основе хитозана	938-947	Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S. The influence of dibutyl sebacate on the sorption properties of a composite superabsorbent based on chitosan
Громовик А.И., Горбунова Н.С., Девятова Т.А. Сорбция лабильных гумусовых веществ структурно-агрегатными фракциями эродированных черноземов	948-957	Gromovik A.I., Gorbunova N.S., Devyatova T.A. Sorption of labile humus substances by structural-aggregate fractions of eroded chernozems
Громовик А.И., Горбунова Н.С., Девятова Т.А. Сорбция гумуса и его распределение в профиле черноземов в зависимости от гранулометрического состава	958-964	Gromovik A.I., Gorbunova N.S., Devyatova T.A. Sorption of humus and its distribution in the profile of chernozems depending on the granulometric composition.
Шапошник В.А. Эффективные заряды ионов в ионообменниках и растворах электролитов	965-972	Shaposhnik V.A. Effective Ion Charges in Ion Exchangers and Electrolyte Solutions.
Информация	973-974	Information



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 543.054.2.9
doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11691

Планарные микрофлюидные концентраторы на основе Силагерма 8040 для пробоотбора и пробоподготовки при анализе газовых сред

Астхик Эдиковна Маргарян,
Игорь Артемьевич Платонов[✉], Ирина Николаевна Колесниченко,
Екатерина Анатольевна Новикова, Алеся Сергеевна Карсункина

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, ria@ssau.ru[✉]

Аннотация. Выдыхаемый воздух представляет собой матрицу, имеющую сложный молекулярный состав, включающий более 3500 компонентов различного происхождения, содержание которых может показывать нормальное или патологическое состояние здоровья человека.

Одним из селективных маркеров диабета, образующихся в выдыхаемом воздухе, является ацетон. Его повышенное содержание (более 2.54 мг/м³) в выдыхаемом воздухе сигнализирует об избыточном уровне глюкозы в крови. Для осуществления диагностически достоверного количественного анализа ацетона в выдыхаемом воздухе необходимо минимизировать случайные погрешности на всех стадиях пробоотбора, концентрирования и калибровки; предложенные МФК позволяют в идентичных условиях осуществлять пробоподготовку и калибровку, при этом совместить стадию отбора пробы и концентрирования.

Концентрирование пробы производится с помощью микрофлюидных систем на основе Силагерма 8040, заполненных сорбентом. В качестве сорбента выбран Порапак-Q, который перед заполнением в каналы предварительно обрабатывается парами этилового спирта. Сорбционное концентрирование в динамическом режиме с использованием МФК проводится путем пропускания полученной модельной газовой смеси «ацетон в воздухе» с концентрацией 2.54 мг/м³ при t=0°C до появления проскока.

Проведение десорбции с использованием МФК на основе Порапака-Q осуществляется при температурах 50, 60 и 70°C в динамическом режиме путем пропускания очищенного воздуха со скоростью 0.5 см³ хроматографическим методом. Главным достоинством данной системы является возможность включения ее в состав газового микрохроматографа. Полученный аналитический комплекс является мобильным, что позволяет использовать его для проведения независимой диагностики во внелабораторных условиях.

Установлены оптимальные условия концентрирования (t_{сорб}=0°C; t_{дес}=70°C, V_{сорб} = 45 мл, t_{дес} = 1 сек) с использованием МФК, заполненных сорбентом Порапак-Q, при которых достигнуто максимальное значение коэффициента концентрирования, равное 43.

При сравнительном анализе стандартного способа пробоотбора (с использованием тедларового пакета) и предложенного с использованием МФК установлено, что при использовании тедларовых пакетов для отбора проб выдыхаемого воздуха имеет место значительное снижение характеристики правильности (более 30-65%) в течение 12 часов, что не применимо для диагностических целей. Этот факт обусловлен сорбцией аналита на стенках пакета и для устранения нежелательных эффектов необходимо использовать дополнительный этап осушения отбираемой пробы. При использовании для отбора проб МФК такой тенденции не наблюдается, характеристика правильности не снижается более, чем на 6-10% в течение 8 часов и не требуется дополнительных стадий осушения отбираемой пробы выдыхаемого воздуха.

Ключевые слова: анализ выдыхаемого воздуха, сахарный диабет, биомаркер, ацетон, пробоотбор, пробоподготовка, сорбция, десорбция.



Благодарности: работа выполнена в рамках реализации Программы развития Самарского университета на 2021-2030 годы в рамках программы «Приоритет-2030» при поддержке Правительства Самарской области.

Для цитирования: Маргарян А.Э., Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Карсункина А.С. Планарные микрофлюидные концентраторы на основе силлагерма 8040 для пробоотбора и пробоподготовки при анализе газовых сред // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 732-740. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11691>

Original article

Planar microfluid concentrators based on Silagerm 8040 for sampling and sample preparation for the analysis of gas media

Asthiik E. Margaryan, Igor A. Platonov[✉], Irina N. Kolesnichenko, Ekaterina A. Novikova, Alesya S. Karsunkina

Korolev Samara National Research University (Samara University), Samara, Russia, pia@ssau.ru[✉]

Abstract. Exhaled air is a matrix with a complex molecular composition, including more than 3,500 components of various origins, the content of which can indicate the normal or pathological state of human health.

One of the selective markers of diabetes formed in exhaled air is acetone. Its increased content (more than 2.54 mg/m³) in exhaled air indicates excessive levels of glucose in the blood. To carry out a diagnostically reliable quantitative analysis of acetone in exhaled air, it is necessary to minimize random errors at all stages of sampling, concentration and calibration. The proposed MFC allow to carry out sample preparation and calibration under identical conditions, while combining the stages of sampling and concentration.

The sample was concentrated using microfluidic systems based on Silagerm 8040 filled with a sorbent. Porapak-Q was chosen as the sorbent, which was pre-treated with ethyl alcohol vapour before filling into the channels.

Sorption concentration in dynamic mode using an MFC was carried out by passing the resulting model gas mixture “acetone in air” with a concentration of 2.54 mg/m³ at $t = 0^{\circ}\text{C}$ until breakthrough appears.

Desorption using the MFC based on Porapak-Q was carried out at temperatures of 50°C, 60°C, 70°C in dynamic mode by passing purified air at a rate of 0.5 ml/sec (desorption time is one second). The effluent was analysed by gas chromatography. The main advantage of this system is the ability to include it in a gas microchromatograph. The resulting analytical complex is mobile, which allows the usage for non-invasive diagnostics in non-laboratory conditions. Optimal concentration conditions using the MFC filled with Porapak-Q sorbent at which the maximum concentration coefficient of 43 was achieved have been established ($t_{\text{sorb}}=0^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{des}}=70^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{sorb}}=45$ ml, $t_{\text{des}}=1$ sec).

In a comparative analysis of the standard sampling method (using a Tedlar bag) and the method proposed using the MFC, it was found that the use of Tedlar bags for sampling exhaled air resulted in significant decrease in the accuracy characteristics (more than 30-65%) within 12 h, which is not applicable for diagnostic purposes. This fact was due to the sorption of the analyte on the walls of the bag and to eliminate undesirable effects it is necessary to use an additional step of sample drying. When the MFC was used for sampling, such a tendency was not observed, the accuracy characteristic did not decrease by more than 6-10% within 8 hours and no additional stages of drying the sample of exhaled air were required.

Keywords: analysis of exhaled air, diabetes mellitus, biomarker, acetone, sampling, sample preparation, sorption, desorption.

Acknowledgments: the work was carried out as part of the implementation of the Development Program of Samara University for 2021-2030 within the framework of the Priority 2030 program with the support of the Government of the Samara Region.

For citation: Margaryan A.E., Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Karsunkina A.S. Planar microfluid concentrators based on silagerm 8040 for sampling and sample preparation for the analysis of gas media. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 732-740. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11691>

Введение

Повышение эффективности диагностики различных заболеваний достигается за счет развития методов неинвазивной диагностики, которые позволяют выявлять заболевания на ранних стадиях, исключая при этом физический и эмоциональный дискомфорт пациента. К неинвазивным методам диагностики можно отнести анализ газообразных компонентов, входящих в состав выдыхаемого воздуха.

Выдыхаемый воздух – это многокомпонентная смесь, состоящая из тысячи летучих органических соединений (ЛОС), содержание которых может показывать нормальное или патологическое состояние здоровья человека. Около 20 из них используются в качестве биомаркеров различных заболеваний. В число селективных соединений входит ацетон, который образуется в результате окисления жиров. Его повышенное содержание в выдыхаемом воздухе сигнализирует об избыточном уровне глюкозы в крови, что позволяет использовать ацетон в качестве биомаркера сахарного диабета [1].

Согласно статистике Всемирной организации здравоохранения численность лиц, страдающих сахарным диабетом, неуклонно растет и на сегодняшний день составляет до 422 миллионов пациентов в мире, которым необходим постоянный контроль за уровнем глюкозы в крови, в этой связи ранняя диагностика сахарного диабета является актуальной задачей [2].

Так как ацетон в выдыхаемом воздухе находится на уровне микропримесей, возникает необходимость предварительного концентрирования для увеличения чувствительности и точности определения.

Перспективным направлением в области аналитического приборостроения является разработка микрофлюидных устройств, представляющих собой системы тонких каналов на поверхности различных материалов, таких как стекло,

кремний, различные полимерные материалы [3], а наиболее актуальной тенденцией развития аналитического приборостроения является миниатюризация, что позволяет увеличить доступность и мобильность аналитических приборов и расширить границы их использования за пределами лаборатории [4].

Для определения ЛОС широкое применение нашли МФК, состоящие из микрополостей и микроканалов, заполненных сорбентом. Принцип работы микрофлюидных систем заключается в концентрировании аналита при ламинарном движении потока в узких пересекающихся каналах особой геометрии [5]. МФК позволяют достичь высокой чувствительности определения (до 0.5 ppb), и обеспечивают сравнительно короткое время проведения анализа (до 2 мин) [6]. Изготовление таких систем является актуальной задачей и перспективным научным направлением.

Целью настоящего исследования является разработка планарных МФК для количественного анализа ацетона в сложных смесях с высокой точностью и чувствительностью методом газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Методика изготовления планарных МФК

Изготовление шаблонов для получения МФК. Методика изготовления планарных МФК включает ряд этапов. На первом этапе изготавливаются алюминиевая и полимерная на основе АБС (акрилонитрил бутадиен стирол, далее – полимерная) матрицы, используемые в качестве шаблонов при создании первой части планарных МФК. Алюминиевая матрица изготавливается методом микрофрезерования, полимерная матрица с использованием аддитивных технологий путем 3D-печати, при этом полученные шаблоны имеют одну конфигурацию и

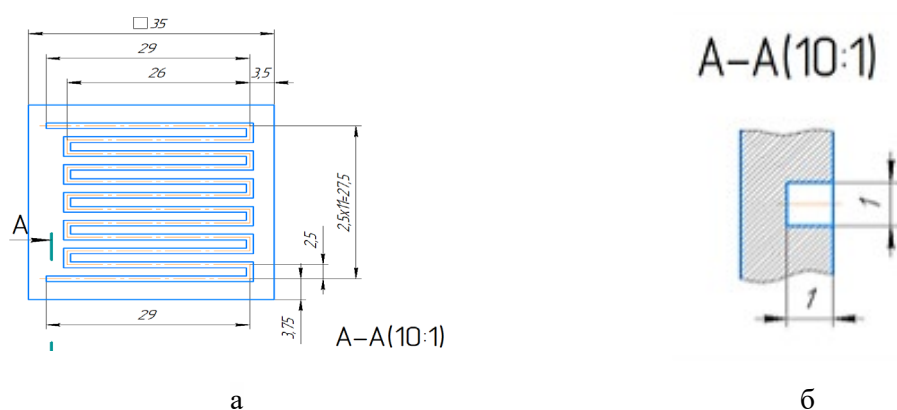


Рис. 1. Чертеж алюминиевой и полимерной матриц, используемых в качестве шаблонов для изготовления МФК

Fig. 1. Drawing of aluminium and polymer matrices used as templates for the manufacture of MFC

одинаковые геометрические характеристики, представленные на рисунке 1. Высокой производительностью отличаются МФК со змеевидной конфигурацией каналов за счет небольшого числа поворотов [7].

Аналогичным образом изготавливаются шаблоны для получения второй части планарных МФК, представляющую собой плоскую пластину без змеевидного канала размером $35 \times 35 \times 2$ мм.

В рамках данной работы были рассмотрены шаблоны для изготовления МФК из двух различных материалов для проведения сравнительной оценки геометрии сформированных каналов и возможной адгезии.

Использование аддитивных технологий позволяет создавать сложные и замкнутые внутренние каналы любой геометрии поперечного сечения при изготовлении желаемого объекта путем наслаивания. Применение 3D-печати позволяет относительно быстрое изготовление сложных конструкций 3D-каналов с любым желаемым поперечным сечением канала. Кроме того, в последнее время наблюдается экспоненциальный рост числа материалов для 3D-печати, начиная от полимеров (прозрачных, непрозрачных, биосовместимых и т.д.) и керамики, заканчивая металлами [8].

Изготовление первой и второй частей планарных МФК на основе Силагерма 8040. Следующим этапом изготовления МФК является заливка шаблонов двухкомпонентной смесью на основе Силагерма 8040.

Силагерм 8040 – высокопрочный, безусадочный силиконовый двухкомпонентный компаунд для изготовления эластичных форм для заливки в них пластиков, смол, воска, гипса, мыла, полиуретана и т.д., а также изготовления изделий технического назначения. Компоненты компаунда абсолютно инертны, рабочая температура может достигать 250°C .

Первая часть МФК экспонируется в течение двух часов при комнатной температуре до полной полимеризации, вторая часть МФК – в течение одного часа, при этом полимеризация протекает частично. После экспонирования полученные образцы извлекаются из шаблона. На рисунке 2 представлена первая часть МФК из двухкомпонентной смеси на основе Силагерма 8040 после полной полимеризации при комнатной температуре:

Достоинством алюминиевого шаблона является меньшая адгезия полученного

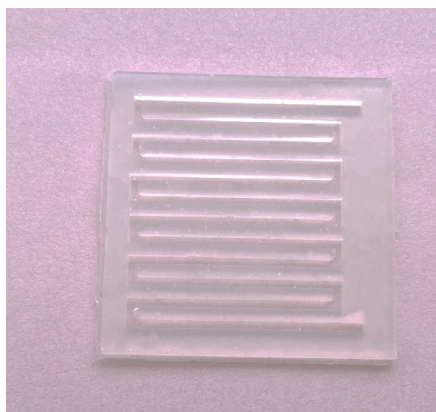


Рис. 2. Первая часть МФК из двухкомпонентной смеси на основе Силагерма 8040 после полной полимеризации при комнатной температуре

Fig. 2. The first part of MFC from a two-component mixture based on Silagerm 8040 after complete polymerization at room temperature

образца и, как следствие, большая вероятность извлечения первой части МФК без разрушения. Достоинством использования полимерного шаблона является способность более точного воспроизведения геометрических параметров МФК.

Заполнение сорбентом. Третьим этапом изготовления планарных МФК является заполнение сорбентом сухим способом. В качестве сорбента выбран Порапак-Q, который перед заполнением в каналы предварительно обрабатывается парами этилового спирта. Подготовленный сорбент укладывается шпателем в соответствующие каналы, избытки сорбента убираются.

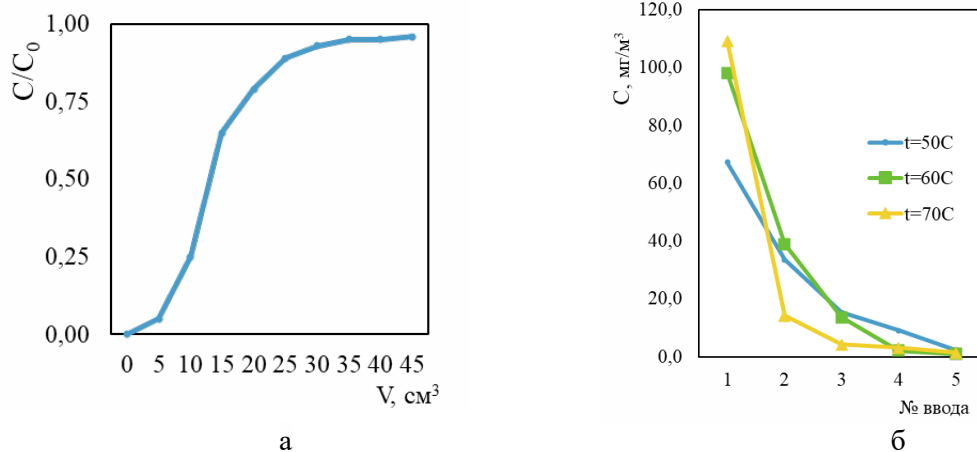
Герметизация. При проведении этапа герметизации первая часть МФК со сформированными каналами, заполненными сорбентом, закрывается второй частью МФК, которая полимеризована частично. Полученные формы герметично скрепляются между собой и помещаются под пресс на один час до полной полимеризации второй части МФК и для создания трубчатой системы с закрытым каналом. Сформированная микрофлюидная колонка также герметизируется газопроницаемыми заглушками во избежание потери сорбента при эксплуатации.

Экспериментальное исследование МФК. Эксперимент проводится на переносном малогабаритном газовом хроматографе ПИА с микротермохимическим

детектором (номер в Государственном реестре средств измерения № 60785-15) и микронасадочной хроматографической колонкой (длина 1 м, сечение 1×1 мм), заполненной сорбентом Carborack В (диаметр частиц 0.10-0.12 мм). В состав газового хроматографа входит планарный микротермодесорбер непрерывного действия [6]. Использование высокоэффективного термоизоляционного материала на основе аэрогеля и силиконовой матрицы позволяет снизить температуру сорбции до 0°C при сохранении небольших габаритов устройства.

Анализ проводится при следующих условиях: температура колонки 70°C , температура дозатора 60°C , расход подвижной фазы (воздух) $5.5 \text{ см}^3/\text{мин}$, объем вводимой пробы 150 мкл.

Приготовление стандартных газовых смесей, содержащих микропримеси ацетона известной массы, проводится согласно ГОСТ 6144-2008 Анализ газов. Приготовление градуировочных смесей. Статический объемный метод [9]. В качестве анализатора используется ацетон со степенью чистоты 99.9%. Стандартные газовые смеси для градуировки прибора получены путем последовательного разбавления исходных стандартных газовых смесей. Коэффициент корреляции градуировочной зависимости составляет $R^2=0.999$.



а – сорбционная кривая при проведении концентрирования с использованием МФК на основе Порапака-Q при $t = 0^{\circ}\text{C}$; б – десорбционная кривая, полученная при использовании МФК на основе Порапака-Q при $t = 50, 60$ и 70°C

Рис. 3. Сорбционная и десорбционные кривые, полученные с использованием планарных МФК на основе Силагерма 8040, заполненных сорбентом Порапак-Q

Fig. 3. Sorption and desorption curves obtained using planar MFC based on Silagerm 8040 filled with Porapak-Q sorben

Для определения коэффициента концентрирования ацетона в воздухе с использованием МФК используется стандартная газовая смесь, содержащая

2.54 мг/м^3 ацетона в воздухе. Поскольку данные о предельно допустимом содержании ацетона несколько разнятся [10] и [11], выбирается наименьшее граничное значение между здоровым и уровнем ацетона в выдыхаемом воздухе, соответствующем началу патологии.

Сорбционное концентрирование в динамическом режиме с использованием МФК проводится путем пропускания полученной модельной газовой смеси «ацетон в воздухе» с концентрацией 2.54 мг/м^3 при $t=0^{\circ}\text{C}$ до появления проскока, то есть до выравнивания концентрации на входе в систему и выходе. Поток, выходящий из МФК, анализируется газохроматографическим методом.

Проведение десорбции с использованием МФК на основе Порапака-Q осуществляется при температурах $50, 60$ и 70°C в динамическом режиме путем пропускания очищенного воздуха со скоростью $0.5 \text{ см}^3/\text{сек}$ (время проведения де-

сорбции составляет одну секунду). Выходящий поток анализируется газохроматографическим методом.

Обсуждение результатов

Результаты проведения сорбции и десорбции. При реализации сорбции и десорбции получены следующие зависимости, представленные на рис. 3 (а, б).

В результате проведения десорбции при различных температурах установлено, что большая часть сорбированного ацетона десорбируется при первом вводе. При $t=50^{\circ}\text{C}$ десорбируется 52.7% ацетона, при $t=60^{\circ}\text{C}$ – 63.8% , при $t=70^{\circ}\text{C}$ – 82.6% . В связи с этим для дальнейших исследований была выбрана температура 70°C .

С использованием планарных МФК на основе Силагерма 8040, заполненных сорбентом Порапак-Q, при выбранных условиях достигнуто максимальное значение коэффициента концентрирования, равное 43.

Относительное среднее квадратичное отклонение среднего арифметического

Таблица 1. Концентрация ацетона при пробоотборе

Table 1. Concentration of acetone during sampling

Условное время хранения образца	Первый способ пробоотбора		Второй способ пробоотбора	
	Измеренная концентрация ацетона $C \pm \Delta$, мг/м ³	Правильность, %	Измеренная концентрация ацетона $C \pm \Delta$, мг/м ³	Правильность, %
0 часов	2.49±0.07	2	2.51 ± 0.07	2
2 часа	2.23±0.07	12	2.39 ± 0.07	6
4 часа	1.86±0.07	30	2.32 ± 0.07	9
8 часов	1.67±0.08	47	2.30 ± 0.07	10
12 часов	1.45±0.08	65	2.28 ± 0.07	11

результата (СКО) SR (%) рассчитывалось согласно ГОСТу [12].

Использование изготовленных планарных МФК для пробоотбора. Изготовленные планарные МФК могут быть использованы для отбора выдыхаемого воздуха, хранения в течение длительного времени, транспортировки и проведения анализа во внелабораторных условиях. Для установления целесообразности применения изготовленных МФК в качестве систем для пробоотбора была проведена сравнительная оценка двух способов пробоотбора.

Первый способ заключается в отборе модельной газовой смеси «ацетон в воздухе» с концентрацией 2.54 мг/м³ в тердларовый пакет.

Второй способ заключается в пропуске модельной газовой смеси «ацетон в воздухе» с концентрацией 2.54 мг/м³ объемом 45 см³ через МФК при температуре 0°С с последующей десорбцией при температуре 70°С.

В обоих случаях хроматографический анализ проводился через определённые промежутки времени (таблица 1).

При использовании первого способа пробоотбора наблюдается ухудшение характеристик правильности газовой смеси (более 30-65%), что связано с сорбцией аналита на стенках пробоотборника, что в свою очередь усугубляется наличием паров воды в выдыхаемом воздухе, которые конденсируются в тердларовом пакете на стенках при хранении более 2 часов.

При использовании второго способа пробоотбора с использованием МФК характеристика правильности составляет 6-10% для периода хранения до 8 часов.

Заключение

Предложена конфигурация МФК, которые представляют собой пластины на основе Силагерма 8040 с микроканалами, заполненными сорбентом Порапак-Q. В качестве аналита выбран ацетон как ключевой биомаркер сахарного диабета. Подобраны условия концентрирования с использованием МФК. Оценена возможность использования МФК для пробоотбора и пробоподготовки с учетом периода хранения пробы.

Установлены оптимальные условия концентрирования ($t_{\text{сорб}}=0^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{дес}}=70^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{сорб}}=45 \text{ см}^3$, $t_{\text{дес}}=1 \text{ сек}$) с использованием МФК, заполненных сорбентом Порапак-Q, при которых достигнуто максимальное значение коэффициента концентрирования, которое равно 43.

При сравнительном анализе стандартного способа пробоотбора (с использованием тердларового пакета) и предложенного с использованием МФК установлено, что при использовании тердларовых пакетов для отбора проб выдыхаемого воздуха имеет место значительное снижение характеристики правильности (более 30-65%) в течение 12 часов, что не применимо для диагностических целей. Этот факт обусловлен сорбцией аналита на стенках пакета и для устранения неже-



лательных эффектов необходимо использовать дополнительный этап осушения отбираемой пробы. При использовании для отбора проб МФК такой тенденции не наблюдается, характеристика правильности не снижается более, чем на 6-10% в течение 8 часов и не требуется дополнительных стадий осушения отбираемой пробы выдыхаемого воздуха.

Список литературы

1. Копылов Ф.Ю., Сыркин А.Л., Чохамидзе П.Ш. Перспективы диагностики различных заболеваний по составу выдыхаемого воздуха // *Клиническая медицина*. 2013. № 10. С. 16-21.

2 Глобальный доклад по диабету // www.who.org: Всемирная организация здравоохранения. – 2016. – URL: <http://www.who.org/diabetes/global-report/ru/> (дата обращения 10.01.2023).

3 Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И., Рощупкина И.Ю. Пилларные МЭМС колонки для газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18, № 2. С. 243-247.

4 Платонов Вал.И. Микрофлюидные колонки для газовой хроматографии : дис...канд. хим. Наук. Воронеж, 2020. 102 с.

5 Li S. A fast-response microfluidic gas concentrating device for environmental sensing // *Sensors and Actuators A*. 2007. Vol. 136. P. 69-79.

6 Горюнов М.Г. Определение летучих соединений в газовых средах с использованием газохроматографических микрофлюидных систем: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. Воронеж, 2019. 107 с.

7 Ghosh A. Microchip gas chromatography columns, interfacing and performance // *Talanta*. 2018. Vol. 188. P. 463-492.

8 Gupta V., Talebi M., Deverell J., Sandron S., Nesterenko P.N. 3D printed titanium micro-bore columns containing polymer monoliths for reversed-phase liquid

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.

chromatography // *Analytica Chimica Acta*. 2016. Vol. 910. P. 84-94.

9 ГОСТ 6144 – 2008. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Статический объёмный метод. М.: Стандартинформ, 2009. 23 с.

10 Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М., Блинова Л.В. Внелабораторный экспрессный газохроматографический способ анализа выдыхаемого человеком воздуха с автоматизированной градуировкой // *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22, № 2. С. 177-185.

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

12 ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения (с Поправкой). М.: Стандартинформ. 2019.

References

1. Kopylov F.YU., Syrkin A.L., Chokhamidze P.SH. Perspektivy diagnostiki razlichnyh zabolevanij po sostavu vydyhaemogo vozduha. *Klinicheskaya medicina*. 2013; 10: 16-21.

2 Global'nyj doklad po diabetu // www.who.org: Vsemirnaya organizaciya zdavoohraneniya. – 2016. – URL: <http://www.who.org/diabetes/global-report/ru/> (data obrashcheniya 10.01.2023).

3 Platonov I.A., Platonov V.I., Platonov V.I., Roshchupkina, I.Y. Pillar MEMS columns for gas chromatography. *Sorbtsionnye*



I Khromatograficheskie Protsessy, 2018; 18(2): 243-247.

<https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2018.18/506>

4 Platonov Val.I. Mikroflyuidnye kolonki dlya gazovoj hromatografii : dis....kand. him. Nauk. Voronezh, 2020. 102 s.

5 Li S. A fast-response microfluidic gas concentrating device for environmental sensing. *Sensors and Actuators A*. 2007; 136: 69-79.

6 Goryunov M.G. Opredelenie letuchih soedinenij v gazovyh sredah s ispol'zovaniem gazohromatograficheskikh mikroflyuidnyh sistem: dissertaciya na soiska-nie uchenoj stepeni kand. him. Nauk. Voronezh, 2019. 107 p.

7 Ghosh A. Microchip gas chromatography columns, interfacing and performance // *Talanta*. 2018. Vol. 188. P. 463-492.

8 Gupta V., Talebi M., Deverell J., Sandron S., Nesterenko P.N. 3D printed titanium micro-bore columns containing polymer monoliths for reversed-phase liquid

chromatography. *Analytica Chimica Acta*. 2016; 910: 84-94.

9 GOST 6144 – 2008. Analiz gazov. Prigotovlenie graduirovochnyh gazovyh sme-sej. Statcheskij ob"yomnyj metod. M.: Standartinform, 2009. 23 s.

10 Malysheva A.O., Baldin M.N., Gruznov V.M., Blinova L.V. Vnelaboratornyj ekspressnyj gazohromatograficheskij sposob analiza vydyhaemogo chelovekom voz-duha s avtomatizirovannoj graduirovkoj. *Analitika i kontrol'*. 2018; 22(20): 177-185.

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

12 GOST R 8.736-2011 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenij (GSI). Izmereniya pryamye mnogokratnye. Metody obrabotki rezul'tatov izmere-nij. Osnovnye polozheniya (s Popravkoj). M.: Standartinform. 2019.

Информация об авторах / Information about the authors

А.Э. Маргарян – аспирант кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.А. Платонов – заведующий кафедрой химии, профессор, д.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.Н. Колесниченко – доцент кафедры химии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

Е.А. Новикова – доцент кафедры химии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

А.С. Карсункина – аспирант кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

A.E. Margaryan – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, e-mail: asyaigithanyan@mail.ru

I.A. Platonov – Head of the Department of Chemistry, Professor, Doctor of Technical Sciences, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russia, e-mail: pia@ssau.ru

I.N. Kolesnichenko – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University Samara National Research University, Samara, Russia, e-mail: irniks@mail.ru

E.A. Novikova – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University Samara National Research University, Samara, Russia, e-mail: novikova.ea@ssau.ru

A.S. Karsunkina – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russia, e-mail: karsunkina.alesya@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15.06.2023; одобрена после рецензирования 27.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 15.06.2023; approved after reviewing 27.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.15:547.963.32

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11692

Об особенностях строения активного центра и четвертичной структуры инулиназы

Владимир Федорович Селеменев¹✉, Ирина Викторовна Шкутина²,
Наталья Владимировна Мироненко¹, Наталья Анатольевна Беланова¹,
Лилия Александровна Синяева¹, Анастасия Алексеевна Беланова³,
Людмила Николаевна Коломиец⁴

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, common@chem.vsu.ru✉

²Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

³Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

Аннотация. В настоящее время многие исследователи стали обращать внимание на то, что не только традиционные сорбенты и ионообменники, но и ряд природных компонентов, содержащихся в растительных и животных организмах, обладают способностью поглощать другие органические молекулы и ионы, вступать в реакции комплексообразования с ионами металлов, проявлять каталитические свойства. К таким природным веществам, обладающим сорбционными и ионообменными свойствами, можно отнести аминополисахариды (хитин, хитозан), нуклеиновые и рибонуклеиновые кислоты, сапонины, ферменты. Приведенный перечень веществ можно отнести к высокомолекулярным соединениям, обладающим сорбционными, лигандными и каталитическими свойствами. В настоящей работе приводятся результаты исследования функциональных групп активного центра инулиназы и особенностей ее четвертичной структуры. Установлено, что фермент имеет четвертичную структуру, представленную двумя субъединицами с M_r 76900 Да и 10140 Да, обладающими каталитической активностью. В образовании фермент-субстратного комплекса принимают участие имидазольный радикал гистидина, SH-группы и карбоксильные группы. Целью данной работы явилось изучение функциональных групп активного центра и некоторых особенностей четвертичной структуры инулиназы.

В настоящей работе использован препарат инулиназы, выделенной из *Aspergillus awamori* Ц2250, очищенный методом ионообменной хроматографии на колонках с диэтиламиноэтилцеллюлозой (ДЭАЭ): $[-O-(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2]$. Гомогенность препарата была подтверждена методом гель-электрофореза. Каталитическая активность инулиназы определялась на субстрате инулине (Spofa, Чехия) спектрофотометрически с помощью резорцина при $\lambda=540$ нм, а молекулярная масса – методом гель-хроматографии на Сефадексе G-200. Наличие электрофильных групп COO- устанавливали по методу Диксона, а также методом ИК-спектроскопии на приборе Vertex-70 в интервале частот 4000-400 cm^{-1} .

В состав активного центра фермента входят γ и δ -карбоксильные группы остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот соответственно. Ион водорода H^+ отщепляется от карбоксильной группы глутаминового остатка фермента и связывается с кислородом, соединяющим кольца А и Б субстрата. В результате связь кислорода с кольцом разрывается, а углерод, находящийся в положении I кольца А, образует карбониевый ион, который стабилизируется COO-группой аспарагинокислого остатка фермента. С карбониевым ионом взаимодействует OH-ион, доставляемый молекулой воды, а H^+ -ион воды фиксируется на место H^+ -иона, потерянного глутаминокислым остатком в инулиназе. После этого молекулы инулина покидают фермент, освобождая его для последующей реакции с субстратом. Однако данный механизм не является единственным. В образовании фермент-субстратного комплекса также



принимает участие имидазол гистидина. При взаимодействии с инулином имидазольная группа связывается водородной связью с кислородом, соединяющим кольца А и Б субстрата. Происходит также ориентация COO^- иона фермента относительно образующегося карбониевого иона в кольце А. В последующем ионы H^+ и OH^- из молекул воды фиксируются в инулиназе на место H^+ , потерянного Glu, а OH^- на карбониевом ионе инулина.

Ключевые слова: инулиназа, фермент, структура, ИК-спектроскопия.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Для цитирования: Селеменев В.Ф., Шкутина И.В., Мироненко Н.В., Беланова Н.А., Синяева Л.А., Беланова А.А., Коломиец Л.Н. Об особенностях строения активного центра и четвертичной структуры инулиназы // *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2023. T. 23, № 5. С. 741-752.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11692>

Original article

Structural features of the active centre and quaternary structure of inulinase

Vladimir F. Selemenev¹✉, Irina V. Shkutina²,
Natalia V. Mironenko¹, Natalia A. Belanova¹, Liliya A. Sinyeva¹,
Anastasiya A. Belanova³, Lyudmila N. Kolomiets⁴

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, common@chem.vsu.ru✉

²St. Petersburg State Pediatric Medical University, St. Petersburg

³Voronezh State Medical University named after N.N. Burdenko, Voronezh, Russia

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. Now many researchers started to pay attention to the fact that not only traditional sorbents and ion exchangers, but also a number of natural components contained in plant and animal organisms have the ability to absorb other organic molecules and ions, enter into complex formation reactions with metal ions, and exhibit catalytic properties. Such natural substances with sorption and ion-exchange properties include aminopolysaccharides (chitin, chitosan), nucleic and ribonucleic acids, saponins, and enzymes. The provided list of substances can be classified as high-molecular compounds with sorption, ligand and catalytic properties. This study presents the results of the investigation of the functional groups of the active centre of inulinase and the features of its quaternary structure. It was established that the enzyme has a quaternary structure, represented by two subunits with Mr 76900 Da and 10140 Da, which have catalytic activity. The imidazole radical of histidine, SH groups and carboxyl groups take part in the formation of the enzyme-substrate complex. The purpose of this study was investigation of the functional groups of the active centre and some features of the quaternary structure of inulinase.

In this study, we used a preparation of inulinase isolated from *Aspergillus awamori* Ts2250, purified by ion exchange chromatography on columns with diethylaminoethylcellulose (DEAE): $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. The homogeneity of the drug was confirmed by gel electrophoresis [24-25]. The catalytic activity of inulinase was determined on the substrate inulin (Spofa, Czech Republic) spectrophotometrically using resorcinol at $\lambda = 540$ nm, and the molecular weight was determined by gel chromatography on Sephadex G-200. The presence of electrophilic groups COO^- was determined using the Dixon method [28], and also by IR spectroscopy on a Vertex-70 device (Bruker, Germany) in the frequency range $4000-400$ cm^{-1} .

The active centre of the enzyme includes γ and δ -carboxyl groups of aspartic and glutamic acid residues, respectively. Hydrogen ion H^+ splits off from the carboxyl group of the glutamine residue of the enzyme and binds to oxygen connecting rings A and B of the substrate. As a result, the oxygen bond with the ring is broken, and the carbon located in position I of ring A forms a carbonium ion, which is stabilized by COO^- group of the aspartic acid residue of the enzyme. An OH^- ion delivered by a water molecule interacts with carbonium ion, and H^+ ion of water is fixed in the place of H^+ ion lost by the glutamic acid residue in inulinase. After this, inulin molecules leave the enzyme, freeing it for subsequent reaction with the substrate. However, this mechanism is not the only one. Histidine imidazole also takes part in the formation of the enzyme-substrate complex. When interacting with inulin, the imidazole group is hydrogen bonded to the oxygen connecting rings A and

B of the substrate. There is also an orientation of the COO⁻ ion of the enzyme ion relative to the resulting carbonium ion in ring A. Subsequently, H⁺ and OH⁻ ions from water molecules are fixed in inulinase in place of H⁺, lost Glu, and OH⁻ is fixed on the carbonium ion of inulin.

Keywords: inulinase, enzyme, structure, IR spectroscopy.

Acknowledgments: the study was supported by the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2023-2025, project FZGU-2023-0009.

For citation: Selemenov V.F., Shkutina I.V., Mironenko N.V., Belanova N.A., Sinyaeva L.A., Belanova A.A., Kolomiets L.N. Structural features of the active centre and quaternary structure of inulinase. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 741-752. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11692>

Введение

В настоящее время многие исследователи стали обращать внимание на то, что не только традиционные сорбенты и ионообменники, но и ряд природных компонентов, содержащихся в растительных и животных организмах, обладают способностью поглощать другие органические молекулы и ионы, вступать в реакции комплексообразования с ионами металлов, проявлять каталитические свойства. К таким природным веществам, обладающим сорбционными и ионообмен-

ролаза, КФ 3.2.1.7), которая способна отщеплять фруктозные остатки с нередуцирующего конца молекулы инулина.

Фермент инулиназа найден в растениях и микроорганизмах (бактериях, грибах, дрожжах) [7-8]. Из грибов *Penicillium* выделено три вида инулиназы, имеющих молекулярные массы 86000, 69000 и 66000 Да. По данным [9-14] активаторами фермента являются ионы Co²⁺ и Mn²⁺, ингибиторами – ионы Hg²⁺, Fe³⁺.

Инулиназа гидролизует инулин (рис.1) – полисахарид растений, состоящий из остатков D-фруктозы (около 95%) и

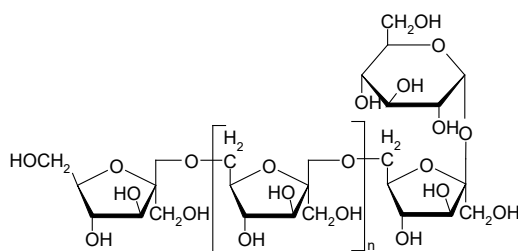


Рис. 1. Структурная формула инулина

Fig. 1. Structural formula of inulin

ными свойствами, можно отнести аминокполисахариды (хитин, хитозан), нуклеиновые и рибонуклеиновые кислоты, сапонины, ферменты. Приведенный перечень веществ можно отнести к высокомолекулярным соединениям, обладающим сорбционными, лигандными и каталитическими свойствами [1-3]. В частности, ферменты обладают как сорбционными свойствами, так и уникальной способностью вступать во взаимодействие с ионами металлов и проявлять высокую каталитическую активность [4-6]. Одним из таких ферментов является инулиназа (инулаза, 2,1-β-D-фруктан-фруктаногид-

D-глюкозы (около 5%) и представляющий собой неразветвленную цепь из 32-45 фруктанфуранозных фрагментов, соединенных β-2,1-гликозидными связями [15-17], к редуцирующему концу которой присоединена D-глюкопираноза через полуацетальный гидроксил.

Препарат инулиназы, полученный из штамма *Chrysosporium pahhor* АНИ 97000 [8], характеризуется молекулярной массой 58000 Да, изоэлектрической точкой pI=3.8, оптимальной активностью в диапазоне pH=6.8-7.0 при температуре 50°C.

В работах [8, 15] было сделано предположение о механизме ферментативного

Таблица 1. Аминокислотный состав инулиназы

Table 1. Amino acid composition of inulinase

Аминокислоты	Содержание аминокислот в белке, %
Глутаминовая кислота	15.53
Аспарагиновая кислота	11.49
Серин	8.02
Лейцин	6.97
Аргинин	6.49
Треонин	6.31
Глицин	6.29
Лизин	5.61
Аланин	5.59
Пролин	4.92
Тирозин	4.91
Фенилаланин	4.81
Валин	4.24
Изолейцин	3.77
Гистидин	3.38
Цистин	1.07
Метионин	0.60

действия инулиназы. Однако, в ряде публикаций [18-23] данные о структуре и строении активного центра фермента представлены весьма ограниченно. Поэтому целью данного сообщения явилось изучение функциональных групп активного центра и некоторых особенностей четвертичной структуры инулиназы.

Экспериментальная часть

В настоящей работе использован препарат инулиназы, выделенной из *Aspergillus awamori* Ц2250, очищенный методом ионообменной хроматографии на колонках с диэтиламиноэтилцеллюлозой (ДЭАЭ) – $[-O-(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2]$.

Гомогенность препарата была подтверждена методом гель-электрофореза [24-25]. Каталитическая активность инулиназы определялась на субстрате инулине (Srofa, Чехия) спектрофотометрически с помощью резорцина при $\lambda=540$ нм, а молекулярная масса – методом гель-хроматографии на Сефадексе G-200 [26]. Аминокислотный состав фермента определяли путем гидролитического расщепления с последующим анализом на аминокислотном анализаторе ААА-339. Учитывая тот факт, что в состав активного

центра многих ферментов в качестве нуклеофильных групп входят -SH-группы цистеина и имидазольные группы гистидина [24-25, 27-28], в инулиназе проводили определение сульфгидрильных групп по модифицированной методике Бауэра и дисульфидных связей по [8, 15-17, 24-29], определение имидазольных групп осуществляли фотоокислением в 0.1 М ацетатном буфере (рН=4.7 в присутствии 50 мкМ метиленового синего) лампой дневного света на расстоянии 15 см. Наличие электрофильных групп СОО- устанавливали по методу Диксона [28], а также методом ИК-спектроскопии на приборе Vertex-70 (Bruker, Германия) в интервале частот 4000-400 cm^{-1} [30].

Обсуждение результатов

Данные по исследованию аминокислотного состава фермента (табл. 1) показывают, что инулиназа содержит преимущественно полярные аминокислотные остатки (аспарагиновые и глутаминовые), а также имеет в своем составе имидазольные (гистидиновые) и S-S-группы (цистиновые).

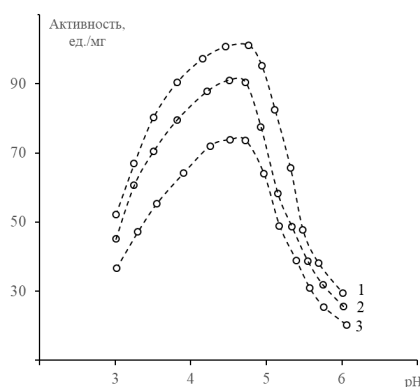


Рис. 2. Влияние рН субстрата на каталитическую активность инулиназы при различных концентрациях инулина: 1 – $5 \cdot 10^{-7}$ М; 2 – $4 \cdot 10^{-7}$ М; 3 – $3 \cdot 10^{-7}$ М.

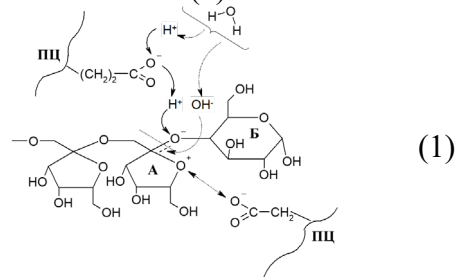
Fig. 2. The influence of substrate pH on the catalytic activity of inulinase at different inulin concentrations: 1 – $5 \cdot 10^{-7}$ M; 2 – $4 \cdot 10^{-7}$ M; 3 – $3 \cdot 10^{-7}$ M.

Следует заметить, что оптимальными условиями для функционирования фермента являются температура 50°C и концентрация инулина $5 \cdot 10^{-4}$ М. Однако, исследуемый фермент сохранял 22% активности даже при 70°C , что свидетельствует о его термостабильности [7, 27-28]. Анализируя зависимость скорости реакции катализа от рН среды, можно отметить, что наблюдается присущая многим ферментам [17, 24, 28] (рис. 2) колоколообразная кривая с максимумом при рН=4.7, сохраняющая форму при работе с различными концентрациями субстрата.

Заслуживает внимания тот факт, что в кислой области кривая имеет более пологий подъем, чем в щелочной. Подобное явление может свидетельствовать о том, что присутствие H^+ -ионов влияет на: а) протолиз функциональных групп активного центра; б) структуру каталитического центра инулиназы. Поэтому первоначально было исследовано влияние концентрации фермента на его активность при различных рН и определены значения основных кинетических параметров – K_m и V_{max} (табл. 2).

Графическая обработка экспериментальных данных в координатах $\lg V_{max}$, $\lg K_m$ и $\lg(V_{max}/K_m)$ от значений рН (рис. 3) позволила определить константы протолиза функциональных групп активного центра инулиназы (pK_{E1} и pK_{E2}).

Можно полагать, что в состав активного центра фермента входят γ и δ -карбокисильные группы остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот соответственно. В этом случае предполагаемый механизм действия инулиназы можно представить схемой (1):



Предполагается, что ион водорода H^+ отщепляется от карбокисильной группы глутаминового остатка (Glu) I фермента и связывается с кислородом, соединяющим кольца А и Б субстрата (ПЦ-пептидные цепи инулиназы). В результате связь кислорода с кольцом разрывается, а углерод, находящийся в положении I кольца А, образует карбониевый ион, который стабилизируется COO^- -группой аспарагинокислого остатка (Asp) II. С карбониевым ионом взаимодействует OH^- -ион, доставляемый молекулой воды, а H^+ -ион воды фиксируется на место H^+ -иона, потерянного глутаминокислым остатком в инулиназе. После этого молекулы инулина покидают фермент, освобождая его для последующей реакции с субстратом. Однако, данные табл. 3 свидетельствуют,

Таблица 2. Величины константы Михаэлиса (K_m) и максимальной скорости (V_{max}) для реакции гидролиза инулина

Table 2. The values of the Michaelis constant (K_m) and maximum rate (V_{max}) for the hydrolysis reaction of inulin

pH	$K_m \cdot 10^{-7}, M$	$V_{max}, \mu M / (mg \cdot min)$
3.0	2.96 ± 0.09	65.80 ± 1.06
3.5	2.19 ± 0.1	120.18 ± 0.07
4.0	2.19 ± 0.01	135.14 ± 1.0
4.5	2.01 ± 0.1	135.45 ± 1.36
4.7	1.86 ± 0.06	136.90 ± 0.5
5.0	3.00 ± 0.06	135.30 ± 1.1
5.5	2.79 ± 0.2	100.69 ± 1.5
6.0	3.47 ± 0.2	42.30 ± 4.08

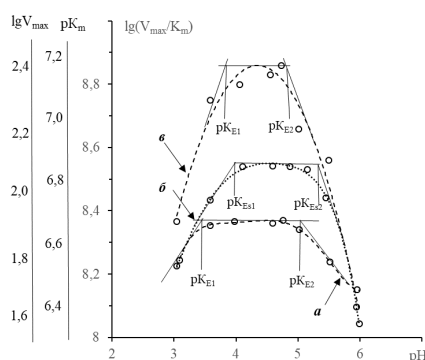


Рис. 2. Изучение pH-зависимостей ферментативной реакции гидролиза инулина:
 а – изменение lgV_{max} от pH; б – изменение pK_m от pH; в – изменение lgV_{max}/K_m от pH.

Fig. 3. Study of pH dependencies of the enzymatic reaction of inulin hydrolysis:
 a – change of lgV_{max} from pH; b – change of rK_m from pH; c – change of lgV_{max}/TO_m from pH.

что механизм (2) не является единственным.

Результаты по фотоокислению гистиридиновых радикалов инулиназы в присутствии метиленового синего позволяют утверждать, что в образовании фермент-субстратного комплекса принимает участие имидазол гистидина [27-28]. Возможный вариант такого взаимодействия можно представить схемой (2).

Карбоксильная группа Glu и имидазольная группа His ассоциированы в инулиназе водородной связью (I). Наличие таких ассоциатов подтверждается полосой при 2597 см^{-1} , характерной для водородных связей между $\equiv N \cdots H-O-C=O$ в системе имидазол-карбоксильная группа [30-31]. При взаимодействии с инулином (II) имидазольная группа связывается во-

дородной связью с кислородом, соединяющим кольца А и Б субстрата. Происходит также ориентация COO^- иона фермента относительно образующегося карбониевого иона в кольце А. В последующем ионы H^+ и OH^- из молекул воды фиксируются в инулиназе на место H^+ , потерянного Glu, а OH^- на карбониевом ионе инулина. Фермент снова принимает строение I.

Подобно гистиридиновому радикалу (схема 3) могут взаимодействовать с инулином и сульфгидрильные SH-группы фермента. Об этом свидетельствуют результаты табл. 3. При блокировании *n*-хлормеркурибензоатом SH-групп наблюдается инактивация фермента. В молекуле инулиназы содержится семь поверхностных и три глубинных группы SH-, обна-

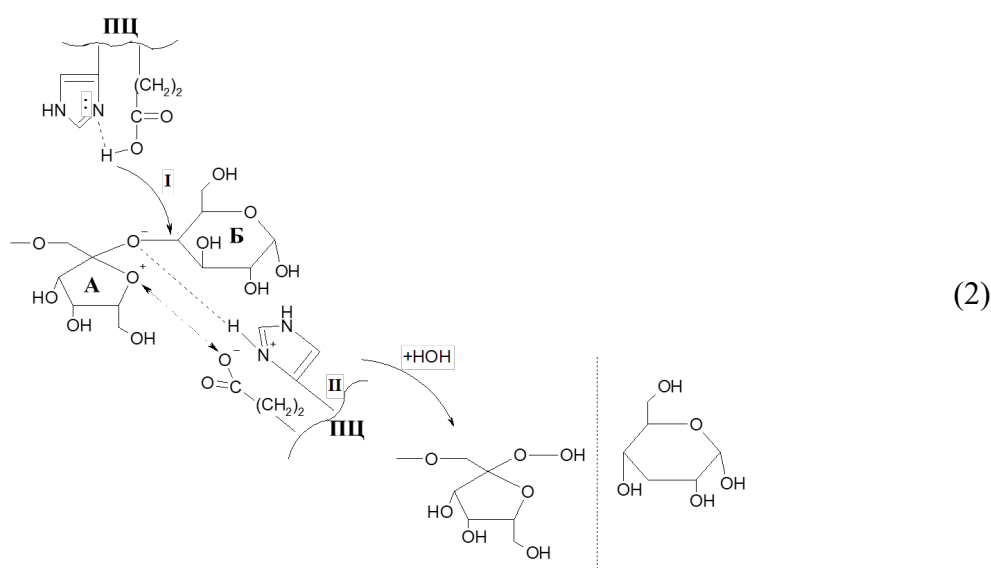


Таблица 3. Влияние фотоокисления в присутствии метиленового синего (МС) и блокирования SH-групп *n*-хлормеркурибензоатом (*n*-ХМБ) на каталитическую активность инулиназы

Table 3. Effect of photooxidation in the presence of methylene blue (MB) and blocking of SH groups *n*-chloromercuribenzoate (*n*-CMB) on the catalytic activity of inulinase

Концентрация инулина, $C \cdot 10^{-7} M$	Активность, ед/мг		
	Без МС	В присутствии МС	В присутствии <i>n</i> -ХМБ
1	48.50±1.2	0.04±0.001	0.02±0.001
2	72.68±0.6	0.04±0.004	0.08±0.001
3	87.50±0.9	0.04±0.005	0.1±0.003
4	97.20±0.5	0.04±0.005	0.1±0.002
5	102.00±0.7	0.06±0.001	0.1±0.003

руженные после обработки денатурирующими агентами (8М мочевины+10%-й раствор додецилсульфата натрия). На основании данных таблицы 3 можно полагать, что (как и в случае других тиолсодержащих ферментов) [26, 29] в гидролизе инулина участвуют совместно –SH, имидазольные нуклеофильные группы, а также карбоксильные группы остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот.

Следует заметить, что конформационные изменения в ферменте приводят к вариациям его активности [26-28] и в ряде случаев помогают сделать выводы о структуре активного центра.

При инкубации инулиназы с додецилсульфатом натрия (рис. 4) при концентрациях $3.5 \cdot 10^{-4}$ - $3.5 \cdot 10^{-3}$ М имеет место ее полная денатурация. Воздействие $3.5 \cdot 10^{-6}$ М раствора додецилсульфата натрия приводит к увеличению полосы поглощения

при $\lambda=280$ нм по сравнению с контрольным раствором инулиназы. Можно полагать, что это вызвано разрывом или ослаблением водородных связей в пептидном остове фермента, и «спрятанные» радикалы ароматических аминокислот оказываются на внешней части молекулы инулиназы [26-28]. При использовании раствора додецилсульфата натрия с концентрацией $3.5 \cdot 10^{-5}$ М происходит расщепление полосы при 280 нм на 270 и 287 нм, что может быть обусловлено димерной конформацией инулиназы, а также влиянием различных хромофоров. Предположение о наличии двух субъединиц в молекуле фермента подтверждается данными, полученными гель-хроматографией (рис. 5) и ИК-спектроскопией (рис. 6).

Химизм процессов с участием ферментов в большинстве случаев связан с присоединением или выделением молекул

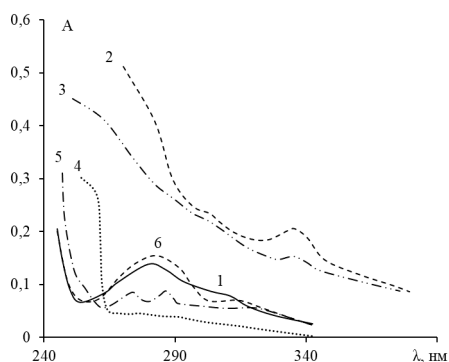


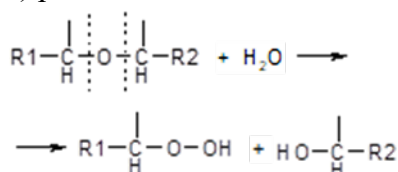
Рис. 4. УФ- спектры поглощения инулиназы при воздействии додецилсульфата натрия:

1, 2 – нативная инулиназа и $3.5 \cdot 10^{-4}$ М раствор додецилсульфата натрия; 3, 4, 5, 6 – фермент после воздействия $3.5 \cdot 10^{-3}$, $3.5 \cdot 10^{-4}$, $3.5 \cdot 10^{-5}$, $3.5 \cdot 10^{-6}$ М раствора додецилсульфата натрия соответственно.

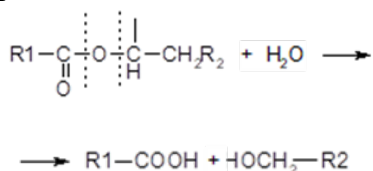
Fig. 4. UV absorption spectra of inulinase when exposed to sodium dodecyl sulphate: 1, 2 – native inulinase and $3.5 \cdot 10^{-4}$ M sodium dodecyl sulphate solution; 3, 4, 5, 6 – enzyme after exposure to $3.5 \cdot 10^{-3}$, $3.5 \cdot 10^{-4}$, $3.5 \cdot 10^{-5}$, $3.5 \cdot 10^{-6}$ M sodium dodecyl sulphate solution, respectively.

воды и преобразованием оксосоединений. Ферменты, относящиеся к группе гидролаз, относятся к кислотно-основным катализаторам, которые ускоряют следующие процессы [25, 30]:

а) расщепление гликозидной связи:



б) гидролиз сложноэфирных связей карбоновых кислот:



в) гидролиз пептидной связи:

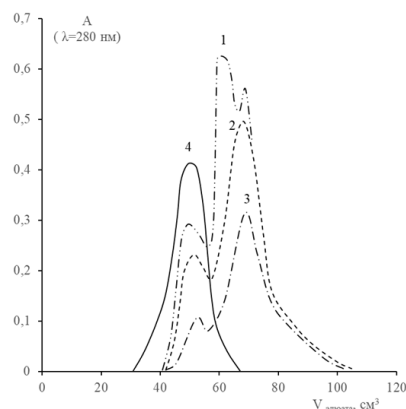
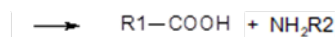


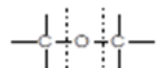
Рис. 5. Выходные кривые десорбции инулиназы из Сефадекса G-200 после воздействия на фермент различных концентраций додецилсульфата натрия:

1 – фермент после воздействия $3.5 \cdot 10^{-3}$ М, 2 – $3.5 \cdot 10^{-4}$ М; 3 – $3.5 \cdot 10^{-5}$ М; 4 – $3.5 \cdot 10^{-6}$ М соответственно.

Fig. 5. Desorption curves of inulinase from Sephadex G-200 after exposure of the enzyme to various concentrations of sodium dodecyl sulphate: 1 – enzyme after exposure to $3.5 \cdot 10^{-3}$ M, 2 – $3.5 \cdot 10^{-4}$ M; 3 – $3.5 \cdot 10^{-5}$ M; 4 – $3.5 \cdot 10^{-6}$ M accordingly.



Следовательно, возможно расщепле-

ние связи , которая соединяет пиранозное и фуранозное кольца активного центра фермента (схема 1). Характерной чертой рассматриваемого процесса является участие в нём не только ионов H^+ , но и ионов гидроксила OH^- . Присутствие последних в системе можно объяснить исключительно наличием молекул воды, диссоциирующих с образованием H^+ и OH^- -ионов [31]. Предложенная в работе схема 1 экспериментально подтверждается анализом ИК-спектров фермента (рис. 6).

Максимум в области 3468 см^{-1} , соответствующий колебаниям $\nu \text{ H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ с

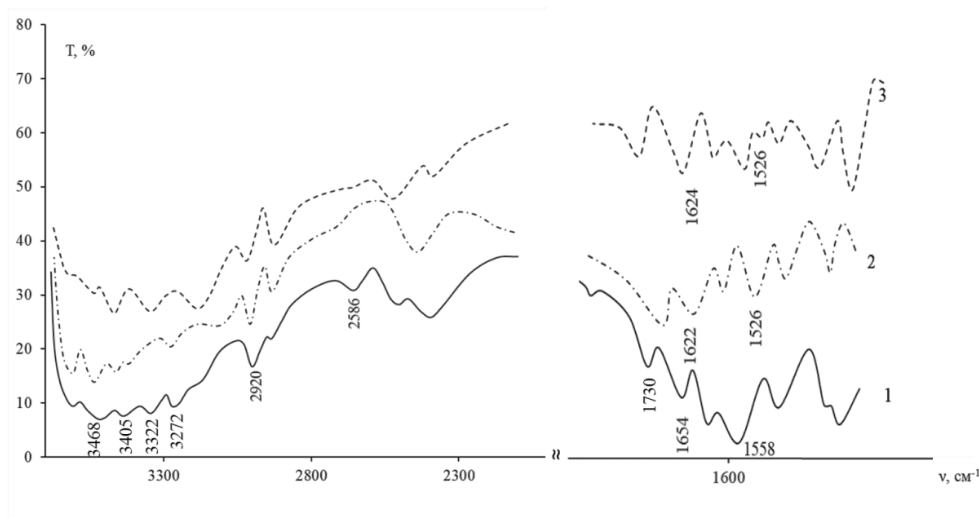


Рис. 6. ИК-спектры нативной инулиназы (1), субъединицы 1 (2) и субъединицы 2 (3).
 Fig. 6. IR spectra of native inulinase (1), subunit 1 (2) and subunit 2 (3).

2- и 3-мя водородными связями, смещается в длинноволновую область на 8 см^{-1} (по сравнению с литературными данными – 3460 см^{-1}) [30-32]. Полоса в ИК-спектре при 3405 см^{-1} , в отличие от литературных данных на – 3400 см^{-1} , характеризует валентные колебания $\nu \text{ H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ с 4-мя водородными связями [32-33]. Полоса поглощения 1657 см^{-1} (деформационные колебания $\sigma \text{ H}_2\text{O}$), смещается к 1654 см^{-1} [32-33]. Наблюдаемые смещения волновых чисел свидетельствуют об ослаблении водородных связей между молекулами воды.

Наряду с этим, усиливаются водородные связи между молекулами H_2O и COO^- : $\nu \text{ COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ (3272 см^{-1}), что соответствует смещению в коротковолновую область на 10 см^{-1} по сравнению с литературными источниками – 3282 см^{-1} [32-34]. Аналогичный эффект проявляется и для связи $\nu \text{ } \begin{matrix} \text{---C} \\ \text{---C} \end{matrix} \text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (3322 см^{-1}), где имеет место коротковолновое смещение на 4 см^{-1} по сравнению с литературными данными (3326 см^{-1}) [30-33].

При воздействии $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ раствора додецилсульфата натрия (рис. 5) наблюдается выход фермента одним пиком. Появление двух максимумов на хроматограмме имеет место с $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ раство-

ром додецилсульфата натрия. Следовательно, для изучения четвертичной структуры инулиназы достаточной концентрацией является $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ раствор реагента. Установлено, что четвертичная структура (табл. 4) фермента представлена двумя субъединицами с молекулярными массами 76900 и 10140, обладающими каталитической активностью меньшей, чем исходная инулиназа.

Следует отметить, что полученные ИК-спектры рассматриваемых субъединиц в значительной степени отличаются от ИК-спектров нативного фермента (рис. 6). Во-первых, максимум 2586 см^{-1} , характерный для водородных связей между атомом имидазольного цикла гистидина и COOH аспарагинового (или глутаминокислого) радикала с участием молекул воды, четко проявляется в ИК-спектре нативного фермента [30-31]. Однако в ИК-спектрах субъединиц 1 и 2 этот пик отсутствует. Последнее может свидетельствовать о том, что разрушение четвертичной структуры инулиназы сопровождается изменениями в ее вторичной и третичной структурах и, соответственно, приводит к нарушению активного центра (схема 3), в котором имидазольные и карбоксильные группы играют существенную роль (табл. 3). Об изменениях в полипептидных цепях исходного фермента

Таблица 4. Определение молекулярной массы и каталитической активности инулиназы и ее субъединиц

Table 4. Determination of the molecular weight and catalytic activity of inulinase and its subunits

Вещество	Внешний объем колонки, см ³	Объем элюата, см ³	Молекулярная масса	Каталитическая активность, ед/мг
Инулиназа исх.	27.5	48.9	87700	102.0±0.7
Субъединица 1		50.5	76900	3.2±0.2
Субъединица 2		75.0	10140	4.8±0.2

можно судить также по полосам Амид-I (1654 см⁻¹) и Амид-II (1558 см⁻¹), характерных для α-спирали в ферменте [30]. При переходе к субъединицам 1 и 2 можно наблюдать, что интенсивность рассматриваемых полос (по сравнению с исходным ферментом) уменьшается, но при этом возрастает интенсивность максимумов 1622 и 1526 см⁻¹, характерных колебаниям Амид-I и Амид-II в полипептидных фрагментах β-формы (почти вытянутые цепочки) [32]. Последнее соответствует конформационным изменениям в активном центре инулиназы.

Заключение

Таким образом, обсуждая полученные результаты можно говорить о том, что в

расщеплении гликозидных связей инулина важную роль играет электрофильно-нуклеофильная система карбоксил-имидазол. При этом роль нуклеофильной группы выполняет азот кольца имидазола, а роль электрофильной группы – COOH-группа глутаминокислого или аспарагинокислого радикала.

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. Zherebtsov N.A., Popova T.N., Artyukhov V.G. *Biokhimiya*. Voronezh, VGU, 2002, 696 p. (In Russ.)
2. Kovaleva T.A., Kholiyavka M.G. Issledovanie struktur nykhosobennostei inulinaz iz razlichnykh produktentov metodom IR-spektrofotometrii. *Voprosy biologicheskoi, meditsinskoi i farmatsevticheskoi khimii*. 2011; 1: 3-7. (In Russ.)
3. Mironenko N.V., Selemenev V.F., Artyukhov V.G., Lavrinenko I.A. Saponiny. Voronezh, Izdatel'sko-poligraficheskii tsentr «Nauchnaya kniga», 2019, 205 p. (In Russ.)
4. Lenindzher A. *Biokhimiya*. Molekulyarnye osnovy struktury i funktsii kletki. M., Mir. 1976; 957 p. (In Russ.)
5. Kholiyavka M.G., Kovaleva T.A., Grechkina M.V., Ostankova I.V., Artyukhov

V.G. Osobennosti struktury inulinaz razlichnogo proiskhozhdeniya. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 2014; 1: 17-24. (In Russ.)

6. Tyukavkina N.A. *Bioorganicheskaya khimiya*. M., Drofa, 2004, 544 p. (In Russ.)

7. Ettalibi M. Molecular and kinetic properties of *Aspergillus ficuum* inulinases. *Agric. Biol. Chem.* 1990; 54: 61-68.

8. Thannhauser T.W., Konishi Y., Scheraga H.A. Sensitive quantitative analysis of disulfide bonds in polypeptides and proteins. *Analytical biochemistry*. 1984; 138(1): 181-188.

9. Singh R.S., Chauhana K., Kennedy J.F. A panorama of bacterial inulinases: production, purification, characterization and industrial applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017; 96: 312-322.



10. Treichel H., Oliveira D., Lerin L., Astolfi V., Mazutti M.A., Di Luccio M., Oliveira J.V. A review on the production and partial characterization of microbial inulinases. *Global Journal of Biochemistry*. 2012; 3: 1-13.
11. Nagem R.A.P., Rojas A.L., Golubev A.M., Korneeva O.S., Eneyskaya E.V., Kulminskaya A.A., Neustroev K.N., Polikarpov I. Crystal structure of exoinulinase from *Aspergillus awamori*: the enzyme fold and structural determinants of substrate recognition. *J. Mol. Biol.* 2004; 344 (11): 471-480.
12. Wen T., Liu F., Huo K., Li Y.-Y. Cloning and analysis of the inulinase gene from *Kluyveromyces cicerisporus* CBS4857. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 2003; 19: 423-426.
13. Adawiyah S.R., Shuhaimi M., MohdYazid A.M., Abdul Manaf A., Rosli N., Sreeramanan S. Molecular cloning and sequence analysis of an inulinase gene from an *Aspergillus sp.* *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2011; 27: 2173-2185.
14. Ji Y., Zhao X. Purification and properties of inulinases from *Aspergillus niger* M89. *Wei Sheng Wu Xue Bao*. 1998; 38 (2): 120-125.
15. Shiomi N., Onodera S., Chatterton N.J., Harrison P.A. Separation of fructooligosaccharide isomers by anion-exchange chromatography. *Agric Biol Chem.* 1991; 55: 1427-1428.
16. Karrer P. Kurs organicheskoi khimii. Leningrad, Khimicheskaya literatura, 1962, 1216 p.
17. Kim K.Y. Role of the N-terminal domain of endoinulinase from *Arthrobacter sp.* S37 in regulation of enzyme catalysis. *J. Biochem.* 2005; 138: 27-33.
18. Ji Y., Zhao X. Purification and properties of inulinases from *Aspergillus niger* M89. *Wei Sheng Wu Xue Bao*. 1998; 38 (2): 120-125.
19. Pouyez J., Mayard A., Vandamme A.M., Roussel G., Perpète E.A., Wouters J., Housen I., Michaux C. First crystal structure of an endo-inulinase, INU2, from *Aspergillus ficuum*: discovery of an extra-pocket in the catalytic domain responsible for its endoactivity. *Biochimie*. 2012; 94 (11): 2423-2430.
20. Gao J., Xu Y.Y., Yang H.M., Xu H., Xue F., Li S., Feng X.H. Gene cloning, expression, and characterization of an exo-inulinase from *Paenibacillus polymyxa* ZJ-9. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2014; 173: 1419-1430.
21. Zhang S., Yang F., Wang Q., Hua Y., Zhao Z.K. High-level secretory expression and characterization of the recombinant *Kluyveromyces marxianus* inulinase. *Process Biochemistry*. 2012; 47: 151-155.
22. Wang L., Huang Y., Long X., Meng X., Liu Z. Cloning of exoinulinase gene from *Penicillium janthinellum* strain B01 and its high-level expression in *Pichia pastoris*. *J. Appl. Microbiol.* 2011; 111: 1371-1380.
23. Kim K.Y., Rhee S., Kim S.I. Role of the N-terminal domain of endoinulinase from *Arthrobacter sp.* S37 in regulation of enzyme catalysis. *J. Biochem.* 2005; 138: 27-33.
24. Kushi R.T., Monti R., Contiero J. Production, purification and characterization of an extracellular inulinase from *Kluyveromyces marxianus* var. *bulgaricus*. *J. Indust. Microbiol. Biotechnol.* 2000; 25: 63-69.
25. Диксон М., Уэбб Е. Ферменты. Vol. 1. М., Мир, 1970, 252 p.
26. Детерман Г. Гель-хроматография. М., Мир, 1970, 252 p.
27. Mustafaev R.M. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk. Voronezh, 1991, 24 p.
28. Кеleti Т. Основы ферментативной кинетики. М., Мир, 1990, 347 p.
29. Торчинский Ю.М. Сера в белках. М., Наука, 1977, 302 p.
30. Полторак О.М., Чухранов Е.С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М., Высшая школа, 1971, 360 p.
31. Тсундел' Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., Мир, 1972, 404 p.
32. Декхант И., Дантс Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химиya, 1976, 471 p.



33. Kazicina L.A., Kupletskaja N.B. *Primenenie UF-, IK- i JMR-spektroskopii v organicheskoy himii. M., Vysshaja shkola, 1971, 264 p. (In Russ.)*

34. Ugljanskaja V.A., Chikin G.A., Selemenev V.F., Zav'jalova T.A. *Infrakrasnaja spektroskopija ionoobmennyh materialov. Voronezh, Izd-vo VSU, 1989, 208 p. (In Russ.)*

Информация об авторах / Information about the authors

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

И.В. Шкутина – к.б.н., доцент кафедры общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего, Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Н.А. Беланова – к.х.н., ст. преп. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Л.А. Синяева – к.х.н., ведущий инженер центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.А. Беланова – студент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», Воронеж, Россия

Л.Н. Коломиец – к.х.н., старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

I.V. Shkutina – PhD in Biology, Associate Professor of the Department of General and Medical Chemistry named after Prof. V.V. Khorunzhy, St. Petersburg State Pediatric Medical University, St. Petersburg, Russia, e-mail: irn55@mail.ru

N.V. Mironenko – PhD in Chemistry, Assistant Professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, E-mail: natashamir@yandex.ru

A.A. Belanova – PhD in Chemistry, the assistant of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: belanovana@mail.ru

L.A. Sinyaeva – PhD in Chemistry, the senior engineer of the VSU Centre for the Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University, Russia; e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

A.A. Belanova – student, Burdenko Voronezh State Medical University, Russia, e-mail: anastasiyabelanova@mail.ru

L.N. Kolomiets – researcher, Ph.D. Frumkin Institute of Physical and Electrochemistry, Moscow, Russia; e-mail: kolom_moscow@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15.06.2023; одобрена после рецензирования 30.08.2023; принята к публикации 06.09.2023.

The article was submitted 15.06.2023; approved after reviewing 30.08.2023; accepted for publication 06.09.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11693

Сорбция метиленового оранжевого на биоуглеродном сорбенте, полученном пиролизом осадка сточных вод

Елена Викторовна Томина^{1,2✉}, Ирина Сергеевна Чередниченко²,
Константин Викторович Жужукин¹, Алексей Алексеевич Самсонов²,
Нгуен Ань Тьен³, Во Куанг Май⁴, Александр Иванович Третьяков¹

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия, tomina-e-v@yandex.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

⁴Университет Сайгона, Хошимин, Вьетнам

Аннотация. Загрязнение водных ресурсов, ухудшение качества воздуха и воды является быстро растущей проблемой, напрямую связанной с образованием сточных вод и накоплением значительного количества осадка сточных вод (ОСВ). Одним из методов утилизации ОСВ является их пиролитическая переработка в биоугольные адсорбенты для очистки от различных загрязнителей. Тип адсорбента и его свойства играют ключевую роль в эффективности процесса очистки, что объясняет актуальность поиска альтернативных материалов для процессов водоподготовки.

Целью работы является создание в процессе пиролиза осадка сточных вод биоуглеродного сорбента и определение его сорбционной способности в отношении красителя метиленового оранжевого.

Для получения образцов биоуглеродного сорбента высушенные и измельченные образцы осадков сточных вод подвергали воздействию температуры 500°C в течение 1.5 часов в вакуумной камере со скоростью нагрева до данной температуры 5°C/мин. Элементный анализ полученного сорбента позволил установить снижение содержания углерода, кислорода, серы: для С – на 2.50 ат.%, для О – на 9.91 ат.%, для S – на 0.4 ат.% относительно ОСВ.

Растровая электронная микроскопия подтверждает значительное уменьшение размера частиц биоугля по сравнению с исходным образцом ОСВ. В исходном образце ОСВ после этапа пробоподготовки дисперсия размеров частиц составляла 10-70 мкм, а после пиролиза осадка дисперсия уменьшается до интервала 10-45 мкм. Рассчитан процент выхода биоугля, составляющий 42% от массы исходных ОСВ и проведены исследования по сорбции метиленового оранжевого. Сорбционная емкость биоугля в отношении анионного красителя метиленового оранжевого через 120 мин сорбции составляет 4.9 мг/г, степень очистки раствора достигает 82%. Кинетика сорбции красителя корректно описывается уравнением псевдо-второго порядка и указывает на полимолекулярный характер сорбции.

Ключевые слова: осадок сточных вод, пиролиз, биоуголь, сорбция.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

Для цитирования: Томина Е.В., Чередниченко И.С., Жужукин К.В., Самсонов А.А., Нгуен Ань Тьен, Во Куанг Май, Третьяков А.И. Сорбция метиленового оранжевого на биоуглеродном сорбенте, полученном пиролизом осадка сточных вод // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 753-761. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11693>



Original article

Sorption of methylene orange on biocarbon sorbent, obtained by pyrolysis of wastewater sludge

Elena V. Tomina^{1,2✉}, Irina S. Cherednichenko², Konstantin V. Zhuzhukin¹,
Alexey A. Samsonov², Nguyen Anh Tien³, Vo Quang Mai⁴, Alexander I. Tretyakov¹

¹Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia, tomina-e-v@yandex.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russia

³Ho Chi Minh University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁴Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract. Water pollution and deterioration of air and water quality is a rapidly growing problem directly related to the generation of waste water and the accumulation of significant amounts of wastewater sludge (WWS). One of the methods for recycling WWS is their pyrolytic processing into biochar adsorbents for purification from various pollutants. The type of adsorbent and its properties play a key role in the efficiency of the purification process, which explains the relevance of the search for alternative materials for water treatment processes.

The purpose of the study was to create a biocarbon sorbent during the pyrolysis of wastewater sludge and determine its sorption capacity for the methylene orange dye. To obtain samples of biocarbon sorbent, dried and crushed samples of wastewater sludge were exposed to a temperature of 500 °C for 1.5 hours in a vacuum chamber with a heating rate to a given temperature of 5°C/min. Elemental analysis of the resulting sorbent allowed to establish a decrease in the content of carbon, oxygen, and sulphur: for C by 2.50 at.%, for O by 9.91 at.%, for S by 0.4 at.%, relative to WWS.

Scanning electron microscopy confirmed a significant reduction in the particle size of biochar compared to the original WWS sample. In the initial WWS sample, after the sample preparation stage, the dispersion of particle sizes was 10-70 µm, and after pyrolysis of the sediment, the dispersion decreased to the range of 10-45 µm. The percentage of biochar yield was calculated, constituting 42% of the weight of the initial WWS and studies on the sorption of methylene orange were carried out.

The sorption capacity of biochar for the anionic dye methylene orange after 120 min of sorption was 4.9 mg/g, the degree of solution purification reached 82%. The kinetics of dye sorption was correctly described by a pseudo-second-order equation and indicated the polymolecular nature of sorption.

Keywords: wastewater sludge, pyrolysis, biochar, sorption.

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

For citation: Tomina E.V., Cherednichenko I.S., Zhuzhukin K.V., Samsonov A.A., Nguyen Anh Tien, Vo Quang Mai, Tretyakov A.I. Sorption of methylene orange on biocarbon sorbent, obtained by pyrolysis of wastewater sludge. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 753-761. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11693>

Введение

В связи с быстрыми темпами урбанизации и индустриализации очистка сточных вод становится все более актуальной проблемой. Осадки сточных вод (ОСВ) представляют собой отдельный вид отходов, образование которого в крупных городах составляет до 45% от общего количества отходов производства и потребления. Ежегодно в Российской Федерации после очистки сточных вод образуется в

среднем 3-3.5 млн. тонн осадков в пересчете на сухое вещество и сохраняется тенденция к ежегодному их увеличению [1]. Основным методом утилизации ОСВ в настоящее время является сохранение осадков на иловых картах или илонакопителях. Кроме того, в качестве методов утилизации ОСВ используются сжигание осадков и применение в землепользовании с целью ремедиации почв. С увеличением объемов ОСВ требуется всё больше площадей для их размещения, а при воз-



растании стоимости земель это сопровождается постоянным ростом затрат на эксплуатацию и обслуживание мест складирования. Многолетнее хранение осадков сточных вод на иловых картах несет возрастающие экологические риски загрязнения поверхностных и подземных вод, почв, растительности. Осадки сточных вод имеют в своем составе как полезные компоненты, такие как органическое вещество, микроэлементы и питательные вещества для растений N, P и K, так и органические загрязнители, патогенные микроорганизмы и тяжелые металлы [2]. Поэтому сжигание ОСВ сопровождается образованием вторичных загрязняющих веществ (выхлопных газов, сажи, диоксинов и т.д.). Землепользование сопряжено с риском попадания токсичных и вредных загрязняющих веществ в почву, грунтовые воды и пищевую цепь, что ставит под угрозу окружающую среду и безопасность человека [3-6]. Таким образом, ОСВ обладают двойственными характеристиками: пригодностью для вторичной переработки и экологическим риском.

В последнее время растет интерес к пиролизу ОСВ как методу производства биоугля. Пиролиз является эффективным и безопасным способом обработки осадка с использованием термохимических методов [7,8]. Осадочный биоуголь широко используется для удобрения почвы, нейтрализации кислот, связывания углерода, фиксации тяжелых металлов в почве и адсорбции загрязняющих веществ [9,10], из-за высокого содержания органического вещества, высокой ароматизации, хорошо развитого порового пространства и огромной удельной площади. Кроме того, биоуголь из осадка, вносимый в почву, может улучшить значение рН почвы, количество катионообмена, способность удерживать воду и плодородие [11]. Пиролиз осадка имеет большие преимущества перед сжиганием в снижении загрязнения тяжелыми металлами при более низкой температуре (600°C) [12]. Минеральные соли и гидроксиды

металлов обычно превращаются в более стабилизированные оксиды или сульфиды металлов, которые были иммобилизованы в биоугле [13,14].

Высокая доступность сырья для производства биоугля, простота методов получения и уникальные физико-химические свойства биоугля делают его привлекательным материалом для изготовления сорбентов, в том числе и композитных, обладающих дополнительно магнитными или фотокаталитическими свойствами.

Целью работы является создание в процессе пиролиза осадка сточных вод биоуглеродного сорбента и определение его сорбционной способности в отношении красителя метиленового оранжевого.

Экспериментальная часть

Для получения образцов биоуглеродного сорбента в работе использованы образцы осадков сточных вод, предварительно обезвоженные до влажности 27% при температуре 105°C до постоянной массы. Образцы биоугля синтезировали пиролитическим методом аналогично режиму пиролиза в статье [15]. Пиролиз проводили в вакуумной установке Angstrom Engineering Covar II. Начальную откачку атмосферного воздуха осуществляли форвакуумным насосом, а последующее глубокое вакуумирование ($p_{ост} \sim 10^{-6}$ Торр) – турбомолекулярным насосом Varian Turbo 301.

Обезвоженные образцы ОСВ механически измельчали и порошок дополнительно сушили в вакуумной установке при атмосферном давлении и $T=80^\circ\text{C}$ в течение 1.5 часов. После сушки, порошок охлаждали до комнатной температуры и увеличивали температуру в вакуумной камере от 25 до 500 °C в течение 1.5 часов, скорость нагрева камеры составлял 5°C/мин. При достижении 500 °C нагрев останавливали и отжигали образцы в течение 1.5 часа. Схематичное описание процесса представлено на рисунке 1.

Выход биоугля рассчитывали с использованием массы ОСВ и твердого

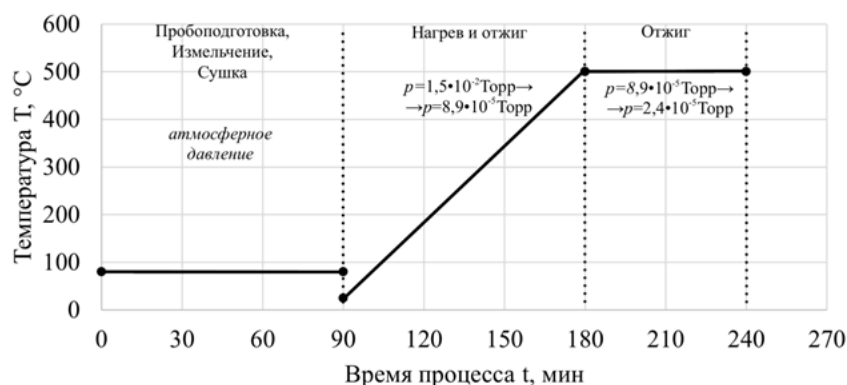


Рис. 1. Схематичное описание процесса.
 Fig.1. Schematic description of the process

продукта (биоугля). Значения рН раствора МО, осадка сточных вод и биоугля (образец/вода, соотношение 1:20) были протестированы с использованием рН-метра (PHS-3С, Китай).

Количественный элементный анализ, определение морфологии поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы «ImageJ», версия 1.53к.

Сорбцию биоугля из осадков сточных вод исследовали в отношении красителя метиленового оранжевого. Для этого готовили реакционный раствор, содержащий 0.0100 мг/см³ метиленового оранжевого. Уровень рН раствора – 4.5 поддерживали постоянным с помощью ацетатного буферного раствора. Затем отбирали аликвоты реакционного раствора объемом 15.00 см³ и добавляли к ним 0.100 г биоуглеродного сорбента. Концентрацию красителя определяли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ.

Обсуждение результатов

Согласно данным [16] повышение температуры пиролиза осадков сточных вод выше 500°C приводит к значительному уменьшению содержания легких элементов, таких как углерод, кислород, азот, сера. В данной работе пиролиз осуществ-

лялся при 500°C, тем не менее содержание углерода, кислорода, серы в биоугле снижается: для С – на 2.50 ат.%, для О – на 9.91 ат.%, для S – на 0.4 ат.%. Это свидетельствует о выделении летучих продуктов пиролиза ОСВ в виде CO₂, CO, SO₂. Это подтверждает и выход биоугля, составляющий 42% от массы исходных ОСВ, хотя, конечно, большая потеря массы исходного образца осуществляется за счет испарения воды при сушке на первом этапе пробоподготовки к пиролизу. Элементный состав сточных вод и биоугля представлен на рисунке 2.

Согласно [17-19] молярное отношение О/С должно быть меньше 0.4, чтобы пиролизованная масса считалась биоуглем. Для исходного ОСВ отношение О/С составляет 0.51, тогда как для биоугля – 0.35, что указывает на снижение гидрофильности и полярности биоугля по сравнению с осадком, а также на уменьшение количества кислородных функциональных групп в биоугле. Как правило, увеличение гидрофобности сорбента свидетельствует о возрастании сродства к органическим загрязнителям сточных вод [20]. Неорганические составляющие осадка сточных вод представлены SiO₂, алюмосиликатными соединениями кальция, содержат сульфаты, фосфаты, силикаты, карбонаты, что подтверждается и данными [21]. Наличие функциональных групп, содержащих серу (данные РЭМ), также повышает гидрофобность

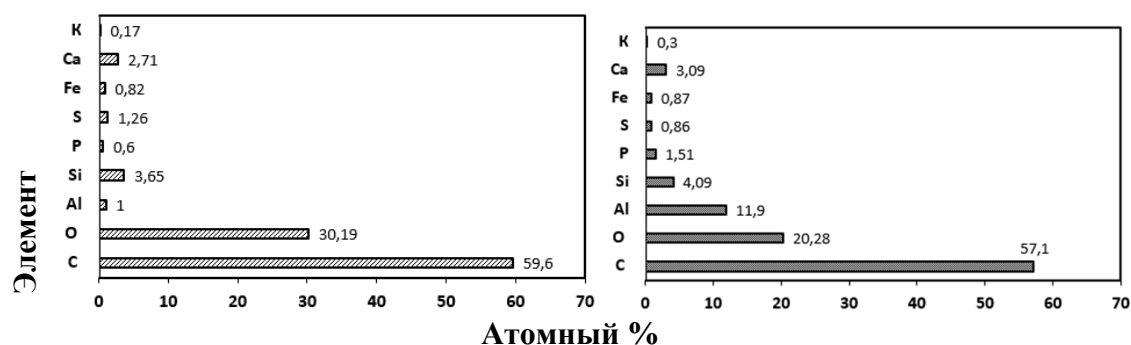


Рис. 2. Элементный состав осадка сточных вод (а) и биоугля (б), полученного пиролизом при 500°C
 Fig. 2. Elemental composition of wastewater sludge (a) and biochar (b) obtained by pyrolysis at 500°C

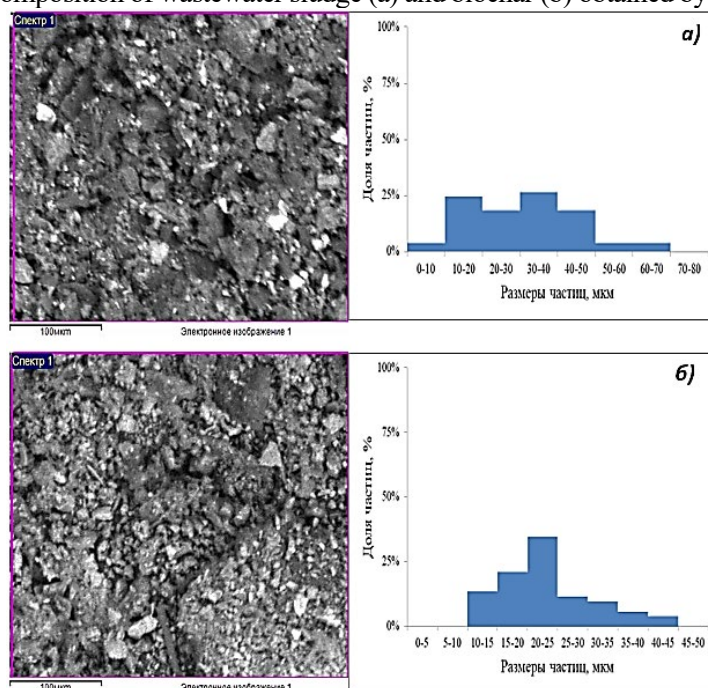


Рис. 3. РЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам осадка сточных вод (а) и биоугля, полученного пиролизом ОСВ при 500°C (б).
 Fig. 3. SEM images and histograms of particle size distribution of wastewater sludge (a) and biochar obtained by pyrolysis of WWS at 500°C (b).

биоугля, что отмечается и авторами [22, 23].

Растровая электронная микроскопия подтверждает значительное уменьшение размера частиц биоугля по сравнению с исходным образцом ОСВ, несмотря на его предварительное высушивание и механическое измельчение (рис. 3). В исходном образце ОСВ после этапа пробоподготовки дисперсия размеров частиц составляла 10-70 мкм, а преобладающая фракция находилась в интервале 10-50 мкм. После пиролиза осадка в образующемся биоугле дисперсия уменьшается

до интервала 10-45 мкм, а максимальная фракция лежит в диапазоне 10-25 мкм. Естественно предположить, что такое уменьшение размеров частиц биоугля будет сопровождаться и возрастанием порового пространства образцов.

Метиленовый оранжевый (МО) является синтетическим красителем из группы азокрасителей, проявляющим свойства слабого основания. На рис. 4 представлена кинетика сорбции МО на биоугле, полученном пиролизом в вакууме осадка сточных вод. Эффективность адсорбции красителя на

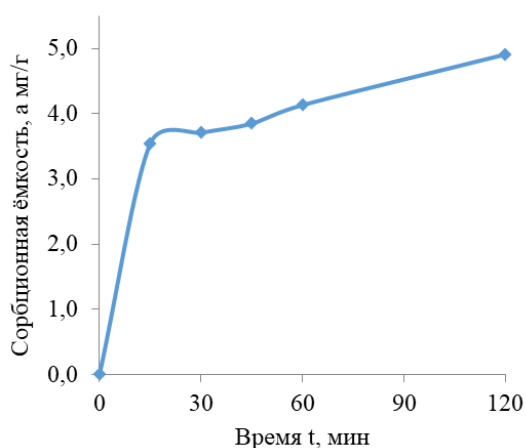


Рис. 4. Кинетика сорбции метиленового оранжевого на биоугле, полученном пиролизом ОСВ

Fig. 4. Kinetics of methylene orange sorption on biochar obtained by pyrolysis of WWS

поверхности сорбента зависит в основном от величины этой поверхности, природы и концентрации адсорбционных центров, а дифференцировать эти факторы в большинстве случаев достаточно затруднительно. Из рис. 5 видно, что адсорбция быстро протекает на начальной стадии процесса в первые 15 мин. К 45 мин времени сорбции происходит насыщение поверхности сорбента и можно говорить о формировании монослоя красителя. Сорбционная емкость составляет 3.85 мг/г. Дальнейшее плавное возрастание кинетической кривой сорбции указывает на формирование последующих адсорбционных слоев МО, поскольку строение молекулы метиленового оранжевого способствует образованию сорбат-сорбатных связей и полимолекулярной сорбции. Сорбционная емкость через 120 мин сорбции составляет 4.9 мг/г. Кинетика адсорбции МО на биоугле из ОСВ корректно описывается уравнением псевдо-второго порядка, что обычно характерно для химической сорбции [24], константа скорости составляет $0.03 \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Степень очистки раствора от МО при формировании монослоя составляет 64%, а после 120 мин сорбции возрастает до 82% (рис. 5).

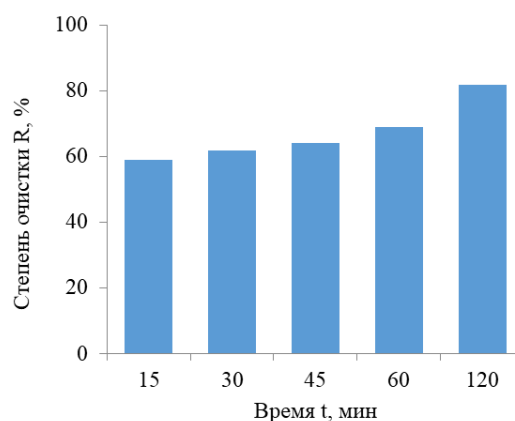


Рис.5. Степень извлечения сорбата (R, %) в зависимости от времени сорбции

Fig.5. The degree of sorbate extraction (R, %) depending on the sorption time

Эффективность биоуглеродного сорбента существенно зависит от pH растворов сорбатов. Как правило, значения pH могут способствовать либо препятствовать электростатическому взаимодействию между адсорбентом и адсорбатом за счет изменения поверхностного заряда адсорбента или путем влияния на ионизацию и осаждение сорбатов в водном растворе [25].

В данной работе pH раствора МО поддерживалось на уровне 4.5, что позволяет предположить протекание адсорбции анионного красителя через стадию протонирования поверхности биоугля за счет протонов из раствора. С другой стороны, pH исходных образцов осадков сточных вод находился в интервале 6.5-6.9, а полученный пиролизом биоуголь демонстрировал pH в диапазоне 7.1-7.4, что свидетельствует о снижении полярности поверхности сорбента, приводящей к усилению сорбции метиленового оранжевого.

Заключение

Пиролизом осадка сточных вод в вакууме при остаточном давлении порядка 10^{-6} Топр получен биоуглеродный сорбент с преобладающей фракцией частиц в ин-



тервале 10-25 мкм и молярным отношением О/С, равным 0,35, что позволяет отнести его к биоуглю. Сорбционная емкость биоугля в отношении анионного красителя метиленового оранжевого через 120 мин сорбции составляет 4,9 мг/г, степень очистки раствора достигает до 82%. Кинетика сорбции красителя корректно описывается уравнением псевдо-

второго ордена и указывает на полимолекулярный характер сорбции.

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. Vekshin A.A., Rassoхina E.V., Dyagelev M.Yu., Isakov V.G. Szhiganie osadka kak bezotходny`j sposоb utilizatsii osadka stоchny`x vod. *Privolzhskij nauchny`j zhurnal*, 2023; 2: 100-107.
2. Shi Y. et al. Synergetic conditioning of sewage sludge via Fe²⁺/persulfate and skeleton builder: effect on sludge characteristics and dewaterability. *Chemical Engineering Journal*. 2015; 270: 572-581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.122>
3. Dichtl N., Rogge S., Bauerfeld K. Novel strategies in sewage sludge treatment. *CLEAN-Soil, Air, Water*. 2007; 35(5): 473-479.
4. Nascimento A.L. Chemical attributes of sewage sludges: Relationships to sources and treatments, and implications for sludge usage in agriculture. *Journal of Cleaner Production*. 2020; 258: 120746. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120746>
5. Schlich K. Hazard assessment of a silver nanoparticle in soil applied via sewage sludge. *Environmental Sciences Europe*. 2013; 25(1): 1-14. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-25-17>
6. Lasaridi K.E. The evaluation of hazards to man and the environment during the composting of sewage sludge. *Sustainability*. 2018; 10(8): 2618. <https://doi.org/10.3390/su10082618>
7. Zaker A. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. *Fuel processing technology*. 2019; 187: 84-104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.011>
8. Racek J. et al. Biochar-recovery material from pyrolysis of sewage sludge: a review. *Waste and biomass valorization*. 2020; 11: 3677-3709.
9. Lwin C.S. Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality – A critical review. *Soil science and plant nutrition*. 2018; 64(2): 156-167. <https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1440938>
10. Wang Y., Li H., Lin S. Advances in the Study of Heavy Metal Adsorption from Water and Soil by Modified Biochar. *Water*. 2022; 14(23): 3894.
11. Shaaban M. A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution. *Journal of environmental management*. 2018; 228: 429-440. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.006>
12. Zhang X. Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environmental Technology & Innovation*. 2022; 26: 102288.
13. Udayanga W.D.C. Fate and distribution of heavy metals during thermal processing of sewage sludge. *Fuel*. 2018; 226: 721-744.
14. Hu Y. Characterization into environmentally persistent free radicals formed in incineration fly ash and pyrolysis biochar of sewage sludge and biomass. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 373: 133666.
15. Aobo Geng, Lijie Xu, Lu Gan, Changtong Mei, Linjie Wang, Xingyu Fang,



Meirun Li, Mingzhu Pan, Shuguang Han, Juqing Cui Using wood flour waste to produce biochar as the support to enhance the visible-light photocatalytic performance of BiOBr for organic and inorganic contaminants removal. *Chemosphere*. 2020; 250: 1-7.

16. Yu G. In situ reforming of the volatile by char during sewage sludge pyrolysis. *Energy & Fuels*. 2016; 30(12): 10396-10403.

17. Schmidt, Hans Peter; Bucheli, Thomas; Kammann, Claudia; Glaser, Bruno; Abiven, Samuel; Leifeld, Jens (2016). European Biochar Certificate – Guidelines for a sustainable production of Biochar. Arbaz (CH): European Biochar Foundation (EBC). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4658.7043>

18. Thomas S.C., Gale N. Biochar and forest restoration: a review and meta-analysis of tree growth responses. *New Forests*. 2015; 46(5-6): 931-946.

19. Rosas J.G. Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2015; 113: 239-247.

20. Hale S. E. et al. A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal. *Chemosphere*. 2016; 144: 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.047>

21. Zhang X. Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environmental Technology & Innovation*. 2022; 26: 102288. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288>

22. Uchimiya M. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochars. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2010; 58(23): 12350-12356. <https://doi.org/10.1021/jf102152q>

23. Ahmad M. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology*. 2012; 118: 536-544. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>

24. Shi Y.Y., Shan R., Yuan H.R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar. *Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue*. 2019; 40(6): 2783-2792. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.201811227>

25. Yin G. Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd (II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2020; 389: 124465.

Информация об авторах / Information about the authors

Е.В. Томина – д.х.н., зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

И.С. Чередниченко – магистр 2 года кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

К.В. Жужукин – преподаватель кафедры химии, м.н.с. НИИ ИТЛК Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия; e-mail: kinkon18@yandex.ru

А.А. Самсонов – к.х.н., ведущий инженер кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E.V. Tomina – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russia; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

I.S. Cherednichenko – 2-year Master of Materials Science and Nanosystems Industry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: chrchrdn@gmail.com

K.V. Zhuzhukin – Lecturer, Department of Chemistry, Junior Researcher NII ITLC Voronezh State Forest Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia; e-mail: kinkon18@yandex.ru

A.A. Samsonov – PhD in Chemistry, leading engineer of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russia; e-mail: samsonjr@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-9338-815X>



Нгуен Ань Тьен – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

Во Куанг Май – к.х.н., доцент, Факультет естественных наук, Университет Сайгона. ул. Ан Зьонг-Вьонг, Хошимин, Вьетнам

А.И. Третьяков – к.т.н., доцент кафедры производства, ремонта и эксплуатации машин Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Nguyen Anh Tien – Ph.D. Sc., Associate Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam e-mail: tienna@hcmue.edu.vn.
iD: 0000-0002-4396-0349

Vo Quang Mai – PhD, Associate Professor, Faculty of Natural Sciences Education, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam, e-mail: voquangmai@sgu.edu.vn

A.I. Tretyakov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Production, Repair and Operation of Machines G.F. Morozov, Voronezh, Russia; e-mail: tretyakov-ai@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2023; одобрена после рецензирования 08.08.2023; принята к публикации 16.08.2023.

The article was submitted 18.07.2023; approved after reviewing 08.08.2023; accepted for publication 16.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.64

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11697

Сорбционные и транспортные свойства ароматического (со)полиамида

Надежда Львовна Струсовская¹✉,

Наталья Николаевна Матушкина¹, Олеся Николаевна Забегаева²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
nlshome@yandex.ru✉

²Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук им. А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия

Аннотация. Разделение водно-спиртовых растворов и дегидратация N,N-диметилацетамида (ДМАА), образующих азеотропы, важно для получения полимерных материалов, обезвоженных спиртов для медицины, топливной, пищевой и др. отраслей промышленности. В настоящее время в мире в эксплуатации находятся около ста первапорационных модулей, большинство из которых предназначены для дегидратации различных растворителей, таких как этанол, изопропанол и др. Известно, что полиамидные и полиимидные пленки из-за их высокой термической стабильности, хорошей механической прочности и высокой устойчивости к органическим растворителям рассматриваются как перспективные мембранные материалы. Нами был синтезирован (со)полиамид низкотемпературной поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом и 3,5-диаминобензойной кислотой в N-метил-2-пирролидоне (N-МП). Были изучены транспортные характеристики мембран, отлитых из этого (со)полиамида (СПА). Показано, что после вымачивания образцов в воде масса пленки уменьшается больше, чем после вымачивания в изопропанол. Возможно, это связано с разной полярностью молекул применяемых растворителей. Проверено утверждение, что учет вымытых примесей из полимера дает истинную величину сорбции, присущую ему. Методом первапорации было изучено разделение смеси вода-изопропанол в интервале концентраций 0-100 масс.% воды при разных температурах. Показано, что во всем диапазоне исследуемых концентраций пермеат обогащен водой. Коэффициенты разделения для мембран СПА сравнимы с мембранами PIM и TFC. На пленках СПА была изучена температурная зависимость сорбции, проницаемости и селективности водных растворов ДМАА (5:1). Показано, что сорбция раствора полимером не изменяется в пределах 20-50°C, затем уменьшается, а проницаемость разделяемой смеси возрастает в 2-3 раза, причем пермеат содержит только воду. Таким образом, (со)полиамид СПА может рассматриваться как основа для получения селективных мембран при дегидратации спиртов и органических растворителей.

Ключевые слова: сорбция, первапорация, мембраны, полиамиды, изопропанол, N,N-диметилацетамид.

Благодарности: работа выполнена в рамках работ по теме № 121031300090-2 госзадания. Часть работы по получению и характеристики (со)полиамида была выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Для цитирования: Струсовская Н.Л., Матушкина Н.Н., Забегаева О.Н. Сорбционные и транспортные свойства ароматического (со)полиамида // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 762-771.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11697>



Original article

Sorption and transport properties of aromatic (co)polyamide

Nadezhda L. Strusovskaya¹✉, Nataliya N. Matushkina¹, Olesya N. Zabegaeva²

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, nlshome@yandex.ru✉

²Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. The separation of aqueous-alcohol solutions and dehydration of N,N-dimethylacetamide (DMAA), which form azeotropes, is important for the production of polymer materials, anhydrous alcohols for medicine, fuel, food and other industries. Currently, there are about one hundred pervaporation modules in operation around the world, most of which are designed for the dehydration of various solvents, such as ethanol, isopropanol, etc. It is known that polyamide and polyimide films, due to their high thermal stability, good mechanical strength, and high resistance to organic solvents, are considered promising membrane materials. We synthesized (co)polyamide by low-temperature polycondensation of terephthalic acid chloride with 4,4'-diaminodiphenyloxide and 3,5-diaminobenzoic acid in N-methyl-2-pyrrolidone (N-MP). The transport characteristics of membranes cast from this (co)polyamide (SPA) were studied. It was shown that after soaking the samples in water, the weight of the film decreased more than after soaking in isopropanol. This may be due to the different polarity of the molecules of the solvents used. The statement, taking into account the washed out impurities from the polymer, provides the true value of sorption was verified. The separation of a water-isopropanol mixture in the concentration range of 0-100 wt. % water at different temperatures was studied using the pervaporation method. It was shown that over the entire range of concentrations studied, the permeate is enriched with water. Separation coefficients for SPA membranes are comparable with those for PIM and TFC membranes. The temperature dependence of sorption, permeability and selectivity of aqueous solutions of DMAA (5:1) was studied for SPA films. It has been shown that the sorption of the solution by the polymer did not change within 20-50°C, then decreases, and the permeability of the separated mixture increased by 2-3 times, and the permeate contained only water. Thus, SPA (co)polyamide can be considered as a basis for obtaining selective membranes during the dehydration of alcohols and organic solvents.

Keywords: sorption, pervaporation, membranes, polyamides, isopropanol, N,N-dimethylacetamide

Acknowledgments: the work was carried out as part of the work on the topic No. 121031300090-2 of the state task. Part of the work on the preparation and characterization of (co)polyamide was performed within the framework of State Task No.075-03-2023-642 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation using scientific equipment of the INEOS RAS Molecular Structure Research Center.

For citation: Strusovskaya N.L., Matushkina N.N., Zabegaeva O.N. Sorption and transport properties of aromatic (co)polyamide. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 762-771. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11697>

Введение

Разделение водно-спиртовых растворов, часто образующих азеотропы, важно для получения обезвоженных спиртов для медицины, топливной, пищевой и др. отраслей промышленности. Также большое значение имеет N,N-диметилацетамид (ДМАА) – высокоэффективный апротонный растворитель, особенно для выпуска полимерных материалов, таких, как пластмассы, пленки, лаки, краски, российские высокопрочные термостойкие синтетические арамидные волокна. Он также образует с водой азеотроп, устойчивый до 100°C [1-5]. Пervaporation является актуальным мембранным

процессом для дегидратации водно-спиртовых смесей. В настоящее время в мире в эксплуатации находятся около ста pervaporationных модулей, большинство из которых предназначены для дегидратации различных растворителей, таких как этанол, изopropanол и др. [6].

Необходимость очистки, концентрирования и выделения органических растворителей требует создания новых материалов с высокой проницаемостью и селективностью. Известно, что полиамидные и полиимидные пленки из-за их высокой термической стабильности, хорошей механической прочности и высокой устойчивости к органическим растворителям

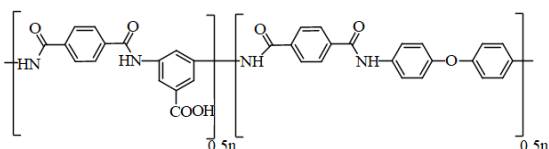
телям рассматриваются как перспективные мембранные материалы [7]. Вопросу создания новых мембранных материалов для подобных целей уделяется большое внимание [8].

В этой статье изучали первапорационные характеристики мембран, полученных из (со)полиамида на основе хлорангидрида терефталевой кислоты, 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,5-диаминобензойной кислоты для разделения водно-спиртовых растворов и дегидратации растворов ДМАА.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были пленки, сформованные из ароматического (со)полиамида на основе хлорангидрида терефталевой кислоты, 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,5-диаминобензойной кислоты (1.0: 0.5: 0.5 мол.) (СПА) и следующие сорбаты: вода, изопропанол (осч. ТУ 2631-064-44493179-01), ДМАА (перегнанный над P_2O_5 , содержание воды по Фишеру 0.034%) табл.1.

Получение (со)полиамида. (Со)полиамид следующего строения:



получали низкотемпературной поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом и 3,5-диаминобензойной кислотой в N-МП. В трёхгорлую сердцевидную колбу (250 см^3), оснащённую механической верхнеприводной мешалкой и отводом для подачи аргона, загрузили диамины: 2.62 г (0.017 моль) 3,5-диаминобензойной кислоты, 3.45 г (0.017 моль) 4,4'-диаминодифенилоксида и 50 см^3 сухого N-МП. Мономеры растворяли в токе аргона при комнатной температуре с перемешиванием. Затем раствор охладили смесью ацетона и жидкого азота до -25°C и порционно ввели 7.00 г (0.034 моль) твёрдого хлорангидрида терефталевой кислоты. Реакционную массу перемешивали при -

25°C до образования гомогенного раствора и вели реакцию ещё 2 часа. Далее температуру реакционной смеси повышали до комнатной ($23-25^\circ\text{C}$) и продолжали перемешивание 1 час. Полученный вязкий раствор разбавили N-МП до 5% концентрации, и выделили полимер в виде волокон осаждением в пятикратный объём воды. Полимер отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой, затем ацетоном в аппарате Сокслета в течение 48 часов. Продукт сушили на воздухе 12 часов, затем в вакуум-сушильном шкафу при 80°C 12 часов и окончательно при 100°C и 1 мм.рт.ст. двое суток. Выход 96% (10.15 г). Элементный анализ: вычислено для $C_{35}H_{24}N_4O_7$: С 68.63; Н 3.92; N 9.15, найдено: С 67.95; Н 4.31; N 9.02. ИК см^{-1} : 2500-3650 (О-Н), 1721 (С=О), 1648 (Амид I), 1604 (Амид II). $\eta_{\text{ln}}=1.6 \text{ дл/г}$, $T_c=310^\circ\text{C}$.

Получение пленок. Пленки СПА были изготовлены поливом 10 масс.% раствора полимера в N-МП на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя при 70°C . Толщину образующихся пленок регулировали с помощью микрометра (толщина зазора 800 мкм). Затем полученные пленки (60 мкм) снимали со стеклянной подложки и сушили в вакууме (2 мм рт. ст.) при 70°C в течение 6 часов, 100°C – 2 часа и, наконец, при 150°C – 0.5 часа.

Методы исследования. ИК-спектры полимера регистрировали на приборе Vertex-70v Fourier (Bruker). Логарифмическую вязкость (η_{ln}) полимера определяли вискозиметрическим методом. Время истечения раствора 0.05 г образца в 10 см^3 N-МП измеряли в вискозиметре Оствальда при 25°C . Температуру стеклования (T_c) определяли с помощью термомеханического анализа на приборе ТМА Q-400 при фиксированной нагрузке 0.034 МПа и скорости нагрева 5°C/мин . Термогравиметрический анализ проводили на воздухе на приборе STA 6000

Таблица 1. Характеристики объектов исследования
 Table 1. Characteristics of research objects

Объекты исследования	Мол. масса	ρ , г/см ³	$T_{\text{кип}}$, °С	Динам. вязкость, сП [9, 10]	Мольн. объем растворителя, см ³ /моль
Вода	18.0	1.00	100.0	1.000	18.10
Изопропанол	60.1	0.78	82.6	0.002	76.96
ДМАА	87.1	0.94	165.5	0.919	93.02

PerkinElmer при скорости нагрева 5°С/мин.

При первапарации, включающей в себя сорбцию исходного раствора на поверхности мембраны, диффузию сорбируемых молекул через мембрану и десорбцию проникающих молекул с другой стороны мембраны [11], сорбция компонентов является лимитирующей стадией [2]. Поэтому нами уделено большое внимание изучению сорбции.

Сорбцию жидкостей проводили весовым методом, погружая исследуемые образцы в жидкость при атмосферном давлении и различных температурах по методике, описанной в [12]. Степень набухания полимера Δm (%) определяли гравиметрически с точностью $\pm 10^{-4}$ г до достижения постоянного веса:

$$\Delta m = \frac{m_{\infty} - m_0}{m_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_{∞} – масса образца при равновесии, m_0 – исходная масса образца.

Эксперименты по первапарации исследованных смесей проводили в режиме испарения в вакуум на установке площадью 0.002 м². Прошедшие через мембрану пары конденсировались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Плотность первапарационного потока J (кг/м²·час) определяли по количеству пенетранта, выделившегося через единицу площади мембраны в единицу времени, избыточную плотность потока целевого компонента (воды) $J_{\text{изб}}$ определяли как поток воды, прошедшей через мембрану, отсчитанный от раствора исходной концентрации и рассчитывали по формуле:

$$J_{\text{изб}} = J(x' - x_0), \quad (2)$$

где x_0 и x' — массовая доля воды в растворе и паре соответственно. Коэффициент разделения:

$$\alpha = \frac{x'(1-x')}{x_0(1-x_0)} \quad (3)$$

Состав пенетранта анализировали рефрактометрическим методом (погрешность 0.2 об.%). Значения плотности потока принимали за стационарные после того, как результаты 5-7 последовательных взвешиваний были постоянны в пределах ошибки эксперимента [13].

Обсуждение результатов

Известно, что в исходном полимере остаются непрореагировавшие вещества, остатки катализатора, олигомеры и т.п., которые вымываются при контакте с жидкостью. При изучении сорбции воды и изопропанола обнаружен аномальный вид кинетических кривых с экстремумами, аналогичный наблюдавшемуся на полиимидах в работе [14]. Было высказано предположение, что изменение массы образцов, вероятно, является результатом двух процессов – уменьшения массы за счет вымывания примесей и увеличения массы за счет сорбции изучаемых сорбатов. Был показан путь учета этих примесей [14, 15]:

- определить Δm по уравнению (1);
- затем набухшую пленку высушить на воздухе и определить Δm_b – относительную массу выделившихся из пленок за время проведения опыта примесей:

$$\Delta m_b = \frac{m_0 - m_{\text{сух}}}{m_0} \cdot 100 \quad (4)$$

- тогда истинная сорбция полимером данного сорбата будет равна:

$$S = \Delta m + |\Delta m_b|. \quad (5)$$

Таблица 2. Проницаемость и сорбция исследованных сорбатов на СПА
 Table 2. Permeability and sorption of the studied sorbates on SPA

Сорбат	T, °C	$J \cdot 10^2$, кг/м ² ·час	Δm , %	Δm_b , %	S, %	$\Delta m'$, %
Вода	24	3.0	-11.1±0.4	19.4±0.7	8±1	8.6±0.7
	50	12.4	-9.5±0.4	17.1±0.4	7.5±0.3	8.4±0.3
	70	16.0	-10.7±0.8	15.0±0.4	4.3±0.8	2.7±0.6
Изопропанол	24	0.20	4.1±0.4	11.0±0.9	15.6±0.6	16.0±0.7
	50	8.0	3.3±0.5	9.4±0.9	12.7±0.9	11.4±0.8

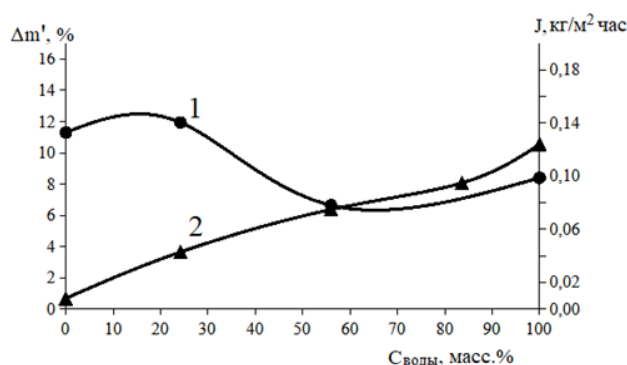


Рис. 1. Концентрационные зависимости сорбции (1) и плотности потока (2) в системе СПА-вода-изопропанол при 50°C.

Fig. 1. Concentration dependences of sorption (1) and flux density (2) in the SPA-water-isopropanol system at 50°C

Ранее мы показали, что при высушивании полимера поглощенный сорбат удаляется, а при повторном взаимодействии пленки с сорбатом все возможные объемы заполняются жидкостью [12]. При повторном измерении сорбции ($\Delta m'$):

$$\Delta m' = \frac{m_{\infty} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100. \quad (6)$$

в пределах ошибки эксперимента величины S и $\Delta m'$ совпадают (табл. 2). Таким образом, показано, что учет вымытых примесей из полимера дает истинную величину сорбции, присущую ему.

Следует отметить, что после вымачивания образцов в воде масса пленки уменьшается больше, чем после вымачивания в изопропанол (табл. 2, Δm). Подобная тенденция также наблюдалась для мембранных материалов на основе полиимидных композитов [14]. Возможно, это связано с разной полярностью молекул применяемых растворителей. Индексы

полярности воды, изопропилового спирта и N-МП составляют 10.2, 3.9 и 6.7 [16] соответственно. Вероятно, вода, как более полярный растворитель, легче вымывает N-МП по сравнению с менее полярным изопропиловым спиртом.

Известно, что структура водно-спиртовых растворов весьма неоднородна [17]. Молекулы спирта, имеющие больший размер, чем вода, проявляют одновременно гидрофобные и гидрофильные свойства. Углеводородные неполярные группы молекул спирта ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$) размещаются в пустотах структуры воды, а полярные гидроксильные ($-\text{OH}$) группы встраиваются в сетку водородных связей воды. При растворении небольших количеств спирта структура воды все же сохраняется, претерпевая лишь незначительную деформацию [18].

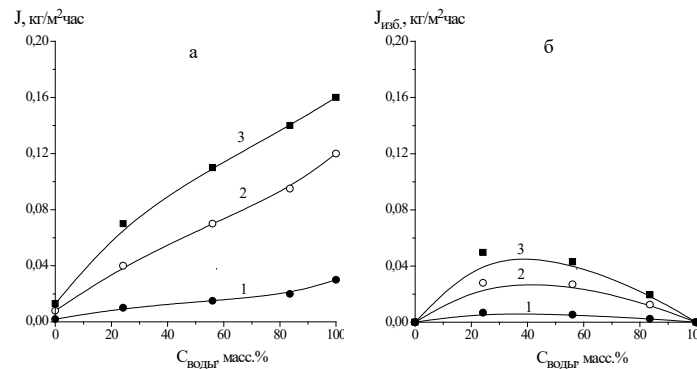


Рис. 2. Концентрационные зависимости плотности потоков J (а) и $J_{изб}$ (б) в системе СПА-вода-изопропанол в процессе первапорации при 24°C (1), 50°C (2) и 70°C (3)
 Fig. 2. Concentration dependences of flux density J (a) and J_{exc} (b) in the SPA-water-isopropanol system during pervaporation at 24°C (1), 50°C (2), and 70°C (3)

Таблица 3. Селективность и коэффициент разделения мембран СПА в процессе первапорации
 Table 3. Selectivity and separation coefficient of SPA membranes during pervaporation

Конц. воды в раств. масс. доля	Температура, °C					
	24		50		70	
	Конц. воды в паре, масс.доля	Коэфф. разделения	Конц. воды в паре, масс.доля	Коэфф. разделения	Конц. воды в паре, масс.доля	Коэфф. разделения
0.242	0.92	36	0.94	53	0.95	62
0.560	0.92	9	0.95	16	0.95	16
0.836	0.96	5	0.97	6	0.98	6

С дальнейшим повышением концентрации спирта структура воды нарушается. В области средних концентраций спирта устанавливается динамическое равновесие ассоциатов из одинаковых молекул, агрегатов из разнородных молекул и одиночных молекул спирта и воды. [19, 20]. Молекула изопропанола тяжелее молекулы воды в 3.3 раза, а его молярный объем в 4.2 раза больше. Полученные результаты показывают, что величина сорбции изопропанола больше, чем у воды (рис. 1, кривая 1). Показано, что увеличение концентрации воды в исходном растворе приводит к уменьшению степени набухания пленок СПА и одновременному росту проницаемости (рис. 1, кривая 2).

Методом первапорации было изучено разделение смеси вода-изопропанол в интервале концентраций 0-100 масс.% воды

при разных температурах. Полученные данные приведены на рис. 2 и в табл. 2-3. Недостатком исследуемых мембран является низкая величина плотности потока пермеата. Добиться увеличения плотности потока можно за счет уменьшения толщины мембраны. Данные табл. 3 показывают, что мембраны СПА селективны по отношению к воде, т.е. во всем диапазоне исследуемых концентраций пермеат обогащен водой. Коэффициенты разделения для мембран СПА сравнимы с мембранами РИМ [21], ТФС [22], но значительно меньше, чем для композитных полиамидных мембран [23]. Нами было показано [24], что избыточная плотность потока чистого целевого компонента (в данном случае воды), объединяющая в себе две основные характеристики процесса разделения: проницаемость (произ-

Таблица 4. Проницаемость и сорбция исследованных сорбатов на СПА

Table 4. Permeability and sorption of the studied sorbates on SPA

Сорбат	T, °C	$J \cdot 10^2$, кг/м ² ·час	Конц. воды в перме- ате, масс. %	$\Delta m'$, %	S, %
Вода-ДМАА (5:1)	24	0.61	100	7.5±0.2	9±2
	50	2.53	100	6.2±0.7	6±2
	70	4.42	100	5.1±0.3	4.6±0.7

водительность) и селективность (изменение концентрации целевого компонента в пермеате), является более информативной характеристикой процесса и может рассматриваться как критерий эффективности разделения. Она равна плотности потока чистого целевого компонента сверх исходного количества в данном растворе. Представленные на рис. 2б данные показывают, что максимальный критерий эффективности реализуется при проведении процесса разделения смеси вода-изопропанол при температуре 70°C.

Ранее считалось, что изменение температуры на несколько градусов практически не влияет на величину сорбции жидкостей полимерами. В последние годы появился интерес к температурным эффектам в адсорбции [25]. Было показано, что повышение температуры может приводить, как к увеличению сорбции, так и к уменьшению [26, 27]. В работе [7] установили, что с увеличением температуры с 20 до 40°C наблюдался рост сорбционной емкости полиамидных мембран на основе поли-м-фениленизофталамида по отношению к лизоциму куриных яиц. Нами было показано, что сорбция воды пленками СПА при 24 и 50°C не изменяется, а изопропанола становится меньше на 3% (табл. 2). С повышением температуры до 70°C сорбция воды полимером уменьшается почти в 2 раза. Обратный эффект наблюдали для сорбции воды целлюлозой в той же области температур 50-60°C, объясняя его конкуренцией двух тенденций: изменением структуры водородных связей (разрыв Н-связей между молекулами воды и ОН-группами целлюлозы и усилением взаимодействия между

собственными ОН-группами полимера) и ростом кинетической подвижности молекул, приводящем к увеличению совместимости воды с целлюлозой [27]. Известно, что повышение температуры в процессе первапорации водных растворов спиртов снижает вязкость воды, что приводит к увеличению проницаемости мембраны [26]. Приведенные на рис. 2а данные подтверждают этот факт. Наблюдается увеличение плотности потока в 4-7 раз в исследуемом диапазоне температур.

Исследование структуры водных растворов ДМАА имеет практическое значение для многих областей химии, химической технологии, биологии и медицины, так как известно, что в водных растворах ДМАА в зависимости от соотношения компонентов могут образовываться гидраты различного состава [28]. На пленках СПА была изучена температурная зависимость сорбции, проницаемости и селективности водных растворов ДМАА (5:1) (табл. 4). Следует отметить, что ДМАА растворяет пленку, а величина сорбции раствора снижается с ростом температуры.

Мембраны из СПА были успешно использованы для разделения водных растворов ДМАА (5:1), остающихся после выделения и промывки полимеров. Полученные данные показывают, что с повышением температуры проницаемость разделяемой смеси возрастает в 2-3 раза, а пермеат содержит только воду в исследуемом интервале температур. Следует отметить, что проницаемость водных растворов ДМАА (5:1) в 3 раза меньше, чем системы вода-изопропанол при таком же



содержании воды в смеси и при тех же температурах процесса. Как отмечается в [22] мольный объем проникающих веществ влияет на его диффузионные свойства. Вещества с большим мольным объемом труднее проникают через мембрану. Это приводит к снижению проницаемости и повышению селективности. Мольный объем воды наименьший по сравнению с изопропиловым спиртом и ДМАА (табл. 1), а мольный объем ДМАА больше, чем изопропилового спирта. Полученные нами результаты подтверждают этот факт.

Важным аспектом в работе мембран является их стабильность и долговечность в течение длительного периода времени [24]. Мембраны из СПА сохраняли свою производительность и селектив-

ность в течение 2-3 месяцев работы и могут использоваться в процессе первапарации при высокой температуре.

Заключение

В работе показано, что ароматический (со)полиамид на основе хлорангидрида терефталевой кислоты, 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,5-диаминобензойной кислоты может рассматриваться как основа для получения селективных мембран при дегидратации спиртов и органических растворителей.

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. Fazlyev A.R. Diss. cand. tehn. nauk. Kazan', 2016, 119 p. (In Russ.)
2. Puljalina A.Ju., Shugurov S.M., Larkina A.A. Vlijanie zvezdoobraznyh modifikatorov na transportnye svojstva polimernyh kompozitov v processe degidracii butan-1-ola. *Zhurnal obshhej himii*. 2019; 89 (10): 1595-1605. (In Russ.)
3. Ivanov O.A., Zharkov A.S., Pevchenko B.V., Kopylov E.V.; Russkih G.I. Otrabotka kachestva dimetilacetamida primenitel'no k proizvodstvu aramidnyh volokon. *Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov*. 2015; 4: 26-28. (In Russ.)
4. Litjaeva Z.A., Zemljanuhina M.P., Pshenichnaja V.A. Analiticheskij kontrol' produktov rektifikacii dimetilacetamida. «*Gazovaja hromatografija*», *sbornik nauchnyh trudov*, Moskva, 1970; 13: 51-54. (In Russ.)
5. Rogovin Z.A. Osnovy himii i tehnologii himicheskikh volokon. M., Himija Publ.; 1974. 44 p. (In Russ.)
6. Dmitrenko M.E. Diss. cand. chem. nauk. Sankt-Peterburg, 2018, 249 p. (In Russ.)
7. Smirnova N.N., Nebukina I.A. Vlijanie prirody i koncentracii ionogennyh grupp na sorbcionnyye i razdelitel'nye svojstva ul'trafil'tracionnyh membran na osnove aromaticeskikh poliamidov po otnosheniju k lizocimu. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14 (1): 150-158. (In Russ.)
8. Michele Galicia, Won Seok Chi, Zachary P. Smith 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules*. 2017; 50: 7809-7843.
9. Perel'man V.I., Nekrasov B.V. *Kratkij spravochnik himika*. 3-e izd. M. Goshimizdat Publ.; 1954. 560 p. (In Russ.)
10. Passport bezopasnosti v sootvetstvii s Postanovleniem (EU) No. 1907/2006. 10.05.2023. (In Russ.)
11. Basile A., Figoli A., Khayet M. Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation : principles and applications. Cambridge, Woodhead Publishing, 2015, 449 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16500-2>
12. Ageev E.P., Strusovskaja N.L., Dolgova A.A. Vlijanie sorbcionnoj



- predystorii i processa krejzovanija na nabuhanie plenok alifaticeskikh poliamidov. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2011; 11 (2): 211-219. (In Russ.)
13. Ageev E.P., Matushkina N.N., Strusovskaja N.L. Osobennosti povedenija plenok izotakticheskogo polipropilena v processe pervaporacii. *Kolloidnyj zhurnal*. 2018; 80: 41-46. <https://doi.org/10.7868/S0023291218010032>.
14. Puljalina A.Ju., Polockaja G.A., Kaljuzhnaja L.M. Sorbcija i transport vodnyh rastvorov izopropanola v kompozitah iz poliamida i poli(anilin-SO-antranilovoj kisloty) // *Zhurnal prikladnoj himii*. 2011; 84 (5): 810-817. (In Russ.)
15. Lirova B.I., Ljutikova E.A., Vasil'eva N.V. Vlijanie napolnitelja na processy migracii iz plastificirovannyh kompozicij na osnove polivinilhlorida. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2008; 81 (2): 308-311. (In Russ.)
16. Barwick V.J. Strategies for solvent selection – a literature review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1997; 16 (6): 293-309.
17. Krestov G.A. Termodinamika processov v rastvorah. L. Himija Publ.; 1984. 272 p. (In Russ.)
18. Chirkova V.Ju., Stas' I.E. Skorost' isparenija vody, spirtov S3-S5 i ih rastvorov, podvergshijsja jelektromagnitnoj obrabotke. *Vestnik VGU, serija: Fizika. Matematika*. 2016; 4: 60-71. (In Russ.)
19. Abramovich A.I., Lanshina L.V. Analiz struktury vodnyh rastvorov izopropanola na osnove dannyh po opticheskim i ob'emno-uprugim svojstvam. *Zhurnal fizicheskij himii*. 2015; 89 (7): 1116-1121. (In Russ.)
20. Osetrov S.B. Stroenie vodno-spirtovyh rastvorov. Available at: http://sergey-osetrov.narod.ru/Projects/Vodka/Spirit_ (accessed 7 december 2022). (In Russ.)
21. Kirk R.A., Putintseva M., Volkov A. The potential of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) and PIM/graphene composites for pervaporation membranes. *BMC Chem. Eng.* 2019; 1: 18. <https://doi.org/10.1186/s42480-019-0018-4>
22. Huang S.H., Jiang G.J., Liaw D.J. Effects of the polymerization and pervaporation operating conditions on the dehydration performance of interfacially polymerized thin-film composite membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009; 114: 1511-1522.
23. Cheng Cheng, Peiyun Li, Ke Shen et al. Integrated polyamide thin-film nanofibrous composite membrane regulated by functionalized interlayer for efficient water/isopropanol separation. *Journal of Membrane Science* 2018; 553: 70-81.
24. Ageev E.P., Matushkina N.N., Strusovskaja N.L. K voprosu o kriterii jeffektivnosti processov razdelenija veshhestv. *Membrany i membrannye tehnologii*. 2013; 3 (1): 9-12. <https://doi.org/10.1134/S221811721301001X> (In Russ.)
25. Jel'tekov A.Ju., Jel'tekov Ju.A. Vlijanie temperatury na adsorbiciju i zhidkostnuju hromatografiju makromolekul polistirola. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18 (6): 810-815. (In Russ.)
26. Horohorina I.V. Diss. cand. tehn. nauk. Tambov, 2014, 130 p. (In Russ.)
27. Osovskaja I.I., Dobosh A.Ju. Gidrofil'nye svojstva rastitel'nyh polimerov. Gidrofil'nye svojstva prirodnyh polimerov: Uchebnoe posobie/ VShTJe SPbGUPTD. Spb. Publ.; 2020. 80. (In Russ.)
28. Majorov V.D., Voloshenko G.I., Kislina I.S., Tarakanova E.G. Sostav i struktura gidratov, obrazujushhijhsja v vodnyh rastvorah dimetilacetamida. *Himicheskaja fizika*. 2020; 39 (1): 7-18. (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

Н.Л. Струсовская – к.х.н., научн. сотр.,
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра
физической химии, Москва, Россия

N.L. Strusovskaya – PhD, Researcher, Moscow
M.V. Lomonosov State University, Chemistry
Department, Division of Physical Chemistry. Postal
address: Chemistry Department, Moscow State
University, Moscow, Russia, E-mail:
nlshome@yandex.ru

Н.Н. Матушкина – к.х.н., ст. научн. сотр.,
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра
физической химии, Москва, Россия

N.N. Matushkina – PhD, Senior Researcher,
Moscow M.V. Lomonosov State University,
Chemistry Department, Division of Physical
Chemistry. Postal address: Chemistry Department,
Moscow State University, 119991, Moscow, Russia,
E-mail: mnnmsu1958@mail.ru

О.Н. Забегаява – к.х.н., Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН), Москва, Россия

O.N. Zabegaeva – PhD, Senior Researcher,
A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement
Compounds, Russian Academy of Sciences,, Moscow,
Russia, E-mail: pashkova81@list.ru

*Статья поступила в редакцию 10.07. 2023; одобрена после рецензирования 26.07.2023;
принята к публикации 02.08.2023.*

*The article was submitted 10.07. 2023; approved after reviewing 26.07.2023;
accepted for publication 02.08.2023.*



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.242.5:543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11702

Оценка антиоксидантных свойств антоцианов с использованием хроматографии

Виктор Иванович Дейнека^{1✉}, Владимир Федорович Селеменев²,
Татьяна Викторовна Елисеева², Ирина Петровна Блинова¹,
Татьяна Евгеньевна Нужных¹

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

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Предложен способ оценки антиоксидантных свойств антоцианов, использующий реакцию с водным раствором перманганата калия с последующим хроматографическим определением концентрации различных антоцианов сложных смесей в сопоставлении с исходным раствором. Основная особенность способа состоит в том, что предполагается исключить реально наблюдаемое при использовании традиционных методов определения антиоксидантных свойств протекание цепи последовательных реакций окисления каждого исходного антоциана. Для этого используется недостаток оксиданта, который должен расходоваться, в основном, на первые стадии для каждого антиоксиданта при предположении о том, что активность исходного (наименее окисленного) антоциана выше, чем образующихся из него продуктов. Только такая схема позволяет сопоставлять антиоксидантную активность (как параметр, зависящий от времени вместо определяемой обычно антиоксидантной емкости) в зависимости от строения молекулы. На основе исследования окисления перманганатом калия 3-глюкозидов пяти различных основных природных антоцианидинов (в экстрактах плодов винограда и листьев багрянника канадского) установлена зависимость антиоксидантной активности, возрастающая в ряду: Pn3Glu < Cy3Glu < Mv3Glu < Pt3Glu < Dp3Glu. Следовательно, антиоксидантная активность однотипных антоцианов возрастает при добавлении ОН-группы в кольцо В агликона сильнее, чем добавление метокси-группы. Анализ антоцианов экстракта плодов винограда сорта Мерседес показал, что ацилирование 3-глюкозидов пеолидина и мальвидина *para*-кумаровой кислотой не приводит к более высокой устойчивости. Таким образом, утверждения о большей стабильности ацилированных антоцианов не всегда соответствуют истине. Анализ окисляемости перманганатом калия различных 3-гликозидов, выполненный на экстракте плодов черной смородины и калины красной показал, что в первом случае окисляемость достоверно не изменяется при переходах от 3-глюкозидов к 3-рутинозиду. При этом во втором случае добавление второго монозида к имеющемуся 3-глюкозиду как для арабинозида, так и для рамнозида привело к снижению активности. Это свидетельствует о том, что сопутствующие экстрактивные вещества могут изменять течение некоторых реакций.

Ключевые слова: антиоксидантные свойства, ВЭЖХ, KMnO₄, антоцианы.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Для цитирования: Дейнека В.И., Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В., Блинова И.П., Нужных Т.С. Оценка антиоксидантных свойства с использованием хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 772-779. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11702>

Original article

Evaluation of anthocyanines antioxidant properties using chromatography

Viktor I. Deineka^{1✉}, Vladimir F. Selemenov²,
Tatiana V. Eliseeva², Irina P. Blinova¹, Tatiana S. Nuzhnyh¹



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

²Voronezh State University, Voronezh, Russia

Abstract. A method for assessing the antioxidant properties of anthocyanins was proposed, using a reaction with an aqueous solution of potassium permanganate followed by chromatographic determination of the concentration of various anthocyanins in complex mixtures in comparison with the original solution. The main feature of the method is the exclusion of the occurrence of a chain of successive oxidation reactions of each initial anthocyanin, which is actually observed when using traditional methods for determining antioxidant properties. For this purpose, a lack of oxidant was used, which should be consumed mainly in the first stages for each antioxidant, under the assumption that the activity of the initial (least oxidized) anthocyanin is higher than that of the products formed from it. Only such a scheme allows comparing antioxidant activity (as a time-dependent parameter instead of the usually determined antioxidant capacity) depending on the structure of the molecule. Based on a study of the oxidation of 3-glucosides with potassium permanganate of five different main natural anthocyanidins (in extracts of grape fruits and leaves of *Cercis canadensis*), a dependence of antioxidant activity was established, which increased in the series: Pn3Glu < Cy3Glu < Mv3Glu < Pt3Glu < Dp3Glu. Consequently, the antioxidant activity of anthocyanins of the same type increased with the addition of an OH group to the B ring of the aglycone more strongly than the addition of a methoxy group. The analysis of anthocyanins from the fruits of grape variety Mercedes extract showed that the acylation of peonidin and malvidin 3-glucosides by *p*-coumaric acid did not lead to higher resistance. Therefore, the conclusion about higher stability of acylated anthocyanins are not always true. An analysis of the oxidability of various 3-glycosides by potassium permanganate was performed on the extract of black currant and red viburnum fruits and showed that in the first case, the oxidability does not reliably change when moving from 3-glucosides to 3-rutinoside. Moreover, in the second case, the addition of a second monoside to the existing 3-glucoside for both arabinoside and rhamnoside led to a decrease in activity. This indicates that accompanying extractives can alter the course of some reactions.

Keywords: antioxidant properties, HPLC, KMnO₄, anthocyanins

Acknowledgments: the study was supported by the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2023-2025, project FZGU-2023-0009.

For citation: Selemenev V.F., Deineka V.I., Eliseeva T.V., Blinova I.P., Nuzhnyh T.S. Evaluation of antioxidant properties using chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 772-779. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11702>

Введение

Антиоксидантные свойства соединений принципиально важны, поскольку многие заболевания начинаются с оксидативного стресса [1]. К настоящему времени разработано много методик, позволяющих оценивать эти свойства [1-6]. Но, как правило, в работах редко поднимается вопрос о том, какой параметр определяется при использовании конкретного метода определения антиоксидантных свойств [7]. В работе [8] было обращено внимание на то, что антиоксидантные свойства могут измеряться по кинетическим зависимостям, позволяющим определять антиоксидантную активность, и по термодинамическим, позволяющие определять антиоксидантную емкость. Относительно антиоксидантной емкости

следует учесть, что это оценка протекающей окислительно-восстановительной реакции, в которой только на первой стадии происходит процесс окисления исходного антиоксиданта, A⁽⁰⁾ окислителем, Ox, в результате чего образуется продукт окисления A⁽¹⁾, который также может быть окислен до A⁽²⁾ и т.д., схема 1:

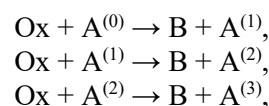


Схема 1. Ряд последовательных реакций окисления антиоксиданта

Ограничение во времени выдерживания смеси, содержащей избыток окислителя и антиоксиданта [9], позволяет определить неполную антиоксидантную емкость с неизвестной степенью завершенности процесса. Так по данным работы [8] аскорбиновая кислота теряет только два электрона на молекулу, а в случае

кверцетина при потере до 10 электронов еще не заканчивается реакция окисления комплексом Fe^{3+} с дипиридилем, т.е. проходят не менее пяти стадий последовательного окисления. Впрочем, хорошо известно, что окислительно-восстановительная реакция самопроизвольно может протекать тогда, когда электродный потенциал окислителя больше электродного потенциала восстановителя. Поскольку различные окислители могут иметь различные электродные потенциалы, то корректное сопоставление антиоксидантной емкости, определенной различными методами [10-12], должно выполняться при одинаковых или близких электродных потенциалах окислителей. Практика отнесения антиоксидантных свойств к определенному в тех же условиях свойству некоторого стандартного вещества (тролокса, галловой кислоты, аскорбиновой кислоты и т.д.) удобна, но при традиционном использовании не имеет строгого обоснования, более того, при смене температуры такой показатель может измениться.

Известно использование ВЭЖХ при определении антиоксидантных свойств. В простейшем случае, хроматографический метод вместо спектрофотометрического используется, например, при оценке способности окрашенных веществ (мешающих определению окислителя) к гашению свободных радикалов – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила [13]. Наиболее интересны примеры использования ВЭЖХ при пост-колоночном смешивании элюата с раствором окислителя с контролем изменения площадей пиков компонентов подходящим способом детектирования [14].

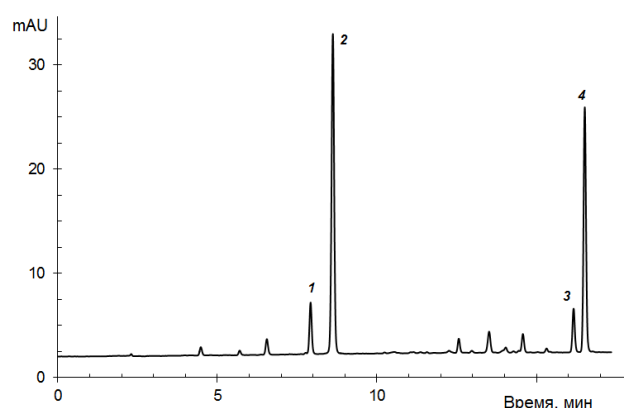
Основная идея настоящей работы, близким аналогом которой является работа [15], состоит в том, что к анализируемой смеси добавляется недостаток окислителя, в качестве которого предлагается использовать подкисленный водный раствор перманганата калия. В таком случае

для каждого из веществ смеси антиоксидантов вероятность протекания только первой стадии (из предложенной выше схемы последовательных реакции) может быть наивысшей, если восстановительная активность исходного антоциана будет выше активности его последовательных продуктов окисления. Это позволит сопоставить относительные кинетические параметры (т.е. активность) по хроматографическому контролю площадей пиков. Только такой параметр напрямую зависит от строения антиоксиданта и поэтому может быть использован для сопоставления строения антиоксиданта и его антиоксидантных свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали экстракты антоцианов из природных растительных материалов, полученные настаиванием в 0.05 М водном растворе серной кислоты с последующей частичной очисткой методом твердофазной экстракции. Для реэкстракции использовали смесь этанола с 0.05 М водным раствором серной кислоты. Этанол из раствора удаляли на вакуумном ротационном испарителе. Перманганат калия растворяли в дистиллированной воде.

Разделение антоцианов осуществляли на оборудовании Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором. Хроматограммы записывали при 515 нм, рис. 1. В работе использовали хроматографическую колонку 150×4.6 мм Symmetry C18 (3.5 мкм). Для элюирования применяли как изократическое, так и градиентное элюирование, используя компонент А: 6 об.% ацетонитрила, 10 об.% муравьиной кислоты в воде, и компонент Б: 30 об.% ацетонитрила, 10 об.% муравьиной кислоты в воде. Градиентный режим: 0 мин – 0% Б, до 30 мин – 100% Б. Элюирование осуществляли со скоростью подачи подвижной фазы 0.8 см³/мин. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали в программе ChemStation, а расчеты выполняли в MS Excel.



1 – дельфинидин-3-глюкозид (Dp3Glu), 2 – цианидин-3-глюкозид (Cy3Glu), 3 – петунидин-3-глюкозид (Pt3Glu), 4 – пеонидин-3-глюкозид (Pn3Glu), 5 – мальвидин-3-глюкозид (Mv3Glu)

Рис.1. Хроматограмма антоцианов плодов винограда сорта Мерседес

Fig.1. Anthocyanin chromatogram of fruits of grape variety Mercedes

Обсуждение результатов

В работе использовали смеси антоцианов, поскольку только в смеси условия окисления всех антиоксидантов одинаковы. Для этого готовили экстракты антоцианов частично очищенные методом твердофазной экстракции, но не отделенные от всех сопутствующих экстрактивных веществ (фенольных кислот, флавоноидов и т.д.). Затем подбирали требуемое для достижения недостатка соотношение объемов антиоксидантов и окислителя. Наконец, проводили опыты, в которых добавление раствора окислителя производили с одновременным встряхиванием для быстрого смешивания компонентов. В контрольном опыте вместо окислителя добавлялось такое же количество воды. Полученные растворы вводили непосредственно в хроматограф. Полученные результаты будут изложены по объектам.

Антоцианы винограда сорта Мерседес. Этот сорт винограда уникален необычно большим количеством ацилированных *para*-кумаровой кислотой (по положению 6'' глюкозидного радикала – 6''CoumGlu) основных, характерных для *Vitis vinifera* [16] антоцианов – 3-глюкозидов мальвидина (Mv3Glu) и пеонида (Pn3Glu) – соответственно, рис. 1. Такой набор антоцианов удобен для сравнения влияния добавки метокси-группы (при

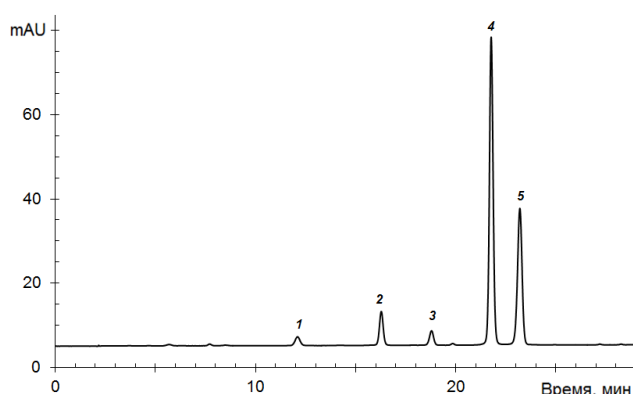
переходе от производных пеонида к производным мальвидина) и ацилирования глюкозидного радикала *para*-кумаровой кислотой.

В результате выполненного исследования четыре антоциана расположились в ряд по возрастанию степени превращения:

$$Pn3Glu \approx Pn3(6''CoumGlu) < Mv3Glu \approx Mv3(6''CoumGlu). \quad (1)$$

Таким образом, добавка метокси-группы приводит к росту антиоксидантной активности антоцианов по отношению к перманганату калия, а ацилирование практически не сказывается на этом свойстве, что не соответствует утверждению о большей стабильности ацилированных антоцианов [17].

Антоцианы винограда сорта Ася. Этот сорт винограда содержит в качестве основных компонентов 3-глюкозиды всех пяти характерных для *Vitis vinifera* 3-глюкозидов: дельфинидина (Dp3Glu), цианидина (Cy3Glu), петунидина (Pt3Glu), пеонида (Pn3Glu) и мальвидина (Mv3Glu), с преобладанием Pn3Glu концентрация которого больше, чем Mv3Glu, рис. 2. В данном случае акцент был сделан, но сопоставление антиоксидантных свойств антоцианов в зависимости от строения кольца Б, схема 2.



1 – дельфинидин-3-глюкозид (Dp3Glu), 2 – цианидин-3-глюкозид (Cy3Glu), 3 – петунидин-3-глюкозид (Pt3Glu), 4 – пеонидин-3-глюкозид (Pn3Glu), 5 – мальвидин-3-глюкозид (Mv3Glu)

Рис. 2. Хроматограмма антоцианов плодов винограда сорта Ася
 Fig. 2. Chromatogram of anthocyanins of fruits of grape variety Asya

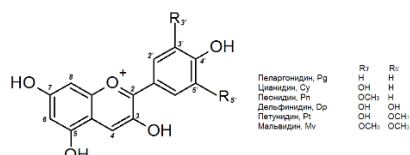
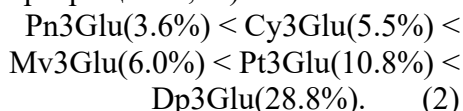
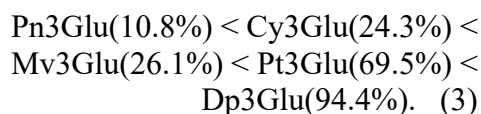


Схема 2. Строение основных природных антоцианидинов

При небольшой (но различной для всех антоцианов) степени превращения антоцианы расположились в ряд по росту скорости окисления (в скобках приведена степень превращения, %):



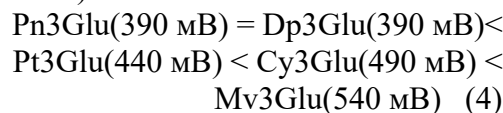
И при существенно большей степени превращения в ряду не обнаружено изменений:



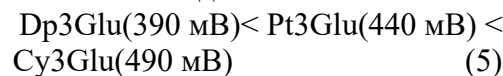
Отметим, что первые два антоциана представляют группу, в которой в кольце В содержится по два заместителя – одна общая ОН-группа в положении 4', а также метокси-группа в положении 3' в случае производного пеонида и ОН-группа в этом же положении в цианидин-3-глюкозиде. При этом скорость окисления возрастает сильнее при добавлении ОН-группы по сравнению с добавлением метокси-группы. Остальные три компонента имеют по три заместителя в кольце

Б, и в них скорость окисления также возрастает сильнее при замене метокси-группы ОН-группой.

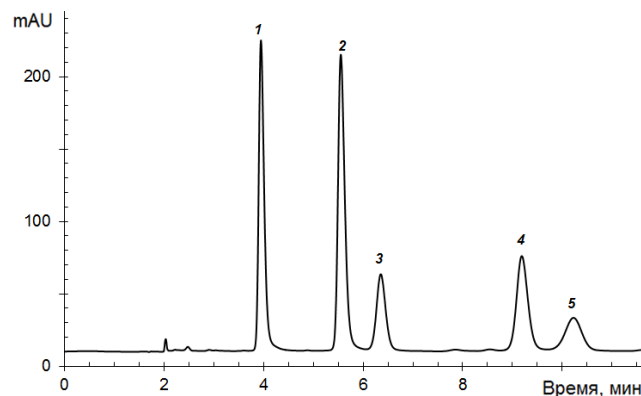
По данным работы [18] потенциал одноэлектронного окисления кольца Б антоцианов винограда также (но в ином порядке) зависит от строения этого фрагмента (в скобках указаны величины потенциалов):



Впрочем, для трех соединений совпадение с полученными нами результатами вполне приемлемо с учетом требования уменьшения электродного потенциала для роста антиоксидантной активности:



Полученные в настоящей работе результаты не согласуются с результатами амперометрического метода определения антиоксидантных свойств антоцианов винограда при электрохимическом детектировании на стеклоуглеродном электроде (на приборе Цвет Яуза-01-АА, НПО «Химавтоматика», Москва) [19], поскольку в данном методе окисление антоцианов на аноде (по нашим данным) осуществляется по многостадийному варианту без десорбции с электрода.



1 – дельфинидин-3-глюкозид (Dp3Glu), 2 – цианидин-3-глюкозид (Cy3Glu), 3 – петунидин-3-глюкозид (Pt3Glu), 4 – пеонидин-3-глюкозид (Pn3Glu), 5 – мальвидин-3-глюкозид (Mv3Glu)

Рис. 3. Хроматограмма антоцианов листьев багрянника канадского

Fig. 3. Chromatogram of anthocyanins of *Cercis canadensis* leaves

Антоцианы листьев багрянника канадского, *Cercis canadensis*. Экстракт красных листьев этого дерева интересен тем, что в нем не такое большое различие в концентрации тех же пяти основных антоцианов, как и предыдущем опыте, рис. 3. Этот образец позволил проверить сходимость результатов при различном количественно соотношении их в исследуемом образце. Было установлено, что предложенный выше ряд (2) полностью совпадает с найденным в данном случае:

$$\text{Pn3Glu}(10.2\%) < \text{Cy3Glu}(12.7\%) < \text{Mv3Glu}(13.0\%) < \text{Pt3Glu}(14.8\%) < \text{Dp3Glu}(16.9\%). \quad (6)$$

Антоцианы плодов черной смородины. В дальнейшем были исследованы различные гликозиды одного и того же агликона. В плодах черной смородины в коже накапливаются по два 3-глюкозида и 3-рутинозида дельфинидина и цианидина [20]. Для этого объекта установлено, что, как и было найдено выше, замена производных цианидина на производные дельфинидина приводит к росту скорости окисления. При этом присоединение рамнозильного радикала к глюкозидному (при переходе от 3-глюкозидов к 3-рутинозидам) мало влияет на антиоксидантные свойства - эти четыре производные выстроились в ряд:

$$\text{Cy3Rut}(12.4\%) \approx \text{Cy3Glu}(13.5\%) \ll \text{Dp3Rut}(23.0\%) \approx \text{Dp3Glu}(24.2\%). \quad (7)$$

Антоцианы плодов калины красной. Плоды *Viburnum opulus* интересны тем, что в них кроме цианидин-3-глюкозида содержатся два диглюкозида – арабинозилглюкозид (Cy3AraGlu) и рутинозид (Cy3Rut) [21]. Для этого экстракта были получены результаты, отличающиеся от результатов окисления антоцианов плодов черной смородины:

$$\text{Cy3AraGlu}(10.1\%) \approx \text{Cy3Rut}(10.8\%) < \text{Cy3Glu}(18.3\%). \quad (8)$$

Резкое уменьшение скорости окисления Cy3Rut по сравнению с Cy3Glu указывает на то, что ряд активностей антоцианов зависит и от присутствия посторонних соединений.

Действительно, окисление веществ перманганат-ионом зависит от pH и других условий, включая автокаталитические процессы с участием соединений Mn(IV) [22-25]. Изучение условий и направления соответствующих превращений предполагается сделать направлением дальнейшего развития работы.

Заключение

Предложен вариант использования ВЭЖХ для сопоставления скоростей окисления антоцианов сложных смесей по первым стадиям, чему должен способствовать недостаток окислителя. Определены закономерности изменения скоростей реакций окисления для однотипных



гликозидов пяти основных антоцианидинов. Показано, что для различных гликозидов одного и того же антоцианидина результаты могут зависеть от условий проведения эксперимента.

Список литературы/References

1. Oksidativnyj stress i vospalenie: patogennicheskoe partnerstvo: Monografiya / Pod red. O. G. Hurcilavy, N. N. Pluzhnikova, YA. A. Nakatisa. SPb.: SZGMU by. I. I. Mechnikov, 2012. 340 p. (In Russ).

2. Karadag A., Ozelik B., Saner S. Review of Methods to Determine Antioxidant Capacities. *Food Anal. Methods*. 2009; 2: 41-60. <https://doi.org/10.1007/s12161-008-9067-7>

3. Apak R., Gorinstein S., Böhm V., Schaich K.M., Özyürek M., Güçlü K. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2013; 85(5): 957-998. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-12-07-15/>

4. Pisoschi A.M., Negulescu G.P. Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review. *Biochem. Anal. Biochem.* 2011; 1: 1000106. <https://doi.org/10.4172/2161-1009.1000106>

5. Antolovich M., Prenzler P.D., Patsalides E., McDonald S., Robards K. Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*. 2002; 127: 183-198. <https://doi.org/10.1039/b009171p>

6. Shahidi F., Zhong Y. Measurement of antioxidant activity. *J. Funct. Foods*. 2015; 18: 757-781. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.01.047>

7. Bartosz G., Bartosz M. Antioxidant activity: what do we measure? *Acta Biochimica Polonica*. 1999; 46(1): 23-39.

8. Anisimovich I.P., Deineka V.I., Deineka L.A., Frolov P.A., Myasnikova P.A. Parametry antioksidantnoj aktivnosti soedinenij: odnositel'naya antioksidantnaya aktivnost' chaya. *Nauchnye vedomosti BelGU*. 2010; 9(80)11: 104-111. (In Russ).

9. Kedare S.B., Singh R.P. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *J. Food Sci. Technol.* 2011; 48(4): 412-

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.

422. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0251-1>

10. Thaipong K., Boonprakob U., Crosby K., Cisneros-Zevallos L., Byrne D.H. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *J. Food Compos. Anal.* 2006; 19: 669-675. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2006.01.003>

11. Apak R., Güçlü K., Demirata B., Özyürek M., Çelik S.E., Bektaşoğlu B., Berker K.I., Özyurt D. Comparative Evaluation of Various Total Antioxidant Capacity Assays Applied to Phenolic Compounds with the CUPRAC Assay. *Molecules* 2007; 12: 1496-1547. <https://doi.org/10.3390/12071496>

12. Tabart J., Kevers C., Pincemail J., Defraigne J.-O., Dommese J. Comparative antioxidant capacities of phenolic compounds measured by various tests. *Food Chem.* 2009; 113: 1226-1233. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.013>

13. Chandrasekar D., Madhusudhana K., Ramakrishna S., Diwan P.V. Determination of DPPH free radical scavenging activity by reversed-phase HPLC: A sensitive screening method for polyherbal formulations. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006; 40: 460-464. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.07.042>

14. Dapkevicius A., van Beek T.A., Niederländer H.A.G. Evaluation and comparison of two improved techniques for the on-line detection of antioxidants in liquid chromatography eluates. *J. Chromatogr. A*. 2001. 912: 73-82. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)00548-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)00548-9)

15. Qiu J., Chen L., Zhu Q., Wang D., Wang W., Sun X., Liu X., Du F. Screening natural antioxidants in peanut shell using DPPH-HPLC-DAD-TOF/MS methods. *Food Chem.* 2012; 135: 2366-2371 <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.042>



16. Makarevich S.L., Chulkov A.N., Deineka V.I., Kostenko M.O., Dejneka L.A., Tohtar' V.K. VEZHKH v opredelenii antocianov plodov nekotorykh vidov vinograda. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14: 1024-1031. (In Russ.)
17. Zhao C.-L., Yu Y.-Q., Chen Z.-J., Wen G.-S., Wei F.-G., Zheng Q., Wang C.-D., Xiao X.-L. Stability-increasing effects of anthocyanin glycosyl acylation. *Food Chem*. 2017; 214: 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.073>
18. Janeiro P., Oliveira Brett A.M. Redox Behavior of Anthocyanins Present in *Vitis vinifera* L. *Electroanal*. 2007; 19(17): 1779-1786. <https://doi.org/10.1002/elan.200703941>
19. Deineka L., Makarevich S.L., Deineka V., Chulkov A.N. HPLC of anthocyanins with an amperometric detector: Evaluation of the antioxidant activity. *J. Anal. Chem*. 2015; 70(8): 989-994. <https://doi.org/10.1134/S1061934815080079>
20. Dejneka L.A., SHaposhnik E.I., Gostishchev D.A., Dejneka V.I., Sorokopudov V.N., Selemenev V.F. VEZHKH v kontrole antocianovogo sostava plodov chernoj smorodiny. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2009; 9(4): 529-536. (In Russ.)
21. Dejneka V.I., Chulkov A.N., Dejneka L.A., Zhandarmova P.A., Sorokopudov V.N., Rybickij S.M. Opredelenie antocianov plodov nekotorykh vidov kaliny metodom VEZHKH. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(3): 434-442. (In Russ.)
22. Mohammed Y., Iyun J.F., Idris S.O. Kinetic approach to the mechanism of the redox reaction of malachite green and permanganate ion in aqueous acidic medium. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. 2009; 3(12): 269-274. <https://doi.org/10.5897/AJPAC.9000084>
23. Jones F., Anweting I.B., Okon I.E. Electron Transfer Reaction of Theobromine and Permanganate Ion in Aqueous Acidic Media. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*. 2023; 13(2): 46-54. <https://doi.org/10.9734/ajacr/2023/v13i2242>
24. Insausti M.J., Mata-Perez F., Alvarez-Machom P. Kinetic Study of the Oxidation of L-Phenylalanine by Potassium Permanganate in Acid Medium. *International Journal of Chemical Kinetics*. 1995; 27: 507-515. <https://doi.org/10.1002/kin.550270509>
25. Panari R.G., Chougale R.B., Nandibewoor S.T. Oxidation of mandelic acid by alkaline potassium permanganate. A kinetic study. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 1998; 11: 448-454. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199807\)11:7<448::AID-POC23>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199807)11:7<448::AID-POC23>3.0.CO;2-A)

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

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

Т.Е. Нужных – аспирант кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

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

V.I. Deineka – Professor of General Chemistry Department. Dr. Sci.(Chemistry), Belgorod State University, Belgorod, Russia, e-mail: deineka@bsuedu.ru

T.V. Eliseeva – Head of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

I.P. Blinova – Docent of General Chemistry Department. Dr. Ph.(Chemistry), Belgorod State University, Belgorod, Russia, e-mail: blinova@bsuedu.ru

T.E. Nuzhnykh – PhD student, Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia, e-mail: 1112801@bsu.edu.ru

Статья поступила в редакцию 17.09.2023; одобрена после рецензирования 11.10.2023; принята к публикации 18.10.2023.

The article was submitted 17.09.2023; approved after reviewing 11.10.2023; accepted for publication 18.10.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11705

Электропроводность гетерогенных ионообменных мембран в растворах моно-, ди- и трикарбоновых кислот и ее влияние на процесс электродиализа растворов, содержащих органические кислоты

**Елена Николаевна Носова¹, Денис Геннадьевич Колот²,
Станислав Сергеевич Мельников^{1✉}, Михаил Владимирович Шарафан¹**

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, melnikov.stanislav@gmail.com✉

²Saybolt (АО «Петролеум аналитс»), Москва, Россия

Аннотация. В настоящей работе исследована электропроводность катионообменных и анионообменных мембран, в растворах, содержащих как сильные (хлорид и ацетат натрия), так и слабые (уксусная, янтарная и лимонная кислоты) электролиты. Полученные результаты свидетельствуют о том, что концентрационная зависимость электропроводности мембран в слабых электролитах существенно отличается от наблюдаемой для растворов сильных электролитов. В случае раствора уксусной кислоты электропроводность мембран выше, чем у равновесного раствора во всём диапазоне исследуемых концентраций. Показано, что существующие модели транспортно-структурной организации мембран позволяют описать структурные параметры ионообменных мембран, находящихся в контакте с сильными электролитами. В растворах хлорида натрия и ацетата натрия, полученные зависимости были обработаны в рамках микрогетерогенной и трёхпроводной моделей для установления влияния природы электролита на транспортно-структурные характеристики мембран. Зависимость электропроводности от концентрации раствора слабого электролита не позволяет применять ни микрогетерогенную, ни расширенную трёхпроводную модели для описания зависимости структура-свойства ионообменных материалов. Показано, что в растворе уксусной и частично янтарной кислоты основной вклад в сопротивление электромембранной системы вносит раствор. На основании полученных результатов по измерению электропроводности предложены изменения в конструкции лабораторного электродиализатора и проведены опыты по обессоливанию раствора уксусной кислоты. Показано, что использование более тонких межмембранных сепараторов в камере обессоливания приводит к увеличению интегрального выхода по току (с 0.32 до 0.44 при 0.6 А/дм² и той же степени опреснения) и снижению удельных энергозатрат (с 3.0 до 1.9 кВт·ч/моль при 0.6 А/дм²) при опреснении уксусной кислоты. Полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы для улучшения параметров процесса получения слабых кислот методом биполярного электродиализа.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, электрическая проводимость, электродиализ, органическая кислота.

Благодарности: исследование выполнено за счёт средств министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FZEN-2023-0006

Для цитирования: Носова Е.Н., Колот Д.Г., Мельников С.С., Шарафан М.В. Электропроводность гетерогенных ионообменных мембран в растворах моно-, ди- и трикарбоновых кислот и ее влияние на процесс электродиализа растворов, содержащих органические кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 780-788. [https://doi.org/ 10.17308/sorpchrom.2023.23/11705](https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11705)



Original article

Electrical conductivity of heterogeneous ion exchange membranes in solutions of mono-, di- and tricarboxylic acids and its effect on the process of electro dialysis of solutions containing organic acids

Elena N. Nosova¹, Denis G. Kolot², Stanislav S. Melnikov^{1✉}, Mikhail V. Sharafan¹

¹Kuban State University, Krasnodar, Russia, melnikov.stanislav@gmail.com✉

²Saybolt (JSC Petroleum Analysts), Moscow, Russia

Abstract. In this study, the electrical conductivity of cation-exchange and anion-exchange membranes was studied in solutions containing both strong (sodium chloride and acetate) and weak (acetic, succinic and citric acids) electrolytes. The results obtained indicate that the concentration dependence of the electrical conductivity of membranes in weak electrolytes differs significantly from that observed for solutions of strong electrolytes. In the case of an acetic acid solution, the electrical conductivity of the membranes is higher than that of the equilibrium solution over the entire range of concentrations that were studied. It has been shown that existing models of the transport and structural organization of membranes allows describing the structural parameters of ion-exchange membranes in contact with strong electrolytes. In sodium chloride and sodium acetate solutions, the obtained dependences were processed within the framework of microheterogeneous and three-wire models to establish the influence of the nature of the electrolyte on the transport and structural characteristics of the membranes. The dependence of electrical conductivity on the concentration of a weak electrolyte solution does not allow the use of either microheterogeneous or extended three-wire models for the description of the structure-property relationship of ion-exchange materials. It has been shown that in acetic acid and partially succinic acid solutions, the solution provides the main contribution to the resistance of the electromembrane system. Based on the results obtained from measuring electrical conductivity, changes in the design of a laboratory electro dialyzer were proposed and experiments were carried out on desalting a solution of acetic acid. It has been shown that the use of thinner intermembrane separators in the desalting chamber leads to an increase in the integral current efficiency (from 0.32 to 0.44 at 0.6 A/dm² and the same degree of desalination) and a reduction in specific energy consumption (from 3.0 to 1.9 kWh/mol at 0.6 A/dm²) during desalination of acetic acid. The results obtained can be further used to improve the parameters of the process of obtaining weak acids by bipolar electro dialysis.

Keywords: ion exchange membrane, electrical conductivity, electro dialysis, organic acid.

Acknowledgements: the research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FZEN-2023-0006

For citation: Nosova E.N., Kolot D.G., Melnikov S.S., Sharafan M.V. Electrical conductivity of heterogeneous ion exchange membranes in solutions of mono-, di- and tricarboxylic acids and its effect on the process of electro dialysis of solutions containing organic acids. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 780-788. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11705>

Введение

Электро dialиз – это электро мембранный метод разделения веществ с помощью электрического поля для удаления заряженных частиц из раствора. Ионные компоненты проходят через селективные ионообменные мембраны, которые переносят только анионы (анионообменные) или катионы (катионообменные). Это дешевый и экологически безопасный метод [1], который применяют в водоподготовке, очистке сточных вод, синтезе кис-

лот и оснований [2], переработке органических растворов (например, выделение молочной кислоты [3,4], стабилизация вина [5], кондиционирование соков [6] и предконцентрирование ферментационных бульонов [7]). Обзор методов выделения кислот приведен в работе [8].

Изменение свойств ионообменных мембран при контакте с растворами, содержащими слабые электролиты, было отмечено несколькими исследователями [9,10], включая работы Котова В.В. и Шапошника В.А. [11,12], которые были од-

ними из первых российских ученых, обративших на это внимание. В таких растворах проводимость гелевой фазы намного выше проводимости электронейтрального раствора [10]. Также необходимо учитывать возможность протекания химических реакций, например, протонирования/депротонирования анионов слабых кислот [13,14] из-за смещения показателя рН внутри мембраны. Такие реакции могут приводить к кажущемуся ускорению реакции диссоциации воды на границе мембрана/раствор [15].

Повысить эффективность электродиализного процесса можно используя мембраны с наиболее оптимальными свойствами для конкретного процесса. Создание новых мембранных материалов – это достаточно сложный и дорогостоящий процесс, поэтому привлекательным выглядит возможность подбора оптимальных параметров проведения процесса для наилучшего использования имеющихся материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование электропроводности ионообменных мембран в растворах, содержащих органические кислоты, и улучшение характеристик электродиализной переработки модельного раствора, содержащего уксусную кислоту.

Экспериментальная часть

Материалы. В качестве объектов исследования были выбраны гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-41 (Щекиноазот, Россия) и Ralex CM, Ralex AMN (Mega a.s., Чехия). Физико-химические характеристики мембран, представленные изготовителями приведены в таблице 1.

Методы исследования. Для изучения электропроводности мембран использовали ртутно-контактный метод [16]. Для получения значения сопротивления использовали импедансметр Parstat 4000. Спектр электрохимического импеданса мембраны изучали при нулевой постоянной токовой составляющей и амплитуде

переменного тока 100 мкА в диапазоне от 500 кГц до 10 Гц. Активное сопротивление мембраны получали методом экстраполяции линейного участка спектра в высокочастотной области на ось действительных значений. Изучение электропроводности ионообменных мембран проводили в растворах хлорида и ацетата натрия, а также уксусной, янтарной и лимонной кислотах.

Исследование процесса электродиализного обессоливания уксусной кислоты проводилось на лабораторном электродиализаторе. Мембранный пакет электродиализатора содержал пять элементарных ячеек, образованных чередующимися анионо- и катионообменными мембранами Ralex (таблица 1). Рабочая площадь каждой мембраны составляла 5×12.5 см². Испытания проводились в циркуляционном режиме с заданной силой тока в диапазоне 0.1-0.6 А. Раствор уксусной кислоты с концентрацией 0.6% (0.1 моль/дм³) использовался в объемах по 1 и 0.5 дм³ для камер обессоливания и концентрирования. В приэлектродной камере циркулировал раствор серной кислоты с концентрацией 0.5 моль/дм³. Межмембранное расстояние в камере концентрирования было одинаковым (0.9 мм), а в камере обессоливания изменялось в пределах 0.5, 0.9 или 1.9 мм. Линейные скорости протока раствора составляли 3.6 см/с для канала шириной 0.5 мм, 3.6 и 2.9 см/с для канала шириной 0.9 мм и 1.6 см/с для канала шириной 1.9 мм. Скорость протока жидкости через электродные камеры была постоянной (20 дм³/ч).

Контролируемыми величинами являлись: напряжение на электродиализном модуле, а также концентрация уксусной кислоты. Концентрацию кислоты определяли методом потенциометрического титрования на автотитраторе (TitroLine 7750-Titrisoft, Германия: диапазон/дискретность/точность измерений рН:

Таблица 1. Физико-химические параметры исследуемых мембран
 Table 1. Physicochemical parameters of the studied membranes

Мембрана	Ralex CM	Ralex AMH	МК-40	МА-41
Ионогенная группа	-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃	-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃
Ионит	—	—	KY-2-8	AB-17-8
Инертное связующее	Полиэтилен			
Армирующая ткань	Полиэстер		Капрон	
Ионообменная ёмкость*, ммоль/г-наб	1.12±0.05	0.86±0.05	1.08±0.05	0.91±0.05
Число переноса, %	>0.95	>0.95	>0.8	>0.94
Влагосодержание* W, %	44±5	45±4	33±7	36±5
Толщина в набухшем состоянии*, мкм	520±5	550±5	540±5	430±5

*измерено в данной работе для конкретного образца мембраны

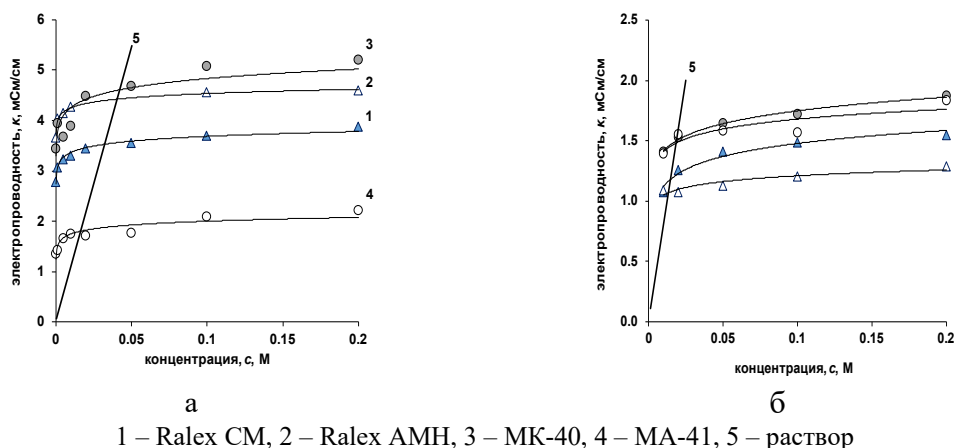


Рис.1. Концентрационная зависимость электропроводности ионообменных мембран в растворе хлорида натрия (а) и ацетата натрия (б)
 Fig. 1. Concentration dependence of the electrical conductivity of ion-exchange membranes in a solution of sodium chloride (a) and sodium acetate (b)

-4...18 / 0.001/ ±0.002.). Аликвоту объемом 5 см³ титровали 0.1 моль/дм³ раствором гидроксида натрия с использованием микробюретки (объем 10 см³, шаг 0.05 см³). По полученной зависимости рН от объема титранта рассчитывалась дифференциальная кривая титрования. Перегиб на кривой титрования (скачок на дифференциальной кривой) соответствует объему, израсходованному на титрование слабой кислоты. Каждое титрование повторялось три раза. Расхождение объемов титранта между параллельными экспериментами не превышало 0.05 см³.

Обсуждение результатов

Электропроводность. Результаты измерения электропроводности изучаемых мембран в растворах хлорида натрия и ацетата приведены на рисунке 1. Концентрационная зависимость электропроводности ионообменных мембран позволяет установить некоторые из транспортно-структурных характеристик мембран. Расширенная трёхпроводная модель [17] описывает зависимость электропроводности ионообменной мембраны от концентрации раствора и включает фазы геля, электронейтрального раствора и

Таблица 2. Параметры расширенной трёхпроводной и микрогетерогенной моделей найденные из концентрационной зависимости электропроводности ионообменных мембран в растворе хлорида натрия и ацетата натрия

Table 2. Parameters of the extended three-wire and microheterogeneous models found from the concentration dependence of the electrical conductivity of ion-exchange membranes in a solution of sodium chloride and sodium acetate

Модель	Параметр	NaCl				CH ₃ COONa			
		Ralex CM	Ralex AMH	МК-40	МА-41	Ralex CM	Ralex AMH	МК-40	МА-41
Трёхпроводная	<i>a</i>	0.15	0.10	0.30	0.29	0.64	0.21	0.21	0.25
	<i>b</i>	0.85	0.90	0.68	0.69	0.35	0.78	0.78	0.75
	<i>c</i>	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
	<i>d</i>	0.34	0.25	0.48	0.15	0.34	0.46	0.48	0.39
	<i>e</i>	0.66	0.75	0.52	0.85	0.66	0.54	0.52	0.61
	<i>f</i> ₂	0.05	0.03	0.16	0.14	0.22	0.10	0.11	0.10
Микрогетерогенная [10]	<i>α</i>	0.3	0.2	0.5	0.1	0.2	0.4	0.5	0.4
	<i>f</i> ₂	0.03	0.04	0.16	0.14	0.12	0.06	0.10	0.08
	<i>α</i>	0.3	0.4	0.5	0.6	-	-	-	-

смешанной проводимости. Последняя учитывает перенос ионов через гранулы ионообменника и раствор между ними.

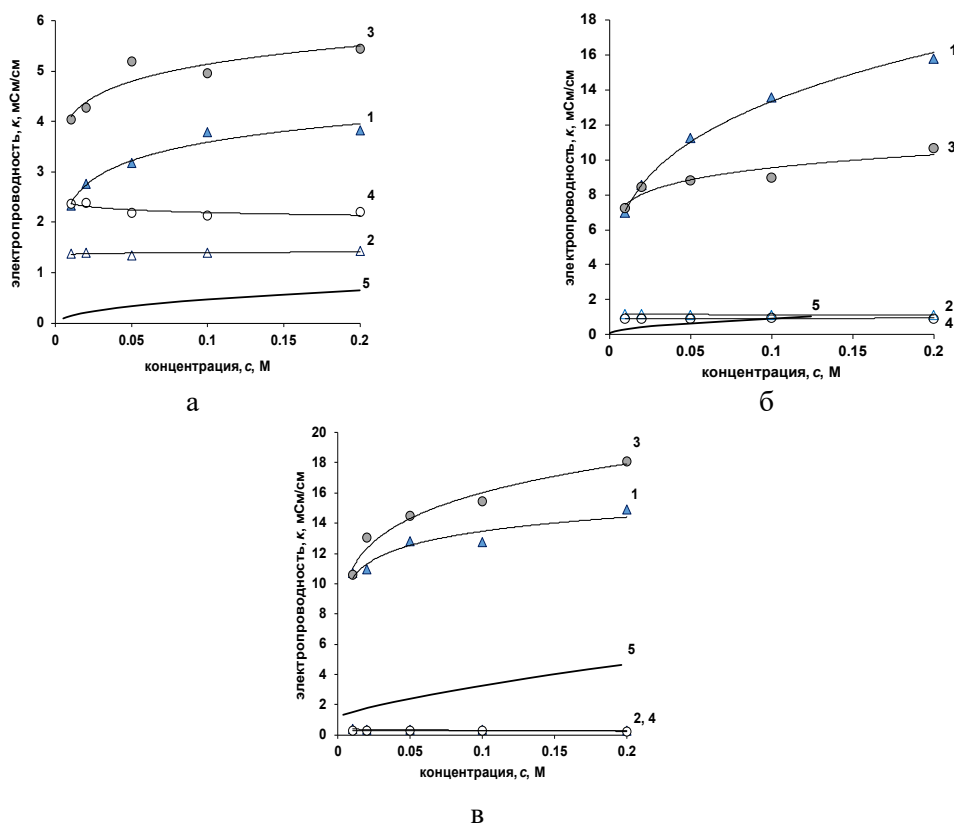
Транспортно-структурные параметры, найденные из концентрационной зависимости электропроводности мембран, в рамках расширенной трёхпроводной модели приведены в таблице (табл. 2). Также в таблице представлены данные полученные ранее [10] в рамках микрогетерогенной модели.

Параметр *f*₂, найденный с помощью расширенной трёхпроводной модели, соответствует результатам, полученным с использованием микрогетерогенной модели [10,18] для мембран Ralex. Меньшая доля электронейтрального раствора объясняется более гомогенной структурой мембран Ralex. Для мембран МК-40 и МА-41 тоже характерен незначительный вклад переноса через электронейтральный раствор, но доля переноса через смешанный канал выше из-за возможного отсутствия контакта между частицами ионита в мембране.

В растворе ацетата натрия электропроводности исследуемых мембран становятся сравнимы (рис. 16). Доля электронейтрального раствора для мембран Ralex увеличивается (СМ – 340%;

АМН – 233 %), а для МК-40 и МА-41 незначительно уменьшается (31% и 29%) при уравнивании с раствором ацетата натрия (табл. 2).

В растворах органических кислот электропроводность катионообменных мембран в несколько раз превышает электропроводность анионообменных мембран и/или равновесного раствора (рис. 2). Высокая электропроводность катионообменных мембран, уравниваемых с растворами неорганических кислот, хорошо известна и объясняется высокой подвижностью ионов водорода в мембранной фазе по сравнению с другими ионами. Следует также учитывать особенности взаимодействия ионообменных мембран с растворами слабых электролитов. Из-за электростатических взаимодействий между ионами электролита и фиксированными группами мембраны степень диссоциации органической кислоты в фазе геля существенно увеличивается и, вероятно, достигает 100%. В результате внутри гелевой фазы равновесие смещено в сторону ионов – продуктов диссоциации органической кислоты. При этом из-за действия доннановского исключения появляющиеся анионы выводятся из



1 – Ralex CM, 2 – Ralex AMH, 3 – МК-40, 4 – МА-41, 5 – раствор электролита

Рис. 2. Концентрационная зависимость электропроводности ионообменных мембран в растворе уксусной кислоты (а), янтарной кислоты (б), лимонной кислоты (в)
 Fig. 2. Concentration dependence of the electrical conductivity of ion-exchange membranes in a solution of acetic acid (a), succinic acid (b), citric acid (c)

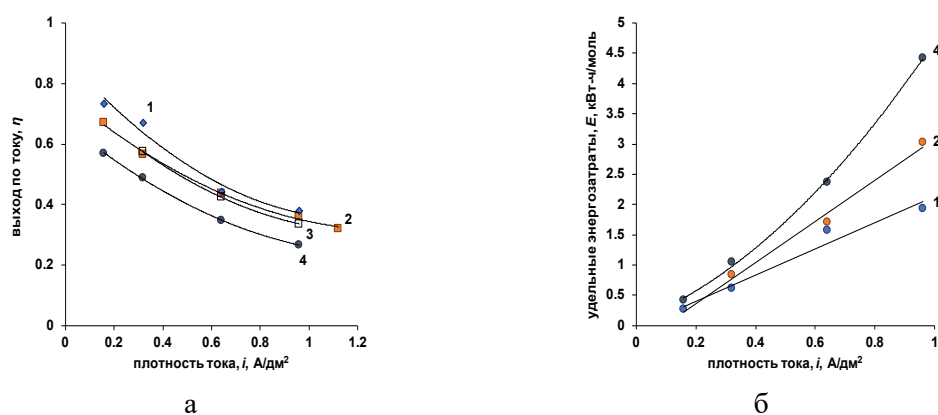
фазы геля, за счёт чего в электро-нейтральном растворе равновесие наоборот смещается в сторону молекулярной формы кислоты.

Электропроводность раствора зависит от основности кислоты: уксусная кислота обладает меньшей проводимостью, чем ионообменные мембраны, янтарная кислота – в разбавленных растворах проводит хуже, чем ионообменные мембраны, лимонная кислота проявляет более высокую проводимость, чем анионообменные мембраны. В растворах органических кислот проводимость анионообменных мембран снижается с увеличением основности, из-за увеличения количества ионных пар анион-ионогенная группа.

Изучение электропроводности мембран и растворов органических кислот показывает, что влияние на сопротивление системы оказывают не мембраны, а

растворы кислот. Это верно и для разбавленных растворов янтарной кислоты. При электродиализе основной вклад в сопротивление дает раствор в камере обессоливания. Для эффективности процесса нужно уменьшить межмембранное расстояние в этой камере.

Электродиализ. Результаты проведения электродиализа показывают, что при наименьшей плотности тока (0.16 A/dm^2) для различных межмембранных расстояний изменение концентрации уксусной кислоты в тракте обессоливания носит линейный характер. Увеличение плотности тока приводит к сокращению времени электродиализа, одновременно с этим наблюдается снижение скорости обессоливания по достижению концентрации раствора уксусной кислоты около 0.01 M .



Толщина камеры обессоливания, мм: 1 – 0.5 (3.3 см/с), 2 – 0.9 (3.3 см/с), 3 – 0.9 (2.9 см/с), 4 – 1.9 (1.6 см/с)

Рис. 3. Зависимость выходов по току по камере обессоливания электродиализатора (а) и удельных энергозатрат (б) от плотности тока

Fig. 3. Dependence of the current outputs for the desalination chamber of the electrodialyzer (a) and specific energy consumption (b) on the current density

Полученные данные позволяют рассчитать выходы по току и удельные энергозатраты [19] (рис. 3). Уменьшение межмембранного расстояния с 0.9 до 0.5 мм позволяет увеличить выход по току на 10-20 % при плотностях тока 0.16 и 0.32 А/дм², при дальнейшем увеличении плотности тока существенной разницы между опытами при межмембранном расстоянии 0.5 и 0.9 мм не наблюдается. Также не наблюдается существенного влияния линейной скорости потока раствора при межмембранном расстоянии 0.9 мм. Использование больших межмембранных расстояний приводит к снижению удельных характеристик процесса.

Наибольший эффект от использования тонких межмембранных сепараторов наблюдается при расчёте удельных энергозатрат на удаление уксусной кислоты из раствора. Уменьшение межмембранного расстояния с 0.9 до 0.5 мм при одинаковой линейной скорости потока раствора позволяет снизить удельные энергозатраты с 3 до 1.9 кВт-ч/моль (снижение на 36%). Лимитирующим фактором, препятствующим дальнейшему уменьшению толщины камеры обессоливания, является рост энергозатрат на прокачку раствора по узкому каналу, который может нивелировать наблюдаемое уменьшение энергозатрат на перенос вещества.

Заключение

В ходе работы были приведены результаты изучения концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран, находящихся в контакте с раствором уксусной кислоты. Выявлен ряд особенностей, отличающих транспортно-структурные параметры мембран, находящихся в контакте с раствором содержащих органические анионы от их характеристик в растворах сильных электролитов: при контакте с растворами карбоновых кислот электропроводность ионообменных мембран выше электропроводности раствора; в растворах карбоновых кислот анионообменные мембраны проявляют характеристики присутствующие гомогенным мембранам; невозможно применить известные модельные подходы (микрорегетерогенную модель и расширенную трёхпроводную модель) для описания транспортно-структурных характеристик ионообменных мембран, находящихся в контакте с растворами карбоновых кислот.

На основании полученных результатов внесены изменения в конструкцию электродиализатора, предназначенного для обессоливания растворов. Получены



результаты работы аппарата электродиализа при различной толщине каналов камеры опреснения. Увеличение межмембранного расстояния и снижение линейной скорости протока раствора уменьшает теоретическую предельную плотность тока. С практической точки зрения известно, что большие выходы по току будут наблюдаться для систем с мень-

шим отношением величины поляризующей плотности тока к предельной плотности тока.

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. Cournoyer A., Bazinet L. Electrodialysis Processes an Answer to Industrial Sustainability: Toward the Concept of Eco-Circular Economy? –A Review. *Membranes (Basel)*. 2023; 13: 205. <https://doi.org/10.3390/membranes13020205>
2. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. 2010; 264: 268-288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
3. Gyo Lee E., Moon S.H., Keun Chang Y., Yoo I.K., Nam Chang H. Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modelling. *J. Memb. Sci.* 1998; 145: 53-66. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00065-9)
4. Pleissner D., Schneider R., Venus J., Koch T. Separation of lactic acid and recovery of salt-ions from fermentation broth. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2017; 92: 504-511. <https://doi.org/10.1002/jctb.5023>
5. Ibeas V., Correia A.C., Jordão A.M. Wine tartrate stabilization by different levels of cation exchange resin treatments: impact on chemical composition, phenolic profile and organoleptic properties of red wines. *Food Res. Int.* 2015; 69: 364-372. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2015.01.003>
6. Rozoy E., Boudesocque L., Bazinet L. Deacidification of Cranberry Juice by Electrodialysis with Bipolar Membranes. *J. Agric. Food Chem.* 2015; 63: 642-651. <https://doi.org/10.1021/jf502824f>
7. Moresi M., Sappino F. Electrodialytic recovery of some fermentation products from model solutions: Techno-economic feasibility study. *J. Memb. Sci.* 2000; 164: 129-140. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00186-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00186-6)
8. Handojo L., Wardani A.K., Regina D., Bella C., Kresnowati M.T.A.P.A.P., Wenten I.G. Electro-membrane processes for organic acid recovery. *RSC Adv.* 2019; 9: 7854-7869. <https://doi.org/10.1039/C8RA09227C>
9. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V., Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature. *J. Memb. Sci.* 2015: 479; 28-38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>
10. Melnikov S., Kolot D., Nosova E., Zabolotskiy V. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids. *J. Memb. Sci.* 2018; 557: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.017>
11. Isaev N.I., Kotov V.V., SHaposhnik V.A. Podvizhnost' organicheskikh anionov v anionoobmennyyh sistemah. *Elektrokhimiya*. 1971; 7: 908-911. (In Russ.)
12. Kotov V.V., Isaev N.I., SHaposhnik V.A. Perenos slabykh elektrolitov cherez ionoobmennyye membrany. *ZHurnal Fizicheskoy Himii*. 1972; 46: 539-540. (In Russ.)
13. Pismenskaya N.D., Melnikova E.D., Rybalkina O.A., Nikonenko V.V. The Impact of Long-Time Operation of an Anion-Exchange Membrane AMX-Sb in the Electrodialysis Desalination of Sodium Chloride Solution on the Membrane



Current-Voltage Characteristic and the Water Splitting Rate. *Membr. Membr. Technol.* 2019; 1: 88-98. <https://doi.org/10.1134/s2517751619020070>

14. Melnikov S.S., Nosova E.N., Melnikova E.D., Zabolotsky V.I. Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2021; 268: 118561. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118561>

15. Simons R., Khanarian G. Water dissociation in bipolar membranes: Experiments and theory. *J. Membr. Biol.* 1978; 38: 11-30. <https://doi.org/10.1007/BF01875160>

16. Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Larchet C., Auclair B., Berezina N.P. Comparative Study of Methods Used for the Determination of Electroconductivity of Ion-Exchange Membranes. *Russ. J. Electrochem.* 2001; 37: 287-293.

17. Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V. New approach to the

characterization of ion-exchange membranes using a set of model parameters. *Pet. Chem.* 2014; 54: 515-525. <https://doi.org/10.1134/S0965544114070032>

18. Davydov D., Nosova E., Loza S., Achoh A., Korzhov A., Sharafan M., Melnikov S. Use of the Microheterogeneous Model to Assess the Applicability of Ion-Exchange Membranes in the Process of Generating Electricity from a Concentration Gradient. *Membranes (Basel)*. 2021; 11: 406.

<https://doi.org/10.3390/membranes11060406>

19. Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I. Ion Transport through a Modified Heterogeneous Bipolar Membrane and Electromembrane Recovery of Sulfuric Acid and Sodium Hydroxide from a Sodium Sulfate Solution. *Membr. Membr. Technol.* 2020; 2: 391-398. <https://doi.org/10.1134/S2517751620060050>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.Н. Носова – аспирант кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Д.Г. Колот – эксперт АО «Петролеум анализстс», Москва, Россия

С.С. Мельников – к.х.н., доцент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

М.В. Шарафан – к.х.н., проректор по научной работе и инновациям, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E.N. Nosova – the postgraduate student, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: nosova.el@inbox.ru

D.G. Kolot – expert, JSC “Petroleum analysts”, Moscow, Russia, e-mail: denis.colot@yandex.ru

S.S. Melnikov – Ph.D., Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

M.V. Sharafan – Ph.D., Vice-Rector for Research and Innovation, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: nts@kubsu.ru

Статья поступила в редакцию 28.06.2023; одобрена после рецензирования 20.09.2023; принята к публикации 04.10.2023.

The article was submitted 28.06.2023; approved after reviewing 20.09.2023; accepted for publication 04.10.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11706

Особенности сорбции алкилпроизводных бензимидазола в условиях газовой хроматографии

Андрей Юрьевич Холин,

Елена Александровна Колосова, Светлана Викторовна Курбатова✉

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара, Россия, curbatsv@gmail.com✉

Аннотация. Статья посвящена изучению хроматографического поведения производных бензимидазола. Цель работы заключалась в исследовании закономерностей сорбции алкилпроизводных бензимидазола в условиях газовой хроматографии. В качестве сорбента использовали полиметилсилоксан HP 5ms. На основании полученных значений логарифмических индексов удерживания и дифференциальной мольной свободной энергии сорбции гетероциклов для выбранных условий анализа проанализировано влияние строения молекул исследованных веществ на характеристики их удерживания. Установлено, что исследованные соединения в целом элюируются в порядке укрупнения их молекул, а также в соответствии с изменением их поляризуемости и липофильности. Исследовано влияние положения заместителя в основном бензимидазольном ядре и особенностей электронной структуры молекул гетероциклов на их сорбцию в условиях газовой хроматографии. Показано, что существенное влияние на сорбцию оказывают не только электронные и физико-химические параметры (объем, поляризуемость, липофильность), но и число и положение углеводородных радикалов и заместителей, входящих в состав молекулы, их природа и взаимное расположение.

Установлено, что отсутствие строгой линейной зависимости между характеристиками удерживания и физико-химическими параметрами исследованных соединений связано с особенностями строения их молекул. Основным фрагментом, определяющим хроматографическое удерживание, является объемное бензимидазольное ядро, участвующее в дисперсионных взаимодействиях с неподвижной фазой, при этом наличие гетероатома в молекуле сорбата является важнейшим фактором, определяющим сорбционные характеристики замещенных гетероциклов. В то же время возрастанию значений ИУ способствует удлинение углеводородного радикала в заместителе или замена алкильного радикала на фенильный.

Результаты работы могут быть полезны как с практической точки зрения – в разработке методик и оптимизации анализа близких по структуре соединений, так и с теоретической – в развитии теории сорбции полифункциональных соединений из многокомпонентных растворов. В целом же накопление экспериментальных данных по удерживанию такого рода сорбатов приближает нас к решению проблемы установления взаимосвязи между характеристиками сорбции, другими физико-химическими параметрами и структурой молекул.

Ключевые слова: газовая хроматография, сорбция, производные бензимидазола, полиметилсилоксан, индексы Ковача.

Для цитирования: Холин А.Ю., Колосова Е.А., Курбатова С.В. Особенности сорбции алкилпроизводных бензимидазола в условиях газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 789-799. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11706>

Original article

Features of sorption of alkyl derivatives of benzimidazole under gas chromatography conditions

Andrey Yu. Kholin, Elena A. Kolosova, Svetlana V. Kurbatova✉

Korolev Samara National Research University, Samara, Russia



Abstract. The article is devoted to the study of the chromatographic behaviour of benzimidazole derivatives. The purpose of the study was to investigate the patterns of sorption of alkyl derivatives of benzimidazole under gas chromatography conditions. Polymethylsiloxane HP 5ms was used as a sorbent. Based on the obtained values of logarithmic retention indices and differential molar free energy of sorption heterocycles for the selected analysis conditions, the influence of the structure of the molecules of the studied substances on the characteristics of their retention was analysed. It was found that the studied compounds generally elute in order of the enlargement of their molecules, as well as in accordance with the change in their polarizability and lipophilicity. The influence of the position of the substituent in the main benzimidazole ring and the features of the electronic structure of heterocycle molecules on their sorption under gas chromatography conditions was studied. It has been shown that not only electronic and physicochemical parameters (volume, polarizability, lipophilicity), but also the number and position of hydrocarbon radicals and substituents included in the molecule, their nature and relative arrangement, have a significant impact on sorption.

It was established that the absence of a strict linear relationship between the retention characteristics and the physicochemical parameters of the studied compounds is associated with the structural features of their molecules. The main fragment that determines chromatographic retention is the bulky benzimidazole core, involved in dispersion interactions with the stationary phase, while the presence of a heteroatom in the sorbate molecule is the most important factor determining the sorption characteristics of substituted heterocycles. At the same time, the increase in RI was facilitated by the elongation of the hydrocarbon radical in the substituent or the replacement of the alkyl radical by phenyl.

The results of the study can be useful both from a practical point of view, for the development of methods and optimization of the analysis of compounds with similar structures, and from a theoretical point of view, for the development of the theory of sorption of polyfunctional compounds from multicomponent solutions. In general, the accumulation of experimental data on the retention of this kind of sorbates brings us closer to the solution of the problem of establishing the relationship between the characteristics of sorption, other physicochemical parameters, and the structure of molecules.

Keywords: gas chromatography, sorption, benzimidazole derivatives, polymethylsiloxane, Kovacs indices.

For citation: Kholin A.Yu., Kolosova E.A., Kurbatova S.V. Features of sorption of alkyl derivatives of benzimidazole under gas chromatography conditions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 789-799. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11706>

Введение

Одним из возможных путей решения проблемы создания материалов с заданными характеристиками является установление взаимосвязи между структурой соединений и проявляемыми ими свойствами. Наиболее актуальной эта проблема становится при изучении веществ с потенциальной биологической активностью в связи с необходимостью оптимизации процесса создания новых лекарственных препаратов, определения степени их чистоты и идентификации промежуточных продуктов синтеза биологически активных веществ [1].

Среди физико-химических методов, используемых для решения этой проблемы, весьма важное место занимает хроматография. Применение различных вариантов хроматографии, разных типов детекторов и колонок позволяет одновременно решать широкий спектр задач, включая разделение и анализ сложных

смесей органических соединений синтетического и природного происхождения, установление состава смесей различных по природе веществ, качественное и количественное определение содержания конкретных компонентов смеси и т.п. [2]. Кроме того, поскольку во многих случаях предполагается сорбционный механизм действия биологически активного вещества или лекарственного препарата, использование сорбционных характеристик таких веществ, получаемых хроматографическим методом, может оказаться перспективным при установлении механизма их действия [3].

Большую часть биологически активных соединений составляют производные азотистых ароматических гетероциклов. Многие представители этого класса соединений широко используются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов (дибазол, метронидазол, этимизол, нафтизин и др.), фраг-

менты ароматических гетероциклов входят в состав важных природных соединений (гистамин, гистидин и т.п.) [4].

В последние годы опубликовано много работ, посвященных хроматографированию ароматических азотистых гетероциклов в условиях жидкостной хроматографии [5, 6]. В то же время условия газовой хроматографии при отсутствии активного жидкого элюента, существенно влияющего на процессы в хроматографической колонке, позволяют более детально исследовать влияние строения молекул сорбатов на их сорбционные характеристики и оценить роль структурных вариаций молекул органических веществ в изменении этих характеристик [7]. Основным подходом при установлении влияния строения молекул на их сорбцию является, как правило, полуэмпирическое моделирование, базирующееся на общих представлениях о механизмах сорбции в хроматографических системах того или иного типа [7, 8].

Как известно, существование различного рода корреляций между строением веществ и их хроматографическим удерживанием в газовой хроматографии обусловлено наличием пропорциональности между сорбционными характеристиками и свободной энергией взаимодействия сорбатов с сорбентами или неподвижными фазами, поэтому физико-химическая природа корреляции величин удерживания со многими физико-химическими параметрами по сути представляет собой пропорциональность структурных вкладов сорбционного взаимодействия соответствующим изменениям внутренней энергии молекул органических соединений при вариациях их структуры [8]. Этот же принцип лежит в основе применения в подобных корреляциях логарифмических индексов удерживания (индексов Ковача), одним из достоинств которых является их аддитивность, связанная с аддитивностью энергии взаимодействия молекул сорбата с сорбентом или

неподвижной фазой [9]. Все это позволяет использовать соответствующие корреляции для идентификации компонентов смесей, а также для прогнозирования величин удерживания ранее не охарактеризованных соединений.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния строения молекул алкилпроизводных бензимидазола на их удерживание в условиях газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе «Agilent Technologies» с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – гелий марки «А» (99.99%), скорость потока газа-носителя через колонку – 1.0 см³/мин с делением потока (1:40). Была использована кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м и диаметром 0.32 мм с неподвижной фазой HP 5MS (метилсилоксан, содержащий 5% фенильных радикалов), толщина плёнки 0.25 мкм. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Анализ проводили в изотермическом режиме при температуре 200°C и температуре испарителя 230°C.

Логарифмические индексы удерживания (ИУ) рассчитывали известным способом по формуле Ковача [8]:

$$I = 100 \cdot \left(\frac{\lg(t'_{R,x}) - \lg(t'_{R,z})}{\lg(t'_{R,z+1}) - \lg(t'_{R,z})} + z \right),$$

где $t'_{R,x}$ – приведенное время удерживания исследуемого вещества; $t'_{R,z}$, $t'_{R,z+1}$ – приведенные времена удерживания n-алканов, элюирующихся до и после исследуемого вещества соответственно.

Значения дифференциальной мольной свободной энергии сорбции ΔG определяли в соответствии с [10, 11] по уравнению $\Delta G = -RT \ln k\beta$, где k – фактор удерживания, определяемый как $k = (t_{R,x} - t_m) / t_m$, при этом t_m – время удерживания несорбирующегося компонента («мертвое» время). Фазовое соотношение β по аналогии с [10, 11] рассчитывали из геометрических параметров хроматографической

колонки на основе использования модели двух вставленных друг в друга цилиндров $\beta = (d_c - 2d_f)^2 / 4(d_c d_f - d_f^2)$, где d_c – внутренний диаметр капиллярной колонки, d_f – толщина слоя неподвижной фазы на стенках капиллярной колонки. Воспроизводимость ИУ и значений ΔG составляла 1-2 ед. индекса и 0.04 кДж/моль соответственно.

В качестве объектов исследования выбраны вещества, общие формулы и названия которых приведены в таблице. Вещества синтезированы на кафедре неорганической химии Самарского университета под руководством профессора Белоусовой З.П. [12].

Значения мольного объема (V), поляризуемости (α) и липофильности ($\log P$) рассчитывали с использованием программы «HyperChem 7.0» полуэмпирическим методом PM3 (таблица).

Обсуждение результатов

Наличие в молекулах исследованных соединений двух атомов азота имидазольного фрагмента, а также атома кислорода и углеводородных радикалов в различных положениях бензимидазольного

ядра приводит к определенным особенностям в распределении электронной плотности в молекулах этих соединений. В бензимидазоле, как известно, электронная плотность смещена в сторону бензольного кольца, что существенно уменьшает его основность по сравнению с имидазолом, а дополнительная свободная пара электронов второго атома азота, не включенная в π -электронную систему молекулы, понижает энергетические уровни π -орбиталей и уменьшает π -электроноизбыточность соответствующих производных [13]. При этом взаимное влияние двух гетероатомов осложняется присутствием заместителей в молекулах исследованных веществ. Указанные особенности электронного строения исследованных соединений должны, несомненно, отразиться на их сорбционных характеристиках.

Поскольку в качестве неподвижной фазы нами использован неполярный метилсилоксан, удерживание исследованных соединений должно осуществляться преимущественно за счет дисперсионных взаимодействий, энергия которых, а, сле

Таблица. Характеристики удерживания и некоторые параметры исследованных соединений
 Table. Retention characteristics and some parameters of the studied compounds

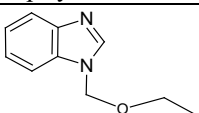
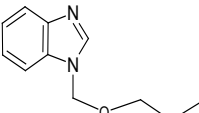
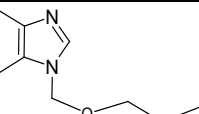
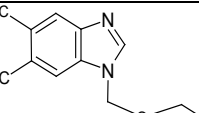
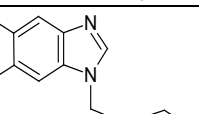
	Формула вещества	$V, \text{Å}^3$	$\alpha, \text{Å}^3$	$\lg P$	$-\Delta G, \text{кДж/моль}$	Индекс Ковача
1		190.54	20.51	2.26	24.68	1505
2		205.12	22.34	2.51	24.64	1498
3		224.02	24.16	2.78	24.66	1500
4		234.38	24.02	3.44	25.46	1546
5		247.84	25.84	3.84	25.47	1547

Таблица. (продолжение)

	Формула вещества	V, Å ³	α, Å ³	lgP	-ΔG, кДж/моль	Индекс Ковача
6		261.47	27.67	4.18	25.47	1549
7		210.34	22.26	3.34	24.37	1302
8		227.46	24.09	3.57	26.96	2127
9		238.29	25.92	3.75	27.22	2318
10		258.15	28.71	4.38	26.48	1890
11		295.31	32.21	4.84	27.25	2339
12		295.83	32.36	4.57	27.26	2340
13		314.56	34.12	5.24	27.38	2380
14		328.83	31.95	4.79	26.05	1728
15		289.56	28.29	4.43	25.87	1778

довательно, и характеристики удерживания будут зависеть от деформируемости молекул и, таким образом, от их объема и поляризуемости [8].

Из рассчитанных нами значений поляризуемости, объема, липофильности молекул производных бензимидазола следует, что величины эти изменяются в сравнительно широких пределах. Так, диапазон изменения объема молекул лежит в пределах 190-328 Å³, поляризуемости – в пределах 20-34 Å³, значения липофильности находятся в диапазоне 2.26-5.24.

Присутствие в структуре исследованных нами веществ алкильных радикалов оказывает влияние на перечисленные характеристики аналитов, причем влияние это оказывается различным в зависимости от типа и положения радикала в основном бензимидазольном фрагменте. Так, удлинение углеводородного радикала в алкоксиметильной группе, соединенной с атомом азота, приводит к закономерному увеличению объема, поляризуемости и липофильности соответствующих молекул (вещества 1-3, 4-6, 7-9).

Появление метильных радикалов в положениях 5 и 6 вещества 4 или одного метила в положении 2 вещества 8 практически не влияет на величину поляризуемости, несколько увеличивает объем молекул и существенно повышает их липофильность по сравнению с веществом 3 с аналогичным числом метильных (метиленовых) звеньев в молекуле. Наиболее существенное влияние на изменение этих параметров оказывает появление фенила в алкоксигруппе или дополнительной алкоксигруппы в положении 2 (вещества 10-15).

Для исследованных соединений основным фрагментом, определяющим хроматографическое удерживание, является объемное бензимидазольное ядро, участвующее в дисперсионных взаимодействиях с неподвижной фазой, что обуславливает небольшой диапазон изменения величины ΔG исследованных сорбатов – значения свободной энергии сорбции лежат в диапазоне от -24.37 кДж/моль у 1-(этоксиметил)-2-метил-1*H*-бензимидазола (вещество 7) до -27.38 кДж/моль у 1-[(3-фенилпропокси)метил]-2-метил-1*H*-бензимидазола (вещество 13). В то же время значения ИУ алкилбензимидазолов существенно варьируют с изменением длины углеводородного радикала или его положения в заместителе, соединенном с основным бензимидазольным фрагментом, а также при замене алкильного радикала на фенильный, изменяя при этом и величину ΔG . Так, удлинение радикала в веществах 1, 2 и 3 на одно метиленовое звено практически не изменяет значений логарифмических ИУ соответствующих веществ, несмотря на возрастание значений объема и поляризуемости молекул, а появление двух метильных радикалов в положениях 5 и 6 бензимидазола при переходе от вещества 1 к веществу 4, от вещества 2 к веществу 5 и от 3 к 6 увеличивает ИУ примерно на 50 ед. индекса в каждом случае. В то же время наличие метила в положении 2 умень-

шает ИУ вещества 7 по сравнению с веществом 1 на 200 единиц индекса, несмотря на больший объем последнего, а удерживание его гомолога – вещества 8 увеличивается по сравнению с удерживанием вещества 2 весьма существенно, величина ΔG вещества 8 при этом возрастает на 2.32 кДж/моль по сравнению с ΔG вещества 2 и на 2.59 кДж/моль по сравнению с веществом 7. Аналогичное появление метила в этом же положении в веществе 13, в структуре которого присутствует фенил, увеличивает его ИУ лишь на 40 единиц индекса и практически не изменяет величину ΔG по сравнению с веществом 12 аналогичного строения, но без метила в положении 2. А появление в положении 2 дополнительного *n*-бутоксиметильного заместителя в веществе 14 и *n*-пропоксиметильного заместителя в веществе 15 увеличивает ИУ на 280 и 228 единиц индекса соответственно.

В целом величина гомологической разности $\delta I(\text{CH}_2)$, рассчитываемая по уравнению $\delta I(\text{CH}_2) = I_{m+1} - I_m$ (где I_{m+1} , I_m – индексы удерживания соседних гомологов), как известно, отражает изменение вклада дисперсионного взаимодействия вещества с сорбентом в колонке и является основой выполнения одного из правил Ковача, в соответствии с которым ИУ в гомологическом ряду должны увеличиваться примерно на 100 единиц при введении каждого дополнительного метиленового звена $-\text{CH}_2$ в молекулу сорбата (следует отметить, что это правило в основном выполняется лишь для линейных гомологов нормального строения), а вклад одинаковых функциональных групп и радикалов в удерживание на одной и той же неподвижной фазе должен быть постоянным [14]. В литературе показано, что основными факторами, влияющими на величину подобных инкрементов в более сложных молекулах, являются положение алкила в структуре молекулы сорбата, наличие и природа заместителей при атоме углерода в α -положе-

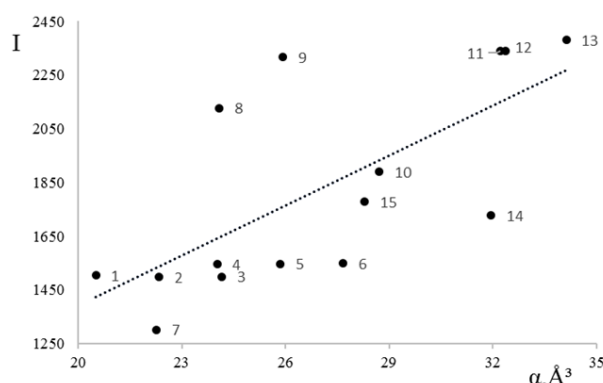


Рис. 1. Зависимость значений логарифмических индексов удерживания от поляризуемости производных бензимидазола
Fig. 1. Dependence of the values of logarithmic retention indices on the polarizability of benzimidazole derivatives

нии относительно анализируемого варьируемого фрагмента структуры, а также наличие и природа гетероатома в молекуле сорбата [10, 15, 16]. Так, например, авторами [17] установлено существенное изменение вклада метильного радикала в удерживание в производных тиафена, фурана, дитиолана и др. по сравнению с соответствующими производными метилциклопентана и метилциклогексана.

Для исследованных нами производных бензимидазола характерны следующие вариации вкладов $\delta I(\text{CH}_2)$ и $\delta I(\text{CH}_3)$ в удерживание. Так, для веществ **1-3** и **4-6** значения ИУ практически не изменяются, другими словами, вклад дополнительного метиленового звена в заместителе в удерживание этих соединений оказывается минимальным. Из сопоставления ИУ пар веществ **1-4**, **2-5**, **3-6** следует, что вклад метильных радикалов, находящихся в положениях 5 или 6, в удерживание веществ **4-6** несущественно возрастает (примерно на 40-50 ед. индекса на два метильных радикала, или, предполагая аддитивность вкладов, на 20-25 ед. индекса на одну метильную группу), в то время как появление метила в положении 2 в веществах **8-9** приводит к резкому увеличению значений ИУ. Удовлетворительного объяснения минимальному значению ИУ вещества **7** аналогичного строения мы не нашли, однако, из литературы

известно, что в целом наиболее значительные отклонения в удерживании подобных соединений связаны как раз с наличием метильной группы, находящейся в положении 2 гетероцикла (α -положение по отношению к гетероатому). Особый статус такой группы отмечен еще в работах профессора Р.В. Головни с сотрудниками при исследовании хроматографического удерживания кислород-, серу- и азотсодержащих гетероциклов в условиях газовой хроматографии [10, 16, 17]. Таким образом, в целом можно резюмировать, что существенные различия в значениях вклада метильных и метиленовых групп в удерживание обусловлены, прежде всего, положением этих радикалов, особенно относительно гетероатома в структуре молекулы,

Перечисленными выше обстоятельствами можно, вероятно, объяснить отсутствие строгой корреляции между удерживанием и физико-химическими параметрами, а также молярной массой и числом атомов углерода для всех исследованных производных бензимидазола, что иллюстрируют приведенные в качестве примера на рис. 1 графики. Из рисунка следует, что при общей симбатности в изменении этих параметров на графике можно условно выделить две корреляционные серии, соответствующие гомологам **1-3** с удлинением углеродной

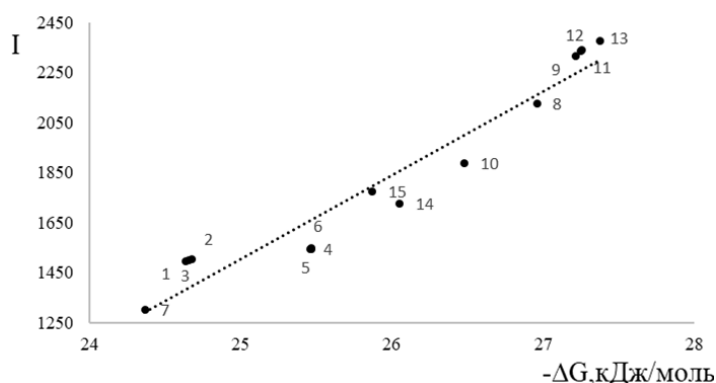


Рис. 2. Корреляция между значениями логарифмических ИУ и величиной энергии Гиббса

Fig. 2. Correlation between logarithmic RI and the Gibbs energy

цепи в алкоксигруппе, соединенной с атомом азота в положении 1, и веществам 4-6 с таким же изменением длины углеродной цепи в алкоксигруппе, но дополнительно содержащим два метильных радикала в положениях 5 и 6. Практическое отсутствие пропорциональности между ИУ и поляризуемостью гомологов с метильным радикалом в положении 2 (вещества 7-9) обусловлено, вероятно, описанными выше эффектами. К сожалению, отсутствие данных не позволило сделать выводы о соответствующих корреляциях для других гомологов.

В целом же параметры удерживания исследованных соединений пропорциональны изменению свободной энергии, связанному с процессом хроматографического распределения, следовательно, соотношения между структурой разделяемых веществ и их хроматографическими параметрами можно рассматривать как пример линейного соотношения свободной энергии (ЛССЭ) [18]. Применимость ЛССЭ для характеристики удерживания производных бензимидазола иллюстрирует график зависимости индексов Ковача (I) от изменения дифференциальной энергии Гиббса (ΔG), приведенный на рис. 2.

Заключение

Таким образом, можно заключить, что несмотря на определяющий вклад бензимидазольного фрагмента в удерживание

исследованных соединений на неполярной фазе, весьма существенное влияние на сорбционные характеристики этих соединений оказывает различное положение алкильных радикалов в этом фрагменте. Отсутствие пропорциональности в изменении ИУ с изменением физико-химических параметров молекул, а также аномалия вклада метильных радикалов и метиленовых звеньев в удерживание являются результатом различных внутримолекулярных электронных эффектов, что согласуется с литературными данными. Можно предположить также, что определенную роль в появлении подобных аномалий играет присутствие дополнительного гетероатома в структуре алкильных заместителей в молекулах гетероциклов, для оценки влияния которого, однако, необходимы дополнительные исследования. Установление подобных закономерностей удерживания может оказаться весьма полезным при прогнозировании величин удерживания новых синтезируемых веществ аналогичной химической природы.

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. Katritzky A.R., Maran U., Lobanov V.S., Karelson M. Structurally diverse quantitative structure-property relationship correlations of technologically relevant physical properties // *Journal of chemical information and computer sciences*. 2000. Vol. 40, no 1, P. 1-18.
2. Heberger K. Quantitative structure–(chromatographic) retention relationships // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1158. P. 273-305.
3. Baranowska I., Magiera S., Baranowski J. Clinical applications of fast liquid chromatography: a review on the analysis of cardiovascular drugs and their metabolites // *Journal of Chromatography B*. 2013. Vol. 927. P. 54-79.
4. Nagaraju Kerru N., Gummidi L., Madhila S., Gangu K.K., Jonnalagadda S.B. A Review on Recent Advances in Nitrogen-Containing Molecules and Their Biological Applications // *Molecules*. 2020. Vol. 25. P. 1909.
5. Mohammad Sajjad Abdighahroudi, Holger V. Lutze, Torsten C. Schmidt. Development of an LC-MS method for determination of nitrogen-containing heterocycles using mixed-mode liquid chromatography // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2020. Vol. 412. P. 4921-4930.
6. Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Белоусова З.П. Исследование хроматографического поведения некоторых производных бензимидазола в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 6. С. 821-830.
7. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М. ВШ. 1986. 360 с.
8. Гишон Г., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. В двух частях. Часть II. Перевод с английского канд. хим. наук А. Е. Ермошкина под редакцией д-ра хим. наук, профессора О. Г.-Ларионов. Ч. 2. М. Мир. 1991. 375с.
9. Зенкевич И.Г. Применение рекуррентных соотношений в хроматографии // *Журнал физической химии*. 2008. Т. 82, № 6. С. 1012-1018.
10. Головня Р.В., Мишарина Т.А. Термодинамические характеристики сорбции гетероциклических соединений в капиллярной газовой хроматографии // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 1996, № 8. С. 2033-2038.
11. Константинова К.К., Курбатова С.В. Сорбционные свойства производных адамантана // *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79, №8. С. 1265-1274.
12. Белоусова З.П. Синтез и биологическая активность симметричных и несимметричных производных 1n-азолов. Дисс. докт. хим. наук. М. 2019. 36 с.
13. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. 2-е перераб. изд. / Пер. с англ. Ф.В. Зайцевой и А.В. Курчава. М. Мир. 2009. 728 с.
14. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. Москва, Мир, 1977, 256 с.
15. Зенкевич И.Г. Выявление аномалий газохроматографических индексов удерживания гомологов на основании их гомологических инкрементов // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95, № 8. С. 1269-1277.
16. Головня Р.В., Самусенко А.Л., Дмитриев Л.Б. Прогнозирование индексов удерживания метилзамещенных пиридинов в капиллярной газовой хроматографии на основании принципа неаддитивности изменения энергии сорбции // *Известия Академии наук СССР. Сер.хим.* 1987. №10. С. 2234-2239.
17. Головня Р.В., Журавлева Л.Л., Кузьменко И.Е. Определение термодинамических функций сорбции циклогексил-, пиперидил-, морфолил- и тиоморфолил-н-алканов в капиллярной газовой хроматографии // *Известия академии наук. Сер.хим.* 1996. №8. С. 2030-2032.
18. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М. МГУ. 1983. 344 с.

References

1. Katritzky A.R., Maran U., Lobanov V.S., Karelson M. Structurally diverse quantitative structure-property relationship correlations of technologically relevant physical properties. *Journal of chemical information and computer sciences*. 2000; 40(1): 1-18. <https://doi.org/10.1021/ci9903206>
2. Heberger K. Quantitative structure–(chromatographic) retention relationships. *Journal of Chromatography A*. 2007; 1158: 273-305. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.108>
3. Baranowska I., Magiera S., Baranowski J. Clinical applications of fast liquid chromatography: a review on the analysis of cardiovascular drugs and their metabolites. *Journal of Chromatography. B*. 2013; 927: 54-79. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.02.002>
4. Nagaraju Kerru N., Gummidi L., Maddala S., Gangu K.K., Jonnalagadda S.B. A Review on Recent Advances in Nitrogen-Containing Molecules and Their Biological Applications. *Molecules*. 2020; 25: 1909. <https://doi.org/10.3390/molecules25081909>
5. Mohammad Sajjad Abdighahroudi, Holger V. Lutze, Torsten C. Schmidt, Development of an LC-MS method for determination of nitrogen-containing heterocycles using mixed-mode liquid chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2020; 412: 4921-4930. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02665-x>
6. Shafigulin R.V., Bulanova A.V., Belousova Z.P. Issledovanie hromatograficheskogo povedeniya nekotoryh proizvodnyh benzimidazola v usloviyah obrashhenno-fazovoy VJeZhH. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*. 2016; 16(6): 821-830. (In Russ.)
7. Kiselev A.V. Mezhmolekuljarnye vzaimodejstvija v adsorbicii i hromatografii. M., VSh, 1986, 360 p. (In Russ.)
8. Gioshon G., Gijemen K. Kolichestvennaja gazovaja hromatografija. V dvuh chastjah. Chast' II. Perevod s anglijskogo kand. him. nauk A. E. Ermoshkina pod redakciej d-ra him. nauk, professora O. G.-Larionov. Ch. 2. Moscow, Mir, 1991, 375 p.
9. Zenkevich I.G. The use of recurrent equations in chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry. A*. 2008; 82(6): 886-892. <https://doi.org/10.1134/S0036024408060022>
10. Golovnya R.V., Misharina T.A. Thermodynamic characteristics of sorption of heterocyclic compounds in capillary gas chromatography. *Russian Chemical Bulletin*. 1996; 45(8): 1928-1933. <https://doi.org/10.1007/BF01457779>
11. Konstantinova K.K., Kurbatova S.V. Sorption properties of adamantane derivatives. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006; 79(8): 1251-1259. <https://doi.org/10.1134/S1070427206080076>
12. Belousova Z.P. Sintez i biologicheskaja aktivnost' simmetrichnyh i nesimmetrichnyh proizvodnyh 1n-azolov. Diss. doct. chem. nauk. M., 2019, 36 p. (In Russ.)
13. Dzhoul' Dzh., Mills K. Himija geterociklicheskie soedinenij. 2-e pererab. izd. Per. s ang. F.V. Zajcevoj i A.V. Kurchava. M., Mir, 2009, 728 p.
14. Supina V. Nasadochnye kolonki v gazovoj hromatografii. M., Mir, 1977, 256 p.
15. Zenkevich I.G. Determination of anomalies of gas chromatographic retention indices for homologs based on their homologous increments. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021; 95(8): 1720-1728. DOI:10.1134/S003602442107030X.
16. Golovnya R.V., Samusenko A.L., Dmitriev L.B. Prediction retention indices of methyl-substituted pyridines in gas capillary chromatography on the basis of the principle of the nonadditive change in the energy of sorption. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Ser. Khim*. 1987; 10: 2069-2074. (In Russ.)
17. Goiovnya R.V. Zhuravleva L.L., Kuz'menko I. E. Determination of thermodynamic functions of sorption for cyclohexyl-, piperidyl-, morpholyl-, and thiomorpholyl- n-alkanes by capillary gas-liquid chromatography. *Russian Chemical Bulletin*. 1996; 45(8): 1925-1927. <https://doi.org/10.1007/BF01457778>



18. Lopatkin A.A. Teoreticheskie osnovy fizicheskoy adsorbtsii. M., Izd-vo MGU, 1983, 344 p. (In Russ.).

Информация об авторах / Information about the authors

А.Ю. Холин – аспирант кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета, Самара, Россия

Е.А. Колосова – к.х.н., доцент кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета, Самара, Россия

С.В. Курбатова – д.х.н., профессор кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета, Самара, Россия

A.Yu. Kholin – post-graduate student, the department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russia

E.A. Kolosova – PhD (chemistry), docent, Samara University, Samara, Russia

S.V. Kurbatova – professor, grand Ph.D (chemistry), department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russia, E-mail: curbatsv@gmail.com

Статья поступила в редакцию 07.04.2023; одобрена после рецензирования 14.09.2023; принята к публикации 20.09.2023.

The article was submitted 07.04. 2023; approved after reviewing 14.09.2023; accepted for publication 20.09.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11707

Адсорбционные свойства поверхности Силохрома С-80, модифицированного ализарином алюминия

Евгения Андреевна ПахнUTOва^{1✉}, Юрий Геннадьевич Слижов²

Томский государственный университет, Томск, Россия, pakhnutovae@mail.ru[✉]

Аннотация. Материалы на основе кремнезема находят широкое применение в процессах концентрирования и разделения различных органических веществ. Успешное использование SiO₂ обусловлено его химической стойкостью, термической стабильностью, природой и распределением функциональных групп на поверхности, а также возможностью создания на его основе материалов с определенными текстурными характеристиками, которые регулируются условиями синтеза и модифицированием поверхности. Для решения конкретных задач хроматографии необходимо получать новые адсорбенты с закрепленными функциональными группами, слоями или элементами, путем варьирования которых меняется число и типы адсорбционных центров исходной поверхности. В качестве перспективных модифицирующих добавок, представляющих особый интерес, применяют хелатные комплексы переходных металлов, в том числе нанесенных в виде адсорбционных слоев. В данной работе изучен физико-химическими методами SiO₂ на основе Силохрома С-80, модифицированный ализарином алюминия. Термогравиметрией установлено, что ализаринат алюминия устойчив до 270°C. С помощью адсорбционной порометрии показано, что модифицирование кремнезема приводит к снижению средних диаметров и суммарных объемов пор, площадей удельной поверхности от 84 до 79 м²/г. Методами ИК и КР-спектроскопии доказано закрепление хелатов на поверхности Силохрома.

Газохроматографическим методом изучены процессы адсорбции органических соединений (n-алканов, нитрометана, гептена-1, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов), способных к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Модифицирование кремнезема ализаринсодержащим комплексом способствует изменению констант Генри адсорбции, вкладов специфических взаимодействий в теплоту адсорбции. При этом наибольшие значения $\Delta \bar{q}_{\text{dif},1(\text{снет})}$ характерны для органических соединений, склонных к донорно-акцепторному и π -комплексобразованию.

Согласно анализу компенсационных термодинамических зависимостей $\bar{q}_{\text{dif},1} - \Delta \bar{S}_{1,c}^S$ показано, что энтропия является определяющим термодинамическим параметром при адсорбции тестовых соединений на поверхности исследуемых хроматографических материалов.

Ключевые слова: газовая хроматография, ализарин, кремнезем, Силохром С-80, ализаринат алюминия.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект №0721-2020-0037).

Для цитирования: ПахнUTOва Е.А., Слижов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхности Силохрома С-80, модифицированного ализарином алюминия // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 800-810. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11707>

Original article

Adsorption properties of the surface of Silochrome S-80 modified with aluminium alizarinate

Evgenia A. Pakhnutova[✉], Yuri G. Slizhov

Tomsk State University, Tomsk, Russia, pakhnutovae@mail.ru[✉]

Abstract. Silica-based materials are widely used in the processes of concentration and separation of various organic substances. Successful use of SiO₂ is due to its chemical resistance, thermal stability, the nature and



distribution of functional groups on the surface, as well as the possibility of creating materials based on it with certain textural characteristics, which are regulated by synthesis conditions and surface modification. For the solution of specific problems of chromatography, it is necessary to obtain new adsorbents with fixed functional groups, layers or elements, by varying which the number and types of adsorption centres of the original surface change. Chelate complexes of transition metals, including those deposited in the form of adsorption layers, are used as promising modifying additives of particular interest. In this work, SiO₂ based on Silochrome S-80, modified with aluminium alizarinate was studied by physicochemical method. Using thermogravimetry it was established that aluminium alizarinate is stable up to 270 °C. Using adsorption porosimetry, it was shown that modification of silica leads to a decrease in the average diameters and total volumes of pores, and specific surface areas from 84 to 79 m²/g. Using IR and Raman spectroscopy, the fixation of chelates on the surface of Silochrome was proven.

The gas chromatographic method was used to study the adsorption processes of organic compounds (n-alkanes, nitromethane, heptene-1, aromatic hydrocarbons, ketones and alcohols) capable of various types of intermolecular interactions. The modification of silica with an alizarin-containing complex contributes to a change in the Henry adsorption constants and the contributions of specific interactions to the heat of adsorption. In this case, the highest values of $\Delta \bar{q}_{\text{dif},1(\text{special})}$ are characteristic of organic compounds prone to donor-acceptor and π -complex formation.

According to the analysis of compensation thermodynamic dependencies $\bar{q}_{\text{dif},1} - \Delta \bar{S}_{1,c}^S$ it was shown that entropy is the determining thermodynamic parameter during the adsorption of test compounds on the surface of the studied chromatographic materials.

Keywords: gas chromatography, alizarin, silica, Silochrome S-80, aluminium alizarinate.

Acknowledgments: the work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 0721-2020-0037).

For citation: Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. Adsorption properties of the surface of Silochrome S-80 modified with aluminium alizarinate. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 800-810. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11707>

Введение

Широкое практическое применение кремнеземов и их модифицированных форм в различных областях научных исследований стало причиной огромного числа работ при изучении поверхностных свойств этих материалов с применением современных физико-химических методов, в числе которых газовая хроматография [1]. Материалы, полученные на основе диоксида кремния SiO₂, отличающегося высокой степенью химической чистоты, обеспечивающей их низкую каталитическую активность, термоустойчивость, развитую поверхность, используются в качестве высокоэффективных адсорбентов в аналитических целях при решении многочисленных задач по селективному разделению разнообразных смесей органических соединений и сорбционного концентрирования микропримесей [2-6].

В настоящее время среди значительного количества модифицирующих добавок, применяемых для улучшения хроматографического разделения различных

классов органических веществ [7-9], особый интерес представляют комбинированные фазы хелатов металлов, нанесенных на поверхность SiO₂ в качестве адсорбционных слоев [2,6]. Варьируя типы и количество адсорбционных центров на поверхности кремнеземов, целенаправленно синтезируют хроматографические сорбенты с заданными кислотно-основными, физико-химическими и хроматографическими свойствами [10].

Ализаринаты металлов являются хорошо изученными с использованием современных методов анализа (масс-спектрометрия, ВЭЖХ, ИК-спектроскопия, УФ-спектрофотометрия, ЯМР-спектроскопия, ТСХ, газовая хроматография) комплексными соединениями [11, 12] и применяются в качестве добавок для получения органо-неорганических гибридных пигментов [13], для модифицирования оксидов алюминия, цинка, циркония [14], создания мезопористых пленок на основе оксидов металлов [15].

Цель данной работы – получение нового сорбента на основе Силохрома С-80,

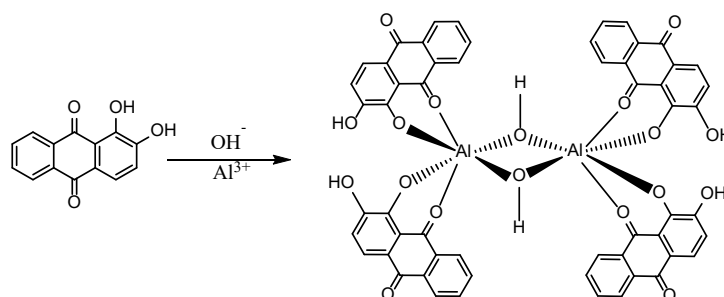


Рис. 1. Схема синтеза ализарината алюминия
Fig. 1. Scheme for the synthesis of aluminium alizarinate

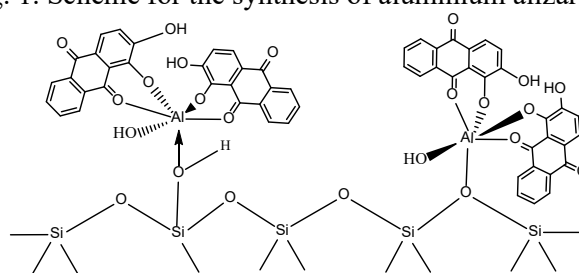


Рис. 2. Схема возможных вариантов адсорбции ализарината алюминия на поверхности Силохрома С-80

Fig. 2. Scheme of possible options for the adsorption of aluminium alizarinate on the surface of Silochrome S-80

модифицированного ализаринатом алюминия, изучение влияния хелата на полярность SiO_2 , термодинамические характеристики адсорбции органических веществ разных классов на его поверхности, а также исследование возможности применения полученного материала для селективных газохроматографических разделений многокомпонентных смесей.

Экспериментальная часть

Для получения хроматографического сорбента в качестве основы использовали мезопористый кремнезем диоксид кремния марки Силохром С-80 (фракция 0.200-0.355 мм). Модификатором поверхности С-80 был выбран ализаринат алюминия, полученный следующим образом [14]: в воде растворяли 0.005 г гексагидрата хлорида алюминия, 0.01 М раствор ализарина – в 0.025 М растворе гидроксида натрия. После смешивания в соотношении 1:3 добавляли буферный раствор (30 см³ 0.2 М NaOH и 0.2 М KH_2PO_4 в 200 см³ дистиллированной воды) для поддержания pH=7. Согласно литературным данным [13-16] реакция идет с

формированием комплексного соединения стехиометрической структуры $\text{Az}/\text{Al}^{3+} = 1:1, 2:1$; рис. 1

Синтезированный хелатный комплекс отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, с последующей сушкой при 120°C. Ализаринат алюминия наносили на поверхность SiO_2 в количестве 5% от массы С-80 из раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ методом постепенного испарения растворителя [17, 18]. Схематично модифицированную поверхность можно представить следующим образом (рис.2).

Для подтверждения структуры ализарината алюминия использовали данные ИК-, КР-спектроскопии, полученные на спектрометрах «Agilent Technologies» и «Nicolet NXR 9650» соответственно. С помощью термогравиметрическому анализа в диапазоне температур 25-1000°C и скоростью нагрева 10°C/мин («Netzsch STA 449 C») определена устойчивость полученного комплекса.

Параметры площадей удельной поверхности и пористости кремнеземов, до и после модифицирования, рассчитывали

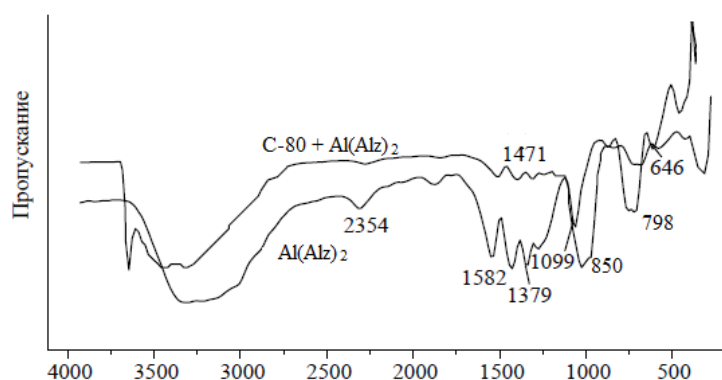


Рис. 3. ИК-спектры ализарината алюминия и модифицированного С-80
 Fig. 3. IR spectra of aluminium alizarinate and modified C-80

из изотерм низкотемпературной адсорбции азота после вакуумирования образцов сорбентов при 200°C в течение 120 минут (газо-адсорбционный анализатор «TriStar II») методом БЭТ.

Газовая хроматография была применена для изучения полярности поверхности сорбентов по методу Роршайндера и адсорбционных свойств исходного, модифицированного Силохрома С-80. Исследования осуществляли на газовом хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме при температурах от 150 до 250°C, скорость газа-носителя (гелий) – 30 см³/мин, стеклянные насадочные колонки (1.2 м×3 мм). По удерживанию метана определяли мертвое время.

Адсорбатами были выбраны органические вещества различных классов, способные к донорно-акцепторным, дисперсионным, ориентационным, π-взаимодействиям и др. дозирование которых проводили в виде паровоздушных смесей микрошприцем (0.05 мкл). Из данных хроматограмм рассчитывали удельные удерживаемые объемы (V_g), значения которых не зависели от скорости газа-носителя, что позволило считать экспериментальные условия квазиравновесными, а константы Генри адсорбции – пропорциональными V_g (стандартные состояния вещества: концентрация вещества в адсорбированном состоянии 1 мкмоль/г, в газовой фазе – 1 мкмоль/см³).

Исходя из известной линейной зависимости [18]

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta S_{1,C}^{S^0}}{R} + 1,$$

в данной работе рассчитывали термодинамические характеристики адсорбции: изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии и $\bar{q}_{dif,1} = -\bar{U}$ – дифференциальную молярную теплоту адсорбции. Погрешность эксперимента при определении $V_{g,1}$, см³/г не превышала 2%, $\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль и $\Delta S_{1,C}^{S^0}$, Дж/(моль×К) – 3 кДж/моль и 7.0 Дж/(моль×К) соответственно.

Для органических тестовых соединений вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta \bar{q}_{dif,1}(\text{спец})$ в общую энергию адсорбции на поверхности С-80 оценивали по разности $\bar{q}_{dif,1}$ адсорбата и неспецифически адсорбирующего нормального алкана с тем же значением полярности α [18, 19]:

$$\Delta \bar{q}_{dif,1}(\text{спец}) = \bar{q}_{dif,1}(\text{сорбата}) - \bar{q}_{dif,1}(\text{н-алкана}).$$

Обсуждение результатов

В ИК-спектрах ализарината алюминия и модифицированной им поверхности кремнезема (рис.3) наблюдаются полосы поглощения в области 3550-3350 см⁻¹, которые описывают внутримолекулярные водородные и π-связи, а также присутствие в изучаемых образцах молекул H₂O. Большинство характеристических

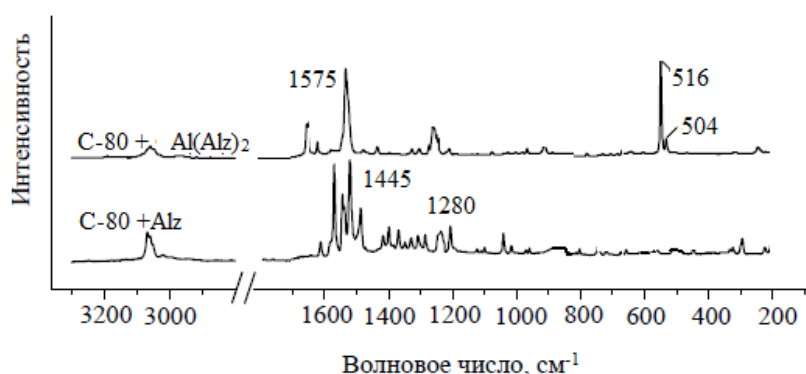


Рис. 4. КР-спектры ализарината алюминия и модифицированного C-80
 Fig. 4. Raman spectra of aluminium alizarinate and modified C-80

Таблица 1. Геометрические характеристики поверхности для исследуемых адсорбентов
 Table 1. Geometric characteristics of the surface for the studied adsorbents

Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г (от-нос. по-грешность $\Delta \pm 10\%$)	Суммар-ный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	$S_{БЭТ}$	K_G	R
Силохром С-80	84	0.82	42	130	14	0.999
Силохром С-80 + али-заринат алюминия	79	0.74	35	113	11	0.999

полос поглощения представляют колеба-ния основных связей ализарина в молеку-лах хелатного комплекса. Полосы в обла-сти групповых частот: 3070-3020 см⁻¹ ха-рактеризуют валентные колебания связей $\nu(C-H)$, максимумы 1582-1471 см⁻¹ – ко-лебания кратных связей $C=C$ ализарино-вого кольца, в диапазоне «отпечатков пальцев» определяются валентные $\nu(C-O)$ – 1330 см⁻¹, в интервале 900-670 см⁻¹ – деформационные колебания $\delta(C-H)$ связей.

Основные и деформационные колеба-ния скелета кремнезема в ИК-спектрах расположены в области частот ниже 1200 см⁻¹: полоса 1099 см⁻¹ описы-вает валентные колебания связей кремний-кис-лород $\nu(O-Si-O)$; колебание 798 см⁻¹ ха-рактерно для мостиковых связей $\nu(Si-O-Si)$; деформационные колебания $\delta(O-Si-O)$ дают максимумы в области 450-550 см⁻¹ [20].

КР-спектры ализарина и его комплек-сного соединения на поверхности SiO₂ представлены на рисунке 4. По сравне-нию с ализарином, в колебательной структуре которого высокой интенсивно-стью отмечены симметричные валентные

колебания C-H связей ароматических ко-лец в областях 1575, 1445 и 1280 см⁻¹, его комплекс представлен менее выраже-нными колебательными характеристиками по причине изменений в плоскостной симметрии хелата после контакта с по-верхностью твердого носителя [21]. Наличие связи металл-кислород подтве-рждается появлением полосы в КР-спектре в области 516 см⁻¹ [20-21].

С помощью адсорбционной поромет-рии (табл. 1) установлено, что модифици-рование поверхности Силохрома С-80 ализарином алюминия способствует изменению геометрических характери-стик поверхности: незначительному сни-жению средних диаметров и суммарных объемов пор, $S_{уд}$ от 84 до 79 м²/г. Суже-ние пористости твердого носителя обу-словлено, по-видимому, заполнением мелких пор ализарином алюминия. Константы БЭТ и Генри адсорбции с до-статочно высокими численными значени-ями, а также близость коэффициента кор-реляции R к единице, говорят о примени-мости используемого в данной работе ме



Таблица 2. Индексы Ковача и коэффициенты хроматографической полярности тестовых соединений и их сумма для исходного Силохрома С-80 и модифицированного ализарином алюминия при 150°C

Table 2. Kovacs indices and chromatographic polarity coefficients of the test compounds and their sum for the original Silochrome S-80 and modified with aluminium alizarinate at 150°C

Адсорбент	бензол		этанол		бутанон-2		нитрометан		$\Sigma_{(X,Y,Z,U)}$
	I	X	I	Y	I	Z	I	U	
Силохром С-80	741	2.03	895	6.00	1055	11.85	828	4.76	24.64
Силохром С-80 + ализарионат алюминия	656	2.17	687	4.20	881	4.46	619	5.36	16.19

года БЭТ с изучением процессов низкотемпературной адсорбции N_2 на SiO_2 и хелатсодержащем адсорбенте [22]. По данным термогравиметрии ализарионат алюминия устойчив до 270°C.

Исследования хроматографических свойств С-80 и модифицированного на его основе ализарином алюминия адсорбента проводили с применением адсорбатов, проявляющих различные межмолекулярные взаимодействия: бутанон-2 (Z) – ориентационное взаимодействие и слабое донорно-акцепторное комплексобразование, образование Н-связей, нитрометан (U) – донорно-акцепторные взаимодействия, этанол (Y) – образование водородных связей, бензол (X) – π - π -взаимодействия.

Оценку полярности, результаты которой представлены в табл.2 осуществляли относительно Карбопака В. Рассчитанные значения индексов удерживания Ковача и коэффициентов Роршнайдера указывают на снижение полярности С-80 при нанесении на поверхность хелата металла, что связано с экранированием силанольных групп поверхности кремнезема модифицирующей добавкой и формированием новых активных центров.

Процессы адсорбции на поверхности С-80 детально изучали при высоких температурах колонки и малых объемах вводимой пробы, используя значения констант Генри $K_{1,C}$, термодинамических характеристик удерживания адсорбатов, определенных на основе экспериментально полученных величин удельных удерживаемых объемов.

Значения констант $K_{1,C}$ n-алканов (С₆-С₉), дисперсионно адсорбирующихся на кремнеземной поверхности, увеличиваются при нанесении на С-80 ализариinata алюминия, что связано с ростом неспецифической активности адсорбционных центров и их концентрации (табл. 3). Для бензола константа Генри адсорбции изменяется в результате взаимодействий π -электронов кольца с хелатсодержащей поверхностью. При изучении донорно-акцепторных взаимодействий с акцепторами (на примере нитрометана) и с донорами (на примере бутанона-2) электронов, а также образования Н-связей (на примере этанола) наблюдается рост констант $K_{1,C}$ и значений $K_{1,C(модиф)}/K_{1,C(I)}$ при модифицировании кремнезема комплексом ализариinata. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$, и $\Delta S_{1,C}^{S^0}$, рассчитанные на основе данных хроматографического эксперимента и температурных зависимостей констант Генри $K_{1,C}$ свидетельствуют о росте адсорбционного потенциала исследуемого модифицированного сорбента (табл.3): для алифатических углеводородов – до 30 кДж/моль, бензола – до 27 кДж/моль, нитрометана – до 23 кДж/моль, этилового спирта – до 31 кДж/моль, что обусловлено снижением подвижности молекул адсорбатов на синтезированном хроматографическом материале.

Температурные линейные зависимости логарифма констант Генри ($K_{1,C}$) адсорбатов различных классов и $1000/T$ для Силохрома С-80 и сорбента на его основе, характеризующиеся монотонным

Таблица 3. Константы Генри адсорбции ($K_{I,C}$), значения $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$, величины $\bar{q}_{dif,1}$ и $-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ тестовых соединений на исходном Силохроме С-80 (I) и модифицированном ализарином алюминия

Table 3. Henry's constants of adsorption ($K_{I,C}$), values of $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$, $\bar{q}_{dif,1}$ and $-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ test compounds on the original Silokhrom S-80 (I) and modified aluminium alizarinate

Соединение	$K_{I,C}(\text{см}^3/\text{м}^2)$		$K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$	$\bar{q}_{dif,1}$		$-\Delta S_{1,C}^{S^0}$	
	I	II		I	II	I	II
н-Гексан	0.017	0.046	5.7	26.6	60.5	105.1	170.9
н-Гептан	0.025	0.077	4.3	29.3	62.4	108.4	172.9
н-Октан	0.039	0.170	4.4	32.0	64.1	110.9	174.6
н-Нонан	0.059	0.305	5.1	34.6	65.9	113.5	173.9
Нитрометан	0.044	0.051	1.2	41.0	64.6	131.2	185.7
Бензол	0.025	0.062	0.8	39.5	67.6	132.5	191.2
Этанол	0.058	0.072	2.5	26.4	57.6	94.2	166.1
Бутанон-2	0.348	0.274	4.5	61.0	66.4	161.2	176.1
Гептен-1	0.024	0.150	5.4	44.9	48.8	144.9	152.3

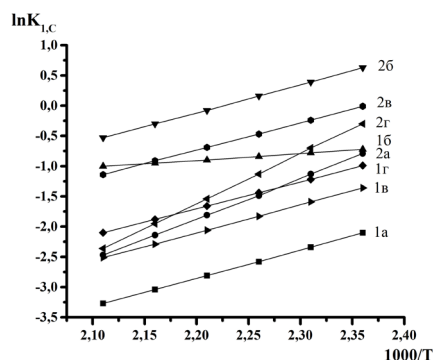


Рис. 5. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а), бутанона-2 (б), нитрометана (в) и этанола (г) от обратной температуры на Силохроме С-80 (1) и С-80, импрегнированном ализарином алюминия (2)

Fig. 5. Dependences of the logarithm of Henry's constant of adsorption of benzene (a), butanone-2 (b), nitromethane (c), and ethanol (d) on the reciprocal temperature on the Silokhrom S-80 (1) and modified of aluminium alizarinate (2)

уменьшением значений $K_{I,C}$ с ростом температуры, представлены на рисунке 5. В случае адсорбции алканов, гептена-1, нитрометана не наблюдается изменений угла наклона прямых $\ln K_{I,C} - 1000/T$. Модифицирование Силохрома С-80 ализарином алюминия приводит к повышению значений констант Генри адсорбции (табл. 3) кетонов, ароматических углеводородов, спиртов, при этом наблюдается

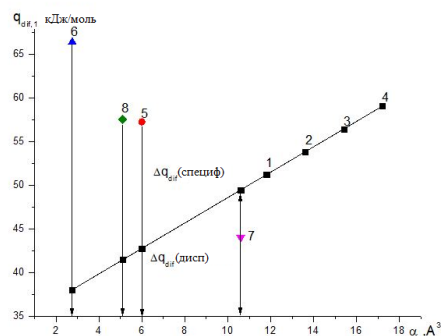


Рис. 6. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для Силохрома С-80, модифицированного ализарином алюминия: 1 – н-гексан, 2 – н-гептан, 3 – н-октан, 4 – н-нонан, 5 – бензол, 6 – нитрометан, 7 – бутанон-2, 8 – этанол

Fig. 6. Dependence of the heat of adsorption on polarizability for Silokhrom S-80 modified with aluminium alizarinate: 1 – n-hexane, 2 – n-heptane, 3 – n-octane, 4 – n-nonane, 5 – benzene, 6 – nitropropane, 7 – butanone-2, 8 – ethanol

изменение угла наклона прямой зависимости $\ln K_{I,C}$ от $1000/T$, обусловленное появлением новых активных сорбционных центров поверхности различной силы и концентрации, проявляющих донорно-акцепторные, ориентационные и π -взаимодействия в системе адсорбат-адсорбент [20], а также указывает на влияние модифицирующей добавки в энтропийную составляющую энергии адсорбции.

Таблица 4. Значения энергии специфических $\Delta q_{dif,1(спец)}$ взаимодействий для исходного Силохрома С-80 (I) и модифицированного ализарином алюминия и их вклад ($\Delta q_{dif,1(спец)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %) в общую энергию адсорбции

Table 4. Energy values of specific $\Delta q_{dif,1(spec)}$ interactions for the original Silokhrom S-120 (I) and modified aluminium alizarinate and their contribution ($\Delta q_{dif,1(spec)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %) to the total adsorption energy

Соединение	$\Delta q_{dif,1(спец)}$	$\Delta q_{dif,1(спец)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %	$\Delta q_{dif,1(спец)}$	$\Delta q_{dif,1(спец)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %
	I		II	
Бензол	14.7	37	15.2	38
Нитрометан	23.0	71	41.2	78
Бутанон-2	46.8	56	47.6	58
Этанол	4.7	36	9.7	47

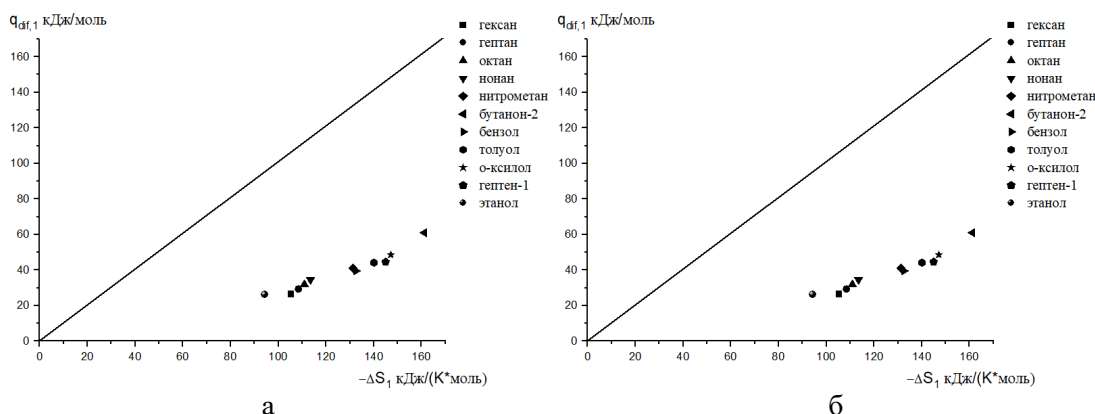


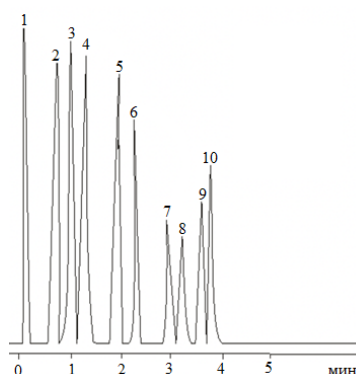
Рис. 7. Компенсационная зависимость между теплотой и изменением энтропии адсорбции для тестовых адсорбатов: а) Силохром С-80; б) Силохром С-80, модифицированный ализарином алюминия

Fig. 7. Compensation relationship between heat and change in adsorption entropy for test adsorbates: a) Silokhrom S-80 b) Silokhrom S-80 modified with aluminium alizarinate

На основании графических зависимостей, представленных на рис. 6, оценивали суммарный вклад межмолекулярных (ориентационных, индукционных специфических) взаимодействий в общую энергию адсорбции для системы «адсорбат-адсорбент», рассчитывая $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ для адсорбатов разных классов и сопоставляя полученные результаты со значениями $\bar{q}_{dif,1}$ гипотетического n-алкана с тем же значением поляризуемости [23, 24]. Для хелатсодержащего сорбента характерен большой вклад донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ (табл. 4). Значения $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ существенно увеличиваются в результате нанесения ализарината алюминия на SiO_2 : $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ для нитропропана составляет 78%, для бутанона-2

– 58% (за счет специфических ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий). Вклад $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ на Силохроме для бензола достигает 38% за счет π -взаимодействия с π -системой ализарината. Для этанола наблюдается снижение $\Delta q_{dif,1(спец)}$, что связано с экранированием полярной поверхности С-80 хелатом.

Сравнивая результаты исследований адсорбционных свойств Силохрома С-80, модифицированного ализаринатами Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [10] с сорбентом, содержащим ализаринат Al^{3+} , следует отметить его повышенную склонность к π - π -комплексобразованию и донорно-акцепторным взаимодействиям по данным термодинамических характеристик адсорбции.



1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – ацетилен, 5 – пропан, 6 – пропилен, 7 – изобутан, 8 – бутен-1, 9 – изопетан, 10 – пентан

Рис. 8. Хроматограмма смеси углеводородов на Силохроме С-80, импрегнированным ализарином алюминия в режиме программирования температуры от 40 до 80°C:
Fig. 8. Chromatogram of a mixture of hydrocarbons on Silochrome S-80, impregnated with aluminium alizarinate in temperature programming mode from 40 to 80°C:

На рис.5 представлены зависимости между $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta\bar{S}_{1,C}^S$, построенные для детального описания термодинамических характеристик процессов поверхности хроматографических материалов и с целью их сравнительного анализа. Согласно полученным результатам (рис. 7), можно сделать вывод об определяющей роли энтропийного фактора при адсорбции соединений различных классов на исследуемых Силохромах.

Модифицирование SiO_2 ализарином алюминия позволяет применять полученный сорбент для газохроматографических разделений смесей различного состава. В качестве примера на рис. 8 показано разделение смеси алканов и алкенов (C_1-C_5) различного состава и строения в режиме программирования температуры от 40 до 80°C на новом хелатсодержащем сорбенте.

Заключение

С использованием комплекса физико-химических методов анализа в работе определена термостабильность, площадь удельной поверхности, пористость хроматографических сорбентов на основе Силохрома С-80, импрегнированного ализарином алюминия.

Модифицирование кремнезема ализарином содержащим хелатом приводит к росту констант Генри, термодинамических характеристик адсорбции по отношению ко всем органическим адсорбатам и способствует росту вклада специфических взаимодействий в теплоту адсорбции: увеличивается вклад донорно-акцепторного и π -комплексообразования в общую энергию адсорбции. Анализ компенсационных термодинамических зависимостей позволил сделать вывод, что при адсорбции исследуемых органических соединений на хелатсодержащей поверхности определяющим термодинамическим параметром является энтропия.

На хроматографическом сорбенте на основе С-80, модифицированном ализарином алюминия успешно разделяются сложные смеси алканов и алкенов в режимах программирования температуры.

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. Lisichkin G.V. Himija Privitykh Poverhnostnykh Soedinenij. M., Fizmatlit, 2003: 592 p. (In Russ.)
2. Gavrilenko M.A., Slizhov Yu.G., Faustova Zh.V., Kasymova T.A., Sol-Gel Synthesis of Chelate Containing Materials for Gas Chromatography. *Advanced Materials Research*, 2014; 1040: 448-452.
3. Rodinkov O.V., Karpov D.S., Postnov V.N., Moskvina L.N., Kompozicionnye gidrofobnye sorbenty dlya koncentrirovaniya letuchih organicheskikh veshchestv iz vodnyh rastvorov. *Vestnik SPb un-ta*, 2007; 4(4): 77-83.
4. Zolotov Yu.A. Razdelenie i koncentrirovaniye v himicheskom analize. *Russian Chemical Journal*, 2005; 49 (2): 6-10. (In Russ.)
5. Patrushev Yu.V., Sidelnikov V.N. The properties of capillary columns with silica organic-inorganic MCM41 type porous layer stationary phase. *J. Chromatog. A*, 2014; 1351: 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.042>
6. Gavrilenko M A. Diss. cand. chem. nauk. Tomsk, 2016, 302 p. (In Russ.)
7. Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Stepanova R.F., Kuraeva YU.G., Tyurina E.S. Sorbcionnye i selektivnye svoystva kompozicionnogo sorbenta na osnove evtekhticheskoj smesi nematicheskikh zhidkih kristallov i metilirovannogo β -ciklodekstrina. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie*. 2011; 1 (35): 85-90.
8. Gus'kov V.Yu. Diss. cand. chem. nauk. Ufa, 2012, 140 p.
9. Karcova L.A., Bessonova E.A., Kolobova E.A. Ionnye zhidkosti – modifikatory hromatograficheskikh i elektroforeticheskikh system. *J. of Analytical Chemistry*, 2016; 71 (2): 147-158.
10. Pahnutova E.A., Slizhov YU.G. Issledovanie adsorbtsionnykh svoystv poverhnosti Silohroma S-80, modifitsirovannogo alizarinatami metallov. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(3): 299-309. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9336>
11. Soubayrol P., Dana G. Aluminium-27 solid-state NMR study of aluminium coordination complexes of alizarin. *Magnetic resonance in chemistry*, 1996; 34: 638-645. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199608\)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199608)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5)
12. Zhu L., Bai Y.-L., Zhao Y., Xing F., Li M.-X., Zhu S. Bis(2-pyridylmethyl)amine-functionalized alizarin: an efficient and simple colorimetric sensor for fluoride and a fluorescence turn-on sensor for Al^{3+} in an organic solution. *J. Dalton Transaction*. 2019; 48 (15): 5045-5047. <https://doi.org/10.1039/c9dt00859d>
13. Zhuang G., Pedetti S., Bourlier Y., Jonnard C., Méthivier P. Walter A., Pradier C.-M., Jaber M. New Insights into the Structure and Degradation of Alizarin Lake Pigments: Input of the Surface Study Approach. *J. Phys. Chem.*, 2020; 124 (23): 12370-12380. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00746>
14. Marzec A., Szadkowski B., Rogowski J., Maniukiewicz W., Szyrkowska M., Zaborski M. Characteristics of Hybrid Pigments Made from Alizarin Dye on a Mixed Oxide Host. *Materials*, 2019, 360 (12): 1-14. <https://doi.org/10.3390/ma12030360>
15. Fain, V.Y., Zaitsev B.E., Rabov M.A. Metal complexes with 1,5- and 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinones: Electronic absorption spectra and structure of ligands. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004; 30: 360-364. <https://doi.org/10.1134/S1070328406080136>
16. Marzec A., Szadkowski B., Rogowski J., Maniukiewicz W., Mozynski D., Zaborski M. Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019; 70: 427-438. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.005>
17. Supina VA. Nasadochnye kolonki v gazovoj hromatografii. M. Mir. 1977. 257 p.



18. Makarycheva A.I. Diss. kand.him.nauk. Tomsk, 2018, 185 p. (In Russ.)
19. Parkaeva S.A., Belyakova L.D., Revina A.A., Larionov O.G. Adsorbtsionnye svoystva kremnezema, modifitsirovannogo stabil'nymi nanochasticami palladiya, po dannym gazovoj 180 hromatografii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010; 10 (5): 713-722. <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/2100>
20. Ershov A.V., Mashin A.I., Karabanova I.A. Izuchenie kolebatel'nyh svoystv amorfnoho kremniya metodom IK-spektroskopii. N. Novgorod: NNGU. 2007, 24 p. (In Russ.)
21. Kolesov B.A. Prikladnaya KR-spektroskopiya. Novosibirsk, Izd-vo SORAN, 2018, 389 p.
22. Minakova T.S. Adsorbtsionnye processy na poverhnosti tverdyh tel. Uchebnoe posobie. Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta, 2007, 284 p.
23. Suhareva D.A., Gus'kov V.YU., Karpov S.I., Kudasheva F.H., Roessner F., Borodina E.V. Polyarnost' poverhnosti modifitsirovannogo metil'nymi i fenil'nymi grupami adsorbenta MSM-41 po dannym gazovoj hromatografii. *Russ. Journal of phys. chem.*, 2016; 90 (2): 285-289. <https://doi.org/10.7868/S0044453716020291> (In Russ.)
24. Faustova ZH.V., Pahnutova E.A., Matveeva T.N., Slizhov YU.G., Adsorbtsionnye svoystva poverhnostnyh sloev silikagelya, modifitsirovannyh acetilacetontami perekhodnyh metallov // *Vestn. MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennye nauki*, 2018; 77 (2): 114125. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2018-2-114-125> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Пахнута – к.х.н., инженер-исследователь лаборатории химической экологии, Томский государственный университет, Томск, Россия

Ю.Г. Слизов – к.х.н., заведующий кафедрой органической химии, Томский государственный университет, Томск, Россия

E.A. Pakhnutova – PhD, Research Engineer Chemical Ecology Laboratory, Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Yu.G. Slizhov – PhD, Head of the Department of Organic Chemistry, Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: decan@xf.tsu.ru

Статья поступила в редакцию 20.04.2023; одобрена после рецензирования 18.08.2023; принята к публикации 23.08.2023.

The article was submitted 20.04.2023; approved after reviewing 18.08.2023; accepted for publication 23.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.778.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11711

Физико-химические свойства суспензий на основе оксида алюминия и перспективы их применения

Сабухи Илич оглы Нифталиев¹, Ирина Владимировна Кузнецова¹,
Анастасия Дмитриевна Никифорова¹✉, Денис Сергеевич Сугатов¹,
Евгений Андреевич Аликин², Евгений Олегович Бакшеев³,
Владимир Николаевич Рычков³

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, nastyani-kifd@gmail.com✉

²ООО «Экоальянс», Новоуральск, Россия

³Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Аннотация. В качестве керамических носителей для трехмаршрутных автомобильных катализаторов используются кордиеритовые блоки сотовой структуры с каналами квадратного сечения. Нанесение каталитически активных слоев производят из суспензий на основе γ - Al_2O_3 , которая вводится во внутренний объем носителя. Приготовление суспензий включало в себя пропитку порошка Al_2O_3 растворами предшественников Pt, Eu, разбавление водой, помол до частиц со средним размером 4 мкм, задание кислотности в необходимом диапазоне.

Изучение физико-химических свойств (точка нулевого заряда, площадь удельной поверхности, размер частиц, объем пор, средний диаметр пор) суспензии, приготовленной на основе оксида алюминия и модифицированной ионами европия и платины, актуально из-за возможности применения в технологии трехмаршрутных катализаторов.

Параметры поверхности и пористости устанавливали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Величины $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ определяли весовым титрованием, pH точек находятся в пределах 6.01-7.1, следовательно, заданный диапазон кислотности не должен выходить за эти пределы. Процессы термодеструкции суспензий при нагревании исследовали методом термического анализа. В процессе нагревания от -100 до 250 °С наблюдали потерю массы в течение всего процесса нагревания. Обнаружены эндотермические эффекты, соответствующие плавлению льда, испарению влаги, разложению азотсодержащих соединений. Наибольшая потеря массы наблюдалась в образце оксида алюминия, модифицированном ионами европия и платины (Eu, Pt/ γ - Al_2O_3). Количественную оценку форм связей влаги в суспензии выполняли по экспериментальным зависимостям изменения массы образца ТГ и скорости изменения массы ДТГ в температурном интервале 270-380 К. По значениям энергии активации установлено, что механизм выхода влаги из образца Eu, Pt/ γ - Al_2O_3 отличается от других. Рассчитанные энергии активации выхода влаги имеют высокие значения (41-92 кДж/моль), что свидетельствует о связанном состоянии воды в структуре твердой фазы. Суспензию наносят на керамическую основу катализатора и обжигают при 500 °С, информация о механизме выхода влаги при нагревании суспензии поможет избежать снижения площади удельной поверхности.

Ключевые слова: трехмаршрутный катализатор, точка нулевого заряда, энергия активации, европий, платина.

Для цитирования: Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Никифорова А.Д., Сугатов Д.С., Аликин Е.О., Бакшеев Е.О., Рычков В.Н. Физико-химические свойства суспензий на основе оксида алюминия и перспективы их применения // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 811-821. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11711>

Original article

Physicochemical properties of suspensions based on aluminium oxide and prospects for their use

Sabukhi I. Niftaliev¹, Irina V. Kuznetsova¹, Anastasia D. Nikiforova¹✉,
Denis S. Sugatov¹, Evgeniy A. Alikin², Evgeniy O. Baksheev³, Vladimir N. Rychkov³

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, nastyanikifd@gmail.com✉

²ООО Ecoalliance, Novouralsk, Russia

³Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Cordierite blocks of a honeycomb structure with square cross-section channels are used as ceramic carriers for three-route automotive catalysts. Catalytically active layers are applied from suspensions based on γ -Al₂O₃, which is introduced into the internal volume of the carrier. The preparation of suspensions included impregnation of Al₂O₃ powder with solutions of Pt, Eu precursors, dilution with water, grinding to particles with an average size of 4 microns, setting acidity in the required range.

The study of the physicochemical properties (point of zero charge, specific surface area, particle size, pore volume, average pore diameter) of a suspension prepared on the basis of aluminium oxide and modified with europium and platinum ions is relevant due to the possibility of using three-path catalysts in technology.

The surface and porosity parameters were determined by low-temperature nitrogen adsorption/desorption.

pH_{zcp} values were determined by gravimetric titration, the pH of the points were in the range of 6.01-7.1, therefore, the specified acidity range should not be beyond these limits. The processes of thermal destruction of suspensions during heating were studied by thermal analysis. During the heating process from -100 to 250°C, a weight loss was observed throughout the heating process. Endothermic effects were discovered, corresponding to the melting of ice, evaporation of moisture, and decomposition of nitrogen-containing compounds. The greatest weight loss was observed in an aluminium oxide sample modified with europium and platinum ions (Eu,Pt/ γ -Al₂O₃). Quantitative assessment of the forms of moisture bonds in the suspension was carried out using experimental dependences on weight changes of the TG sample and the rate of change in the DTG weight in the temperature range of 270-380 K. Based on the activation energy values, it was established that the mechanism of moisture release from the Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ differs from others. The calculated activation energies for the release of moisture was high (41-92 kJ/mol), which indicates the bound state of water in the structure of the solid phase. The suspension was applied to a ceramic catalyst base and annealed at 500 °C, information about the mechanism of moisture release during heating of the suspension will help to avoid a decrease in the specific surface area.

Keywords: three-path catalyst, point of zero charge, activation energy, europium, platinum.

For citation: Niftaliev S.I., Kuznetsova I.V., Nikiforova A.D., Sugatov D.S., Alikin E.O., Baksheev E.O., Rychkov V.N. Physicochemical properties of suspensions based on aluminium oxide and prospects for their use. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 811-821. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11711>

Введение

Каталитически активное покрытие трехмаршрутного катализатора очистки выхлопных газов автомобилей получают путем нанесения суспензии, содержащей оксиды алюминия [1], циркония [2] и церия [3]. Суспензию, в свою очередь, получают путем пропитки оксидных носителей растворами солей платиновых металлов с последующим измельчением в водной среде.

γ -Al₂O₃ характеризуется высокой удельной поверхностью и объемом пор,

поэтому находит широкое применение для изготовления катализаторов, в том числе для очистки выхлопных газов.

Одной из основных причин дезактивации катализаторов является спекание оксидной матрицы, сопровождающееся снижением удельной площади поверхности [4]. Температура эксплуатации трехмаршрутного катализатора может достигать 900-1100°C, поэтому применение чистого γ -Al₂O₃ ограничено в данном диапазоне температур ввиду образования корунда, для которого характерны процессы рекристаллизации, сопровож-



дающиеся спеканием пористого каркаса оксида алюминия. С целью повышения термической стабильности поверхности и структуры оксида алюминия используют модификаторы – оксиды церия, циркония, лантана, европия, неодима и иттрия [6-8].

Величина и знак электрического заряда оксидных частиц алюминия обуславливают особенности формирования вокруг них двойного электрического слоя (ДЭС), от которого, в свою очередь, зависят их физико-химические и физико-механические свойства. Поэтому изучению электрического заряда частиц дисперсных суспензий уделяется большое внимание.

Важнейшей характеристикой ДЭС является рН точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$). Понятие «точки нулевого заряда (ТНЗ)» было введено Парксом и де Бруином в 1965 году [9]. Физический смысл понятия «точка нулевого заряда»: это такое состояние поверхности, когда число положительно и отрицательно заряженных центров одинаково. Если значение рН раствора будет превышать $pH_{ТНЗ}$ поверхности сорбента, то данный сорбент будет способен к поглощению в основном катионов. Если значения рН раствора ниже рН точки нулевого заряда, то сорбент поглощает, преимущественно, анионы. В настоящее время $pH_{ТНЗ}$ является одной из обязательно проводимых характеристик твердых сорбентов. Когда сорбенты представляют собой гидроксиды, оксиды, карбонаты, труднорастворимые гидролизующиеся соли, потенциалопределяющими ионами чаще всего являются гидроксильные группы OH^- и ионы гидроксония H_3O^+ [10, 11].

В обзоре [12] отмечены многочисленные исследования по определению точки нулевого заряда в $\gamma-Al_2O_3$. Значения $pH_{ТНЗ}$ находятся в интервале 6-9. Этот интервал значений связан с различиями в приготовлении материала, фоновыми электролитами, методикой определения.

Определены механизмы сорбции ионов H^+ и OH^- на поверхности оксида алюминия.

Исследование влияния факторов среды, значения рН, состава и концентрации растворов, температуры на значение ТНЗ мало представлено в литературе.

В работах [13-15] определены возможности создания системы $\gamma-Al_2O_3-Eu$ в присутствии малоновой, пиколиновой, гуминовой кислот. Системы были исследованы методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеновской абсорбционной спектроскопии EXAFS, флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением (TCSPC).

Система $Eu, Pt/\gamma-Al_2O_3$ платина может быть перспективной для применения в составе трехмаршрутных катализаторов. Однако результаты исследования систем подобного состава не представлены в открытых научных источниках. Поэтому изучение физико-химических свойств оксидной системы данного состава, в том числе определение физико-химических свойств суспензии, приготовленной на ее основе представляет высокий интерес.

Экспериментальная часть

Приготовление суспензий включало в себя пропитку порошка $\gamma-Al_2O_3$ растворами модификаторов, разбавление водой, помол до частиц со средним размером 4 мкм. Содержание твердого вещества суспензий составляло 40 мас.%. Массовая доля платины и европия в дисперсной фазе – 0.3 мас.% и 4.94 мас.%, соответственно.

Исследования проводились на 4 образцах:

1. $\gamma-Al_2O_3$; Sasol Germany;
2. Система $Pt/\gamma-Al_2O_3$, полученная пропиткой сухого оксида алюминия раствором соли платины;
3. Система $Eu/\gamma-Al_2O_3$ полученная пропиткой сухого оксида алюминия раствором нитрата европия;

Таблица 1. Температурная программа термической обработки образцов
Table 1. Temperature program for thermal treatment of samples

Сегмент	Температурный интервал, °С	Газ He, см ³ /с	Скорость нагревания (охлаждения), К/мин	Процесс
1	-100	70	5	охлаждение
2	-100-250	70	5	нагревание
3	100	70	0	изотермическая выдержка
4	100-250	70	5	нагревание

4. Система Eu,Pt/ γ -Al₂O₃, полученная пропиткой сухого оксида алюминия растворами нитрата европия и гексагидроксоплатиновой кислоты в моноэтаноламине.

Параметры поверхности и пористости определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Измерение проводили на приборе ASAP – 2400 фирмы Micrometrics (США). Пробоподготовка образцов включает в себя дегазацию в динамическом вакууме при нагреве до 350°C, с последующим охлаждением до комнатной температуры и заполнением измерительной ячейки гелием до атмосферного давления. Средний размер частиц измерялся по лазерному рассеянию с помощью анализатора HORIBA LA-920. Измерение изотерм проводили волюмометрическим методом путем периодической дозировки газообразного азота в ячейку с образцом. Площадь удельной поверхности (СБЭТ, м²/г) рассчитывали методом БЭТ. Общий объем и средний диаметр пор выводятся из количества газа, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице, если предположить, что поры в это время заполняются жидким адсорбатом.

Вязкость суспензий определяли на ротационном вискозиметре Rotavisc lo-vi Complete. Величины $\eta_{\text{ТНЗ}}$ определяли методом весового титрования. Суть метода заключается в измерении величины предельного значения $\eta_{\text{ТНЗ}}$ при увеличении весовых фракций дисперсной фазы [16].

В стакан вместимостью 50 мл наливали 30 мл раствора хлорида натрия с

требуемой ионной силой. Измеряли pH исходного раствора. В стакан помещали навески (0.05-0.7 г) приготовленных суспензий, содержащих дисперсные фазы (γ -Al₂O₃; Pt/ γ -Al₂O₃, Eu,Pt/ γ -Al₂O₃, Eu/ γ -Al₂O₃) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 10 минут до установления равновесного значения pH. Эксперимент продолжали до неизменного значения pH при добавлении навески. Таким образом, в этой части исследований меняли значения ионной силы (0.1M; 0.01M; 0.001M). В нашем случае использовали растворы хлорида натрия.

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter, фирмы NETZSCH при охлаждении до -100 и последующем нагревании до +250°C. Прибор предварительно калибровали по температуре и теплоте плавления высокочистых эталонов [17]. Отобранные образцы помещали в тигель прибора синхронного термического анализа STA 449 F3. Исследование процессов термодеструкции проводилось по методике, температурная программа которой представлена в таблице 1:

– алюминиевый тигель с образцом, помещался на сенсор установки, где фиксировалась его масса;

– рубашка камеры медной печи охлаждалась жидким азотом для того, чтобы температура в камере печи и на сенсоре опустилась до -100°C;

– затем камеру печи нагревали до температуры 250°C, при этом фиксировали

Таблица 2. Физико-химические характеристики суспензий
 Table 2. Physicochemical characteristics of suspensions

Параметр	Образец			
	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Eu/ γ -Al ₂ O ₃	Eu,Pt/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Вязкость, сП	486	8	254	10
Удельная поверхность, м ² /г	118	111	114	110
Средний размер частиц, мкм	4.0074	3.7628	3.6418	3.4216
Объем пор, см ³ /г	0.458	0.388	0.433	0.415
Средний диаметр пор, Å	111	98.7	109	97
pH	6.32	6.34	7.06	6.5
pH _{ТНЗ}	6.01	6.76	7.09	7.45

Таблица 3. Зависимость pH от массы оксида при различных концентрациях раствора NaCl
 Table 3. Dependence of pH on oxide mass at different concentrations of NaCl solution

0,1M NaCl		0,01M NaCl		0,001M NaCl	
m _{γ-Al₂O₃} ,г	pH	m _{γ-Al₂O₃} ,г	pH	m _{γ-Al₂O₃} ,г	pH
0	7.1	0	6.12	0	6.17
0.05	7.32	0.05	6.53	0.05	6.24
0.10	7.46	0.10	6.72	0.10	6.33
0.15	7.61	0.15	6.86	0.15	6.37
0.20	7.67	0.20	6.94	0.20	6.46
0.25	7.72	0.25	7.12	0.25	6.58
0.30	7.77	0.30	7.36	0.30	7.01
0.35	7.82	0.35	7.49	0.35	7.06
0.40	7.86	0.40	7.50	0.40	7.16
0.45	7.98	0.45	7.52	0.45	7.23
0.50	7.99	0.50	7.52	0.50	7.23

значения разности тепловых потоков тигля с образцом и эталонного тигля.

Обсуждение результатов

Полученные суспензии имели следующие физико-химические характеристики (табл.2). Как видно из таблицы, при добавлении модификаторов в γ -Al₂O₃ увеличивается площадь удельной поверхности, средний размер частиц и средний диаметр пор. В образцах Pt/ γ -Al₂O₃, Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ вязкость имеет наибольшее значение (486 и 254 сП соответственно). В суспензии Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ pH возрастает до 7.06.

Данные по исследованию зависимости точки нулевого заряда оксида от ионной силы представлены в таблице 3.

Из результатов исследования, видно, что ионная сила оказывает влияние на величину точки нулевого заряда, соответственно, и на электрохимические свойства поверхности суспензии. Понижение

ионной силы приводит к уменьшению точки нулевого заряда от 7.99 (0.1M NaCl) до 7.23 (0.001M NaCl). Можно сделать вывод о том, что при разных ионных силах pH точки нулевого заряда, следовательно, и способность к катионному или анионному обмену, меняется, что требуется учесть при механизме сорбции на поверхности оксида положительно или отрицательно заряженных частиц.

Следующий эксперимент проводился при одной ионной силе (0.01M) и различных исходных значениях pH исследуемых суспензий (pH_{Pt/ γ -Al₂O₃}=6.32; pH_{Eu/ γ -Al₂O₃}=6.34; pH_{Eu,Pt/ γ -Al₂O₃}=7.06; pH _{γ -Al₂O₃}=6.5), что позволило установить более точное значение pH_{ТНЗ} (рис.1)

Из рисунка, видно, что при добавлении твердого оксида алюминия значение pH суспензии меняется и асимптотически приближается к некоторому постоянному пределу. Полученное значение pH порошка γ -Al₂O₃ оказалось равным 7.45;

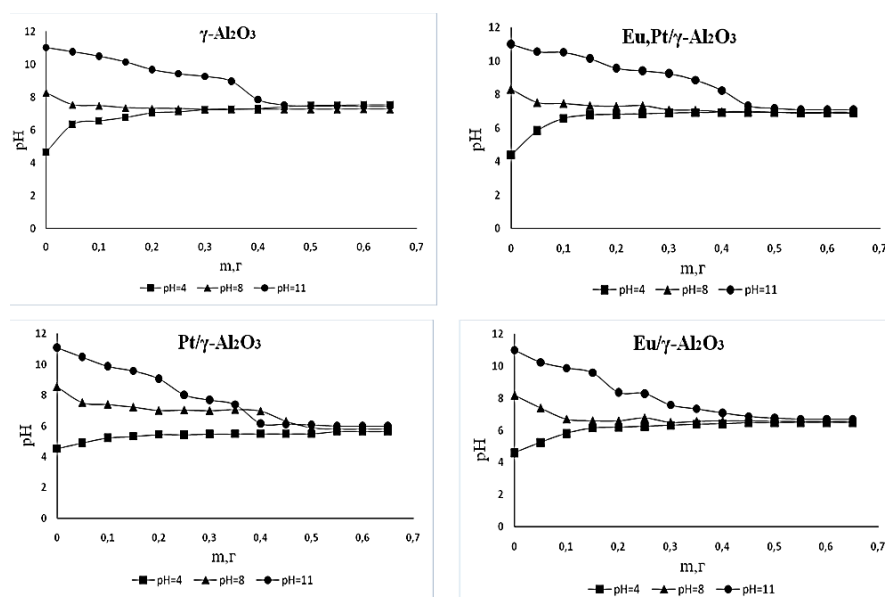


Рис. 1. Зависимость величины pH суспензий от ее массы при различных значениях pH исходного раствора (0.01M NaCl)
 Fig. 1. Dependence of the pH of suspensions on weight at different pH values of the initial solution (0.01M NaCl)

суспензии Pt/γ-Al₂O₃ – 6.01; Eu,Pt/γ-Al₂O₃ – 7.09; Eu/γ-Al₂O₃ – 6.76, что и является точкой нулевого заряда твердой фазы. Из сравнения значений pH приготовленных суспензий и pH_{ТНЗ} следует (табл.2), что поверхность образца Eu,Pt/γ-Al₂O₃ способна практически одинаково сорбировать как катионы так и анионы. Поверхности образцов исходного носителя γ-Al₂O₃ и Eu/γ-Al₂O₃, преимущественно, будут сорбировать анионы. Поверхность образца Pt/γ-Al₂O₃ способна поглощать в основном катионы, поэтому модификация данной суспензии катионами приведет к лучшей адсорбции и сохранению этих катионов в структуре высушенной суспензии после нанесения на керамическую матрицу автомобильного катализатора.

Процесс термодеструкции суспензий исследовался методом синхронного термического анализа (табл.4, кривые ДСК и ТГ, рис.2,3).

В процессе нагревания от -100 до 250°C обнаружены эндотермические эффекты. Для образца Eu,Pt/γ-Al₂O₃ характерны три эндотермических эффекта: первый соответствует плавлению льда,

второй – испарению влаги, третий – разложению нитрата и моноэтаноламина при температуре свыше 180°C. Для образцов Eu/γ-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ и Pt/γ-Al₂O₃ эффекта, соответствующего плавлению льда, не обнаружено. По-видимому, большое количество влаги выделилось при замораживании образцов. Для образца γ-Al₂O₃ не обнаружен эндотермический эффект выше 180°C, так как в его состав не входят модификаторы.

Как видно по кривым ТГ (рис.3), при охлаждении образцов до -100 °С в течение первых 28 минут происходила потеря массы за счет испарения свободной влаги с развитой поверхности образца. Наибольшее количество влаги при охлаждении выделилось с поверхности образцов Pt/γ-Al₂O₃ и Eu,Pt/γ-Al₂O₃, наименьшее – с поверхности γ-Al₂O₃. После изотермической выдержки (100°C, в течение 15 минут) температуру поднимали до 250°C (в течении 60 мин.). При этом наблюдали потерю массы во время всего процесса нагревания, которая была максимальной в образце Eu,Pt/γ-Al₂O₃.

Таблица 4. Результаты анализа суспензий термическим методом
 Table 4. Results of analysis of suspensions using the thermal method

Образец	Температурный пик плавления льда, °С; тепловой эффект, Дж/г	Температурный пик испарения влаги, °С; тепловой эффект, Дж/г	Температурный пик разложения, °С; тепловой эффект, Дж/г	Общая потеря массы, %
Eu,Pt/ γ -Al ₂ O ₃	-6.9°C; 4.303 Дж/г	38.8 °С; 141.7 Дж/г	217.8°C; 19 Дж/г	8.79
Eu/ γ -Al ₂ O ₃	Комплексный пик: 17.8 – 78.6 °С, пик 25°C, 89.9 Дж/г		215.9 °С; 11.3 Дж/г	5.3
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Комплексный пик: 15.1 – 73.7°C; пик 24.4 °С; 73.07 Дж/г		216.9 °С; 17.11 Дж/г	4.9
γ -Al ₂ O ₃	Комплексный пик: 15.8-77.8 °С; пик 33.6 °С; 83 Дж/г		–	4.14

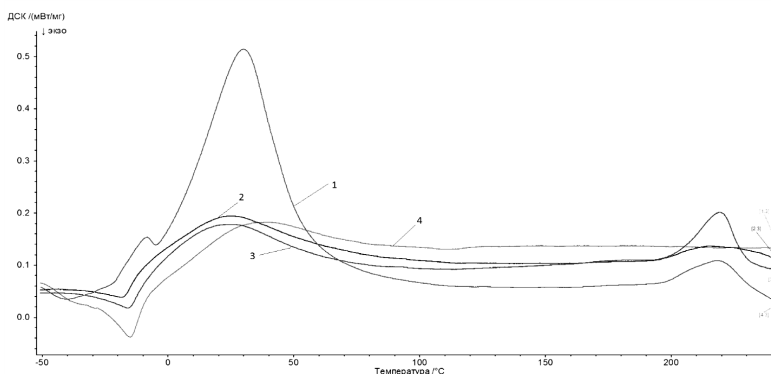


Рис. 2. Кривые ДСК суспензий:
 1 – Eu,Pt/ γ -Al₂O₃; 2 – Eu/ γ -Al₂O₃; 3 – Pt/ γ -Al₂O₃; 4 – γ -Al₂O₃
 Fig. 2. DSC curves of suspensions

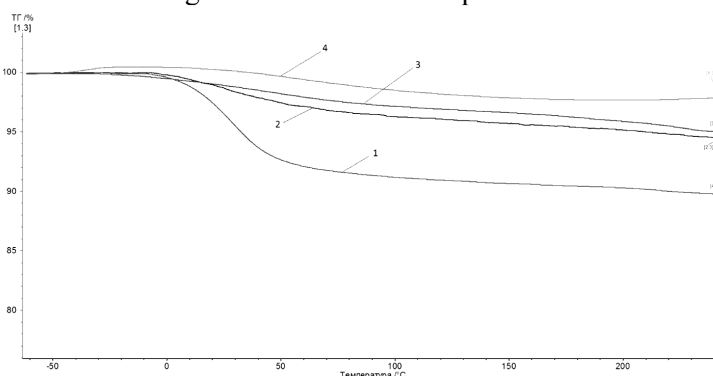


Рис. 3. Кривые потери массы ТГ:
 1 – Eu,Pt/ γ -Al₂O₃; 2 – Eu/ γ -Al₂O₃; 3 – Pt/ γ -Al₂O₃; 4 – γ -Al₂O₃
 Fig 3. TG weight loss curves

Процесс выделения воды из образца А(тв.) → В(тв.) + H₂O(г.) является гетерогенным и протекает в несколько последовательных этапов:

1. Физико-химическое превращение А в В;
2. Десорбция воды с реакционной поверхности;

3. Диффузия воды в газовый поток.

По механизму протекания этих элементарных стадий их можно объединить в две группы: диффузионную и кинетическую.

Количественную оценку форм связей влаги в суспензии выполняли по

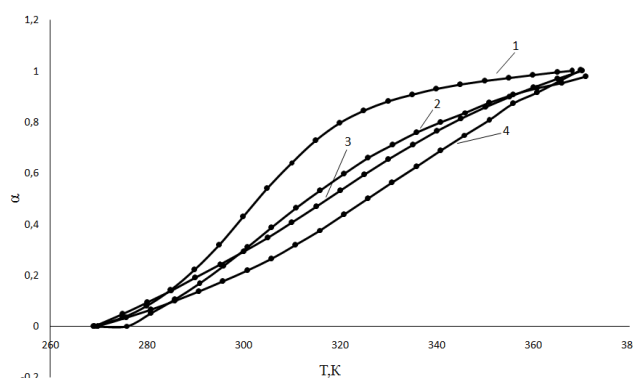


Рис. 4. Зависимость степени превращения (α) от температуры (T) при дегидратации суспензий: 1 – $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 Fig. 4. Dependence of the degree of conversion (α) on temperature (T) during the dehydration of suspensions

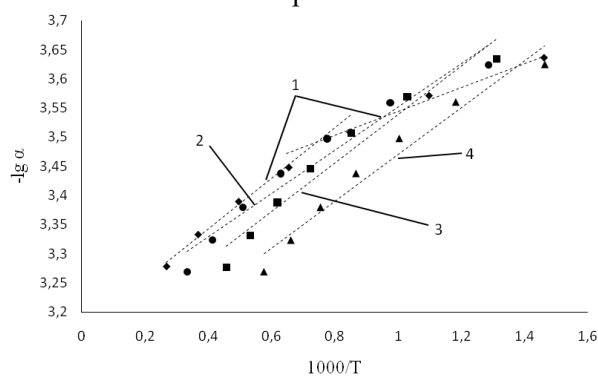


Рис. 5. Зависимость $-\lg\alpha$ от $1000/T$ при дегидратации суспензий: 1 – $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_{a1}=43.61$ кДж/моль, $E_{a2}=92.12$ кДж/моль); 2 – $\text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_a=49.33$ кДж/моль); 3 – $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_a=41.49$ кДж/моль); 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_a=45.9$ кДж/моль)
 Fig. 5. Dependence of $-\lg\alpha$ from $1000/T$ for the dehydration of suspensions

экспериментальным зависимостям изменениям массы образца ТГ и скорости изменения массы ДТГ. Был выбран температурный интервал 270-380 К (-3-107°C), т.к именно этом интервале после плавления происходит испарение влаги в образце $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

По кривой ТГ рассчитывали степень превращения α (отношение изменение массы на момент времени к общему изменению массы в конце процесса.) Зависимости степени превращения от температуры образца приведены на рис.4.

Вид кривых образцов $\text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ примерно одинаков. А кривая образца $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет S-образную форму, что указывает на иной механизм выхода влаги, что подтверждает сложный характер

взаимодействия воды с веществами данной суспензии.

Для получения информации о процессе дегидратации использовали представления о кинетике в твердофазных системах.

Скорость процесса зависит от температуры и степени превращения:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = w(T)f(\alpha) \quad (1)$$

где $w(T)$ – скорость процесса, α – степень превращения, τ – время превращения. Скорость процесса можно также выразить через уравнение Аррениуса:

$$w(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации.

Используя представление о веществе как квазигомогенной системе и процесс дегидратации как необратимой реакции

первого порядка, строят графики зависимости ($-lg\alpha$) от величины обратной температуры ($1000/T$). По массе воды, удаляемой в пределах линейных участков, определяют ее количество с различной степенью связанности с веществом, а по наклону – энергии активации процесса дегидратации (расчет по Аррениусу) [18].

Для более четкого определения температурного интервала и количества воды, удаляемой с примерно одинаковой скоростью, построены графики зависимости $-lg\alpha$ от $1000/T$, в интервале степени превращения 0.05-0.5, где скорость удаления влаги самая высокая (рис.5).

Данная зависимость представляет одну линию для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Eu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и две – для образца Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По наклону каждой прямой определена энергии активации процесса дегидратации: для образца Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E_a=41.49$ кДж/моль; Eu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E_a=49.33$ кДж/моль; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E_a=45.9$ кДж/моль. Механизм выхода влаги из образца Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается, две линии имеют разный наклон, следовательно, и другие значения энергии активации ($E_{a1}=43.61$ кДж/моль, $E_{a2}=92.12$ кДж/моль).

Обычно энергия активации для свободной влаги варьируется в пределах 5-20 кДж/моль. По-видимому, вся свободная влага из образцов испарилась при их охлаждении до -100°C . Высокие значения E_a (свыше 40 кДж/моль) свидетельствуют о связанном состоянии воды, лимитирующей стадией процесса дегидратации является кинетическая.

Для образца Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значение энергии активации самое высокое ($E_a=92.12$ кДж/моль), что говорит о низкой скорости реакции дегидратации, по видимому, после замораживания и расплавления вода выходит из суспензии и занимает положение в пустотах каркаса, т.е. является более связанной в

структуре суспензии. Данный факт должен учитываться при разработке технологии сушки данного продукта. Как известно, на спекание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и снижение температуры фазовых переходов существенное влияние оказывает наличие в газовой атмосфере паров воды, присутствие которых дает дополнительное снижение удельной поверхности на 25-50% [19-21]. В этом случае спекание происходит через стадию гидроксирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ускоряется в присутствии паров воды [22]. Знание механизма выхода влаги при нагревании суспензии на основе оксида алюминия поможет избежать снижения удельной поверхности при окончательной обработке его в составе катализатора.

Заключение

При добавлении модификаторов в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается площадь удельной поверхности, средний размер частиц и средний диаметр пор. Определены точки нулевого заряда суспензий: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 7.45; Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6.01; Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 7.09; Eu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6.76. При приготовлении суспензий значения pH не должны выходить за пределы данных значений кислотности. При нагревании образцов до 250°C потеря массы составляет 4-9%, наибольшая потеря массы наблюдалась в образце Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Высокие значения энергии активации ($E_{a1}=43.61$ кДж/моль, $E_{a2}=92.12$ кДж/моль) выхода влаги из этого образца говорят о том, что вода находится в связанном состоянии.

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. Alikin E.A., Bochkarev S.Yu., Denisov S.P. Development of thermostable composition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ for use in three-ways exhaust cars gas cleaning catalyst. *Catalysis in industry*, 2012; 2: 25-34.
2. Kanazawa T. Development of hydrocarbon adsorbents, oxygen storage materials for three-way catalysts and NO_x storage-reduction catalyst *Catal, Today*, 2004; 96(3): 171-177.
3. Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Baranchikov A.E., Kozik V.V. Nanocrystalline Cerium Dioxide: properties, preparation, application. Tomsk, Tomsk University Publ., 2013, 284 p. (In Russ.)
4. Favre C., Zidat S. Emission Systems Optimization to Meet Future European Legislation. SAE Technical Paper Series 2004-01-0138.
5. Burtin P., Brunelle J.P., Pijolat M., Soustelle M. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data. *Applied Catalysis*, 1987; 34: 225-238.
6. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. Preparation and study of thermally stable washcoat aluminas for automotive catalysts. *Studies In Surface Science and Catalysis*, 1998; 116: 507-511.
7. Chuech J.S., Cant N.W. Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions. *Applied Catalysis A: General*, 1993; 101: 105-116.
8. Slepterev A.A., Tsyulnikov P.G. Palladium catalysts based on alumina modified with REE oxides. *Omsk Scientific Bulletin*, 2013; 1(117): 51-54. (In Russ.)
9. G. A. Parks and P. L. de Bruyn: The Zero Point of Charge of Oxides. *J. Phys. Chem.*, 1962; 66(6): 967-973.
10. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P. The calculation of composition for mechanical mixture sorbent. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19 (1): 45-51 (In Russ.)
11. Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J. Colloid and Interface Sci*, 2002; 253(1): 77-87.
12. Trueba M., Trasatti S.P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2005; 3393-3403.
13. Patel M.A., Kar A.S., Raut V.V. Delineating the influence of picolinic acid on Eu(III) sorption by γ -alumina. *Environ Sci Process Impacts*, 2020; 22(2): 329-339.
14. Tan X.L., Wang X.K., Geckeis H., Rabung Th. Sorption of Eu(III) on Humic Acid or Fulvic Acid Bound to Hydrous Alumina Studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and Batch Techniques. *Environ Sci Technol*, 2008; 42(17): 6532-6537.
15. Cai Y., Ren X., Lang Y., Liu Z. Retraction: Sequestration and speciation of Eu(III) on gamma alumina: role of temperature and contact order. *Environ Sci Process Impacts*, 2015; 17(11): 1904-1914.
16. Mostalygina L.V., Mostalygin A.G., Kostin A.V. Identifying the point of zero charge of bentonite clay Zyryansky deposits by weight titration. *Bulletin of Kurgan State University. Series: Natural sciences*, 2012; 3 (25): 107-110.
17. Saranov I.A., Niftaliev S.I., Toroptsev V.V., Kuznetsov I.A. Investigation of the quality of water in the process of its purification using ultrafiltration by the method of differential scanning calorimetry *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 2021; 83(87): 323-329. (In Russ.)
18. Kotov V.V., Sokolova S.A., Netesova G.A. Condition of water in aromatic polyamide membranes. *Journal of Physical Chemistry*, 2005; 79(10): 1896-1901. (In Russ.)
19. Beguin B., Garbowski E., Primet M. Stabilisation of Alumina by Addition of Lanthanum. *Appl. Catal.* 1991; 75: 119-121.
20. Ahlstrom-Silversand A.F., Odenbrand C.U.I. Combustion of methane over a $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ catalyst, catalyst activity and stability. *Applied Catalysis A: General*, 1997; 153(1-2):157-175.



21. Dzisko V.A., Karnaukhov A.P., Tarasova D.V. Physico-chemical bases of synthesis of oxide catalysts. Novosibirsk, Nauka. 1978, 384 p. (In Russ.)

22. Williamson W.B., Richmond R.P., Nunan J.G. Palladium and

Platinum/Rhodium Dual-Catalyst NLEV and Tier IIa Close-Coupled Emission Solutions. SAE World Congress, March 5-8, 2001, Detroit, Michigan, SAE Technical Paper Series 2001-01-0923, pp. 1-11.

Информация об авторах / Information about the authors

С.И. Нифталиев – профессор кафедры неорганической химии и химической технологии, д.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

И.В. Кузнецова – доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

А.Д. Никифорова – ассистент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Д.С. Сугатов – студент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Е.А. Аликин – начальник лаборатории катализаторов, к.х.н., ООО «Экоальянс», Новоуральск, Россия

Е.О. Бакшеев – аспирант кафедры редких металлов и наноматериалов физико-технологического института, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

В.Н. Рычков – профессор кафедры редких металлов и наноматериалов физико-технологического института, д.х.н., Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

S.I. Niftaliev – prof., grand Ph.D (chemistry), department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: niftaliev@gmail.com

I.V. Kuznetsova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

A.D. Nikiforova – Assistant department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: nastyanikifd@gmail.com

D.S. Sugatov – student of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: den.sugatov2000@gmail.com

E.A. Alikin – Ph.D. (chemistry), laboratory of catalysts head, Ecoalliance LLC, Novouralsk, Россия, e-mail: alikin@eco-nu.ru

E.O. Baksheev – Ph.D. student of the Department of Rare Metals and Nanomaterials of the Physics and Technology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Россия, e-mail: baksheev@eco-nu.ru

V.N. Rychkov – prof., grand Ph.D (chemistry), Department of Rare Metals and Nanomaterials of the Physics and Technology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Россия, e-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Статья поступила в редакцию 13.04.2023; одобрена после рецензирования 15.08.2023; принята к публикации 06.09.2023.

The article was submitted 13.04.2023; approved after reviewing 15.08.2023; accepted for publication 06.09.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11713

Оценка селективности извлечения Ag(I) на тиосемикарбазон-силикагелях

Джамиля Наибова Коншина¹✉, Никита Александрович Ельков¹,
Игорь Владимирович Сухно², Валерий Викторович Коншин¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, jfox@list.ru✉

²Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина, Краснодар, Россия

Аннотация. Описано получение серии новых функционизированных силикагелей с закрепленными тиосемикарбазонными фрагментами по реакции альдегид-силикагелей с тиосемикарбазидом в этанольной среде в присутствии каталитического количества соляной кислоты. Материалы охарактеризованы данными термогравиметрического анализа и инфракрасной спектроскопии. Обоснован выбор унифицированных условий концентрирования и разделения на примере ионов серебра (I), который позволяет проводить сравнение модифицированных материалов с различной функциональной емкостью. Получены изотермы сорбции ионов серебра (I), рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости материалов. Изучено распределение серебра (I) в двухфазных системах модифицированный силикагель – раствор для модельных систем, содержащих эквимольные соотношения ионов серебра (I) и функциональных групп, а также двух-, трех-, пяти- и десятикратные избытки аналита, рассчитаны коэффициенты распределения. Смоделированы мультикомпонентные системы в условиях 10 и 100 кратных мольных избытков ионов алюминия (III), кадмия (II), никеля(II), цинка (II), железа (III), меди (II) по отношению к аналиту. Показано, что для систем, содержащих ионы серебра (I) на уровнях 1/100 и 1/10 от максимальной емкости материала, характер изменения коэффициента распределения схож с системами, содержащими эквимольные количества функциональных групп и аналита. Рассчитаны значения коэффициентов распределения и селективности. Выявлены сходство и различия сорбционного извлечения Ag(I) органоинеральными материалами с одинаковой по природе комплексообразующей функциональной группой из мультикомпонентных систем.

Ключевые слова: силикагель, ковалентная модификация, серебро (I), селективность

Благодарности: исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» КубГУ

Для цитирования: Коншина Дж.Н., Ельков Н.А., Сухно И.В., Коншин В.В. Оценка селективности извлечения Ag(I) на тиосемикарбазон-силикагелях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 822-836. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11713>

Original article

Evaluation of the selectivity of Ag(I) extraction on thiosemicarbazone-silica gels

Dzhamilya N. Konshina¹✉, Nikita A. Elkov¹, Igor V. Sukhno², Valery V. Konshin¹

¹Kuban State University, Krasnodar, Russia, jfox@list.ru✉

²Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin, Krasnodar, Russia

Abstract. The preparation of a series of new functionalised silica gels with fixed thiosemicarbazone fragments by the reaction of aldehyde silica gels with thiosemicarbazide in an ethanol medium in the presence of a catalytic amount of hydrochloric acid is described. The materials were characterized by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The choice of unified conditions for concentration and separation is substantiated using the example of silver (I) ions, which allows for comparison of modified materials with different functional capacities. Sorption isotherms of silver (I) ions were obtained and the values of the maximum sorption



capacity of materials were calculated. The distribution of silver (I) in two-phase systems modified silica gel - solution for model systems containing equimolar ratios of silver (I) ions and functional groups, as well as two-, three-, five- and ten-fold excesses of the analyte, was studied, distribution coefficients were calculated. Multicomponent systems were simulated under conditions of 10 and 100 times the molar excess of aluminium (III), cadmium (II), nickel (II), zinc (II), iron (III), copper (II) ions relative to the analyte. It has been shown that for systems containing silver (I) ions at levels of 1/100 and 1/10 of the maximum capacity of the material, the nature of the change in the distribution coefficient is similar to systems containing equimolar amounts of functional groups and analyte. The distribution and selectivity coefficients were calculated. The similarities and differences in the sorption extraction of Ag(I) by organomineral materials with the same complex-forming functional group from multicomponent systems have been revealed.

Keywords: silica gel, covalent modification, silver (I), selectivity

Acknowledgments: this work was performed in accordance with the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state registration number FZEN-2023-0006) using the equipment of the Centre for Collective Use "Ecological Analytical Centre" of Kuban State University.

For citation: Konshina J.N., Elkov N.A., Sukhno I.V., Konshin V.V. Evaluation of the selectivity of Ag(I) extraction on thiosemicarbazone-silica gels. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 822-836. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11713>

Введение

Современная химия аналитических реагентов и материалов развивается по нескольким направлениям. Следует выделить дизайн принципиально новых структур, которые способны давать аналитический отклик на определяемые вещества. В подавляющем большинстве случаев это достигается за счёт экзотизации молекул реагентов, так как большинство простых структур уже давно получены и их свойства подробно изучены. Второй путь – это модификация молекул аналитических реагентов, хорошо зарекомендовавших себя в практике химического анализа, путём подстройки их свойств под конкретные задачи. Например, введение заместителей, обеспечивающих растворимость в определённых средах, изменение кислотно-основных свойств, введение гидрофильных или гидрофобных фрагментов, получение конъюгатов с флуорофорами, твердофазными матрицами.

Модифицирование различных матриц N,S-лигандами позволяет получать эффективные материалы для концентрирования переходных металлов [1-3]. Одним из самых простых и доступных N,S-лигандов является тиосемикарбазид, который сам по себе и в виде производных эффективно координирует многие ме-

таллы, что используется в различных методиках выделения и определения широкого круга элементов.

К настоящему моменту получен широкий ряд сорбционных материалов для разделения и концентрирования, в которых тиосемикарбазид ковалентно иммобилизован на природных полимерах – целлюлозе и хитозане [4-7], синтетических полимерах, например акрилонитриле [8-10], неорганических оксидных материалах, в том числе силикагелях [11-15]. Описано несколько подходов к получению силикагелей с иммобилизованными тиосемикарбазонными группами (рис. 1).

Один из подходов основан на взаимодействии моноиосемикарбазонов различных дикарбонильных соединений, содержащих в молекуле реакционноспособные оксо-группы, с предварительно функционализированными силикагелями [16, 17], (рис. 1, материалы I, II). Еще один подход заключается во взаимодействии тиосемикарбазида с карбонильными группами, ковалентно иммобилизованными на силикагеле (рис. 1, материалы III, IV). Например, известен способ получения материала III на основе наносиликагеля, реализующийся посредством обработки 3-(аминопропил)-силикагеля глутаровым диальдегидом и тиосемикарбазидом [18, 19]. Полученный материал демонстрирует хорошие характеристики

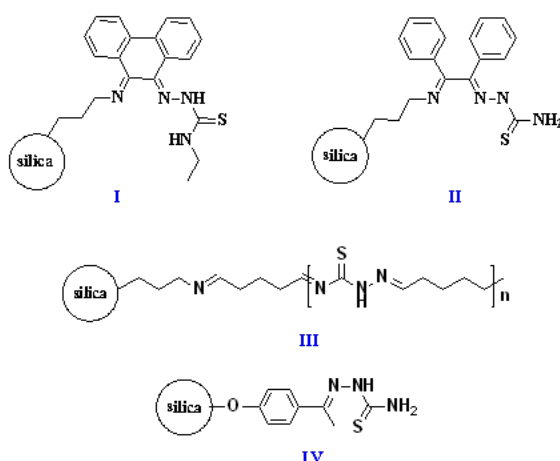


Рис. 1. Примеры материалов на основе силикагеля с иммобилизованными тиосемикарбазонными фрагментами.

Fig. 1. Examples of materials based on silica gel with immobilized thiosemicarbazone fragments.

при селективной сорбции Au(III) из водных растворов.

Ранее нами продемонстрирована возможность ковалентного закрепления тиосемикарбазида на примере взаимодействия с (3-глицидилоксипропил)-силикагелем [20]. В рамках настоящей работы нам представлялось интересным осуществить иммобилизацию тиосемикарбазида на серии новых альдегидфункционализированных силикагелей [21]. Наличие в составе материала серосодержащих групп придает такие ценные свойства, как комплексообразующую способность к достаточно широкому ряду халькофильных элементов – Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Bi, Zn [22]. При использовании подобных комплексообразующих материалов для разделения и концентрирования ионов из реальных водных растворов необходимо учитывать присутствие других ионов, способных вступать в процесс конкурентного связывания с функциональными группами. В этом случае для выбора условий извлечения часто используют коэффициенты селективности [23-25], рассчитанные в условиях максимальной сорбции ионов металлов из многокомпонентных систем [26-28]. Стоит отметить, что даже для предложенных высокоселективных материалов при извлечении Ag(I) можно наблюдать значитель-

ный разброс значений коэффициентов селективности, например $K_d(\text{Ag(I)})/K_d(\text{Cu(II)}) - 1.27$ [24], 34.7 [26], 143 [28]; $K_d(\text{Ag(I)})/K_d(\text{Ni(II)}) 84.3$ [27], 21.8 [28], 192 [25], который не позволяет оценить селективность извлечения. При этом системы, для которых изучается влияние сопутствующих ионов, не учитывают, что концентрации конкурирующих ионов могут быть не только сопоставимы, но и гораздо выше выделяемых целевых аналитов.

Целью работы являлось систематическое изучение сорбционных свойств полученных новых органоминеральных материалов, с ковалентно-иммобилизованными тиосемикарбазонными фрагментами, выбор условий разделения и концентрирования Ag(I) из мультикомпонентных систем в статических условиях.

Экспериментальная часть

В работе использовали альдегид-силикагели, полученные по описанной методике [21]. Перед проведением иммобилизации тиосемикарбазида устанавливали содержание альдегидных групп на поверхности [21].

Общая методика получения тиосемикарбазон-силикагелей. В колбу, снабженную магнитным перемешивающим элементом и обратным холодильником, по-

мешают 30 см³ этанола, 3 г альдегид-силикагеля (емкость 0.25-0.35 ммоль/г), 0.972-1.26 ммоль тиосемикарбазида и вносят несколько капель концентрированной соляной кислоты. Колбу выдерживают при интенсивном перемешивании и термостатировании при 80°C в течение 1 ч. Затем силикагель отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают дистиллированной водой и этанолом. Для удаления следов непрореагировавшего тиосемикарбазида материал отмывают в экстракторе Сокслета этанолом. После этого сушат до постоянной массы при 50°C и остаточном давлении 2 мм.рт.ст.

ИК-спектры полученных модифицированных силикагелей регистрировались на спектрометре Shimadzu IR Prestige в области 400-4200 см⁻¹. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре LEKI SS2107UV с длиной оптического пути 10 мм.

Концентрацию аналита в твердой фазе рассчитывали по разности начальной и равновесной концентрации в водной фазе. Определение равновесной концентрации Ag(I) после разделения фаз в воде проводили, используя спектрофотометрическую методику с малахитовым зеленым [29], основанную на формировании в растворе окрашенного ионного ассоциата ($\lambda=330$ нм, pH 3, l=10 мм).

Определение элементов в растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой проводили на приборе Thermo Scientific iCAP 7000 SERIES (USA).

Изучение зависимости сорбции Ag(I) от pH проводили в статических условиях методом отдельных навесок при перемешивании в течение 2 и 24 часов ($C_0(\text{Ag(I)})=0.0425$ мг/см³), в интервале pH 1-2. Коэффициенты распределения Ag(I) в системах рассчитывали, используя уравнение:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_p \cdot m},$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Коэффициенты селективности рассчитывали:

$$\beta_{\text{Ag(I)}/\text{Me}} = \frac{K_d(\text{Ag(I)})}{K_d(\text{Me})}$$

Изотермы сорбции Ag(I) на модифицированных силикагелях получены в статическом режиме при периодическом перемешивании (150 об/мин) в течение 24 часов при pH 1 в диапазоне концентраций Ag(I) (0.0425-0.425 мг/см³). Температура во время эксперимента поддерживалась постоянной 25±1°C. Сорбционные эксперименты были повторены трижды.

Сорбционную емкость материалов по отношению к Ag(I) оценивали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m},$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Рассчитанные значения сорбционной емкости были использованы для создания модельных растворов, в которых концентрации конкурирующих ионов – Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II) в 10 и 100 раз превышали Ag(I).

Обсуждение результатов

Синтез тиосемикарбазон-силикагелей осуществлялся по реакции конденсации альдегид-силикагелей **1a-d** с тиосемикарбазидом **2**, протекающей в среде этанола в присутствии каталитического количества соляной кислоты и нагревании при 80°C в течение 1 ч (рис. 2).

В качестве альдегид-силикагелей использовали доступные материалы **1a-d**, в которых альдегидная группа отделена от поверхности силикагеля спейсером, например 4-(арилокси)метил-1H-1,2,3-триазолилным **1a**, пара-(мета- или орто-)оксифениленовым **1b-d** [8, 9]. Материалы **3a-d** описывались по данным ИК-спектроскопии (рис. 3).

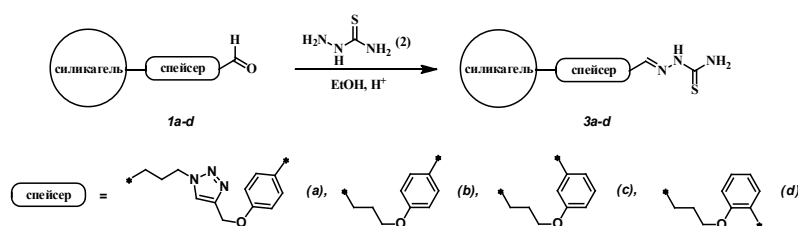


Рис. 2. Схема получения тиосемикарбазон-силикагелей
 Fig. 2. Scheme of synthesis of thiosemicarbazone-silica gels

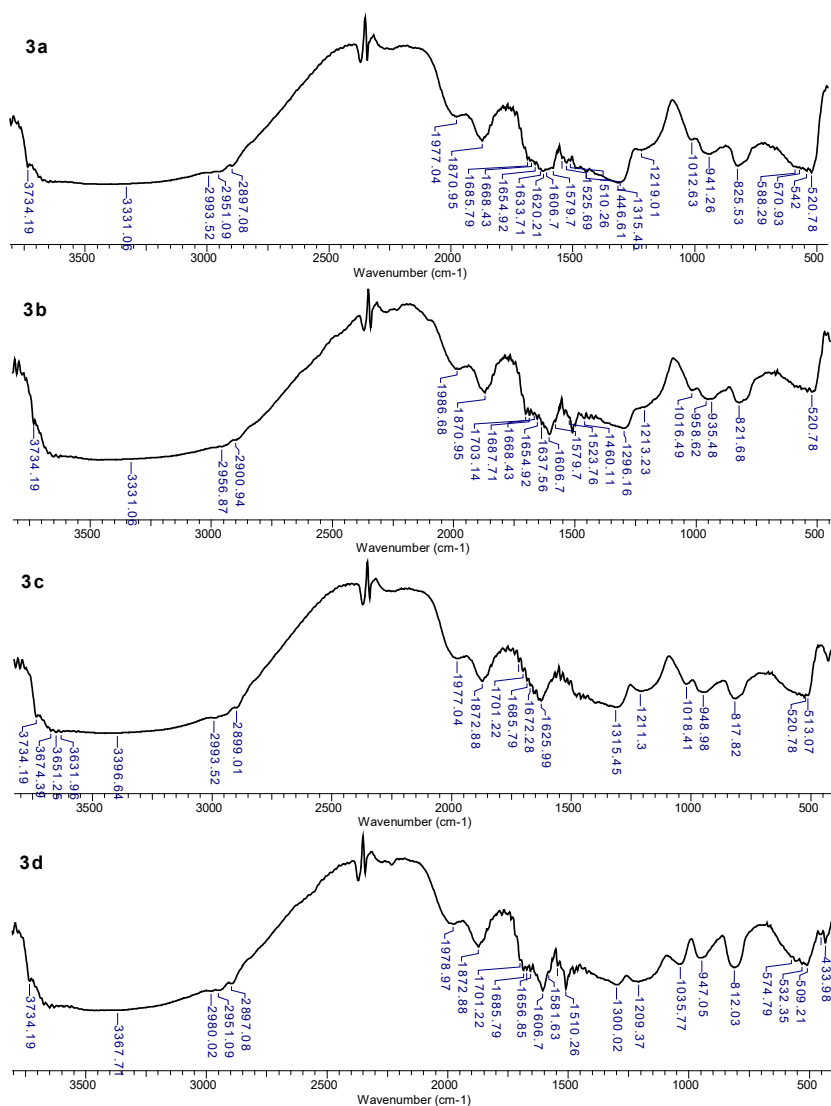


Рис. 3. ИК-спектры тиосемикарбазон-силикагелей.
 Fig. 3. IR spectra of thiosemicarbazone silica gels.

В ИК-спектрах всех полученных тиосемикарбазон-силикагелей присутствует широкая полоса поглощения в диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, которая является результатом наложения полос валентных колебаний гидроксильной группы в Si-OH, валентных колебаний H-O-H адсорбированных молекул воды, связанных как

внутри- так и межмолекулярной водородной связью. Полоса поглощения в области $1010\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным антисимметричным колебаниям силоксановой связи Si-O-Si, полоса поглощения в области $935\text{--}950\text{ см}^{-1}$ – валентным плоскостным колебаниям Si-OH

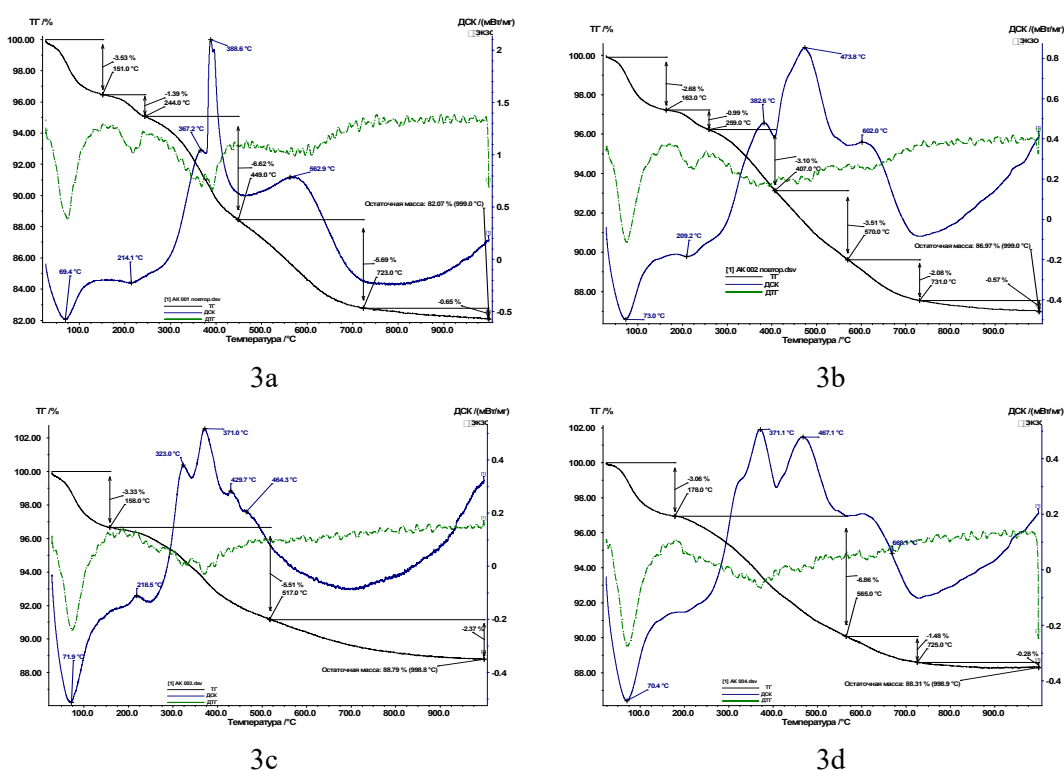


Рис. 4. Термограммы тиосемикарбазон-силикагелей.
 Fig. 4. Thermograms of thiosemicarbazone-silica gels.

связи. Во всех ИК-спектрах присутствуют интенсивные полосы колебания при 1870 и 1980 см^{-1} , которые можно отнести к обертонам колебаний остова [30]. В то же время в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие привитым функциональным группам: присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ при 1654 см^{-1} , на фоне широкой полосы поглощения гидроксильной группы в области 2900-2995 см^{-1} можно наблюдать полосы поглощения валентных симметричных и асимметричных колебания $\text{C}-\text{H}$ связей, а также полосы поглощения при 1580 и 1600 см^{-1} отвечающие колебаниям $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ ароматического кольца.

Полученные тиосемикарбазон-силикагели так же охарактеризованы данными термогравиметрического анализа (рис. 4). На термограммах всех образцов наблюдаются несколько этапов потери массы. При нагревании от 20 до 175°C происходит удаление физически адсор-

бированной воды, которое сопровождается эндотермическим эффектом, наблюдаемым на кривых ДСК, и относительной потерей массы 2.7-3.3%. Последующие этапы потери массы для всех образцов силикагеля в температурном интервале 200-600°C сопровождаются пиками на ДСК кривой, демонстрирующими экзотермичность происходящих процессов, свидетельствующих о протекании термической деструкции иммобилизованного органического фрагмента. Таким образом, на термогравиметрических кривых образцов **3a-d** в интервале от 20-1000°C можно наблюдать суммарную потерю 12-17% массы.

Известно, что природа используемой якорной группы может оказывать непосредственное влияние на однородность и плотность прививки функциональных фрагментов слоя, а наличие отличающихся функционально-замещенных спейсеров в поверхностном модифицированном слое обуславливает возможное

различие в доступности и сродстве функциональных групп к одному и тому же анализу [31]. Такие различия, в первую очередь будут просматриваться в значениях коэффициентов распределения и максимальной сорбционной емкости. Однако, если значение максимальной сорбционной емкости будет функцией условий извлечения, но не концентрации аналита, то для значения коэффициента распределения можно наблюдать зависимость как от условий проведения эксперимента, так и от исходной концентрации, особенно если в основе процесса извлечения лежит гетерогенная реакция комплексообразования. Специфические особенности гетерогенных реакций комплексообразования на химически модифицированных материалах усложняют процесс сравнения и выявления закономерностей сорбционного извлечения аналитов даже внутри групп однотипных материалов при фиксированных значениях ионной силы и pH раствора [34]. Эти факты обуславливают необходимость выбора и обоснования условий проведения сорбционных экспериментов:

– определение сорбционной емкости материала по отношению к выбранному анализу в фиксированных условиях извлечения (pH, масса сорбента, объем жидкой фазы), которая будет численно равна количеству функциональных групп, геометрически и энергетически доступных для реакции с аналитом в выбранных условиях;

– моделирование на основании значений максимальной сорбционной емкости систем со стехиометричными соотношениями количества функциональных групп и аналита (1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10), расчет значений коэффициентов распределения аналита;

– моделирование систем в условиях избытка функциональных групп при соотношении 1:10, 1:100 (от отношению к Ag(I)), расчет значения коэффициентов распределения аналита, расчет коэффи-

циентов селективности для мультикомпонентных систем в условиях 10 и 100 кратных мольных избытков Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II) по отношению к аналиту.

Материалы, содержащие тиосемикарбазонную группу, способны образовывать устойчивые хелаты с халькофильными легкополяризуемыми элементами, такими как ртуть и серебро. Поэтому в качестве модельного катиона, относительно которого изучали сорбционное поведение полученных материалов, выбрано серебро, способное к формированию линейной стереохимии хелации как в растворе, так и на поверхности матрицы.

Выбор значения pH среды проводили опираясь на литературные данные, описывающие извлечение серебра в условиях твердофазной экстракции. Были использованы три основные системы [32, 33]: вода – AgNO₃ – модифицированный силикагель, 0.01M HNO₃ – AgNO₃ – модифицированный силикагель, 0.1M HNO₃ – AgNO₃ – модифицированный силикагель.

Выбранные системы проявляют высокую эффективность при извлечении серебра, изменение времени контакта фаз от 2 до 24 часов не изменяет характер распределения серебра в системе (рис. 5). Для дальнейшего изучения использовали систему на основе 0.1 M азотной кислоты, которая может стать основой для обеспечения высокой избирательности при извлечении аналита.

При описании взаимодействия ионов с комплексообразующими химически модифицированными материалами необходимо учитывать возникающие особенности такие как, энергетическая неоднородность поверхности, взаимное влияние функциональных групп, выражающая, например, в уменьшение значений кажущихся констант протонизации с ростом степени оттитрованности, эффект доннановского исключения ионов, что напрямую отражается на сложной зависимости

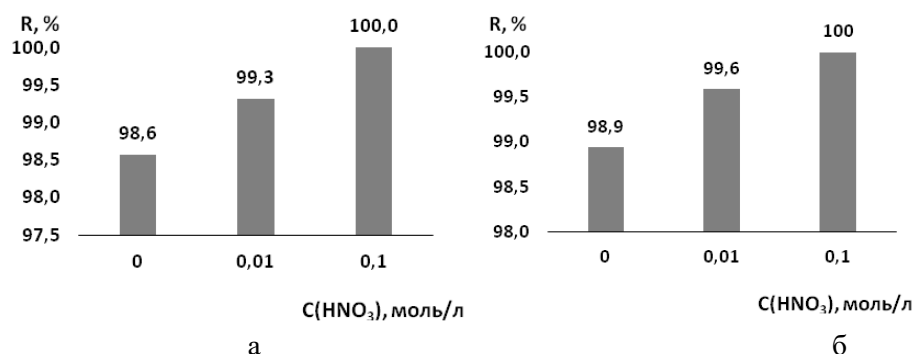


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Ag(I) тиосемикарбазон-силикагелем (3а) от концентрации HNO₃: а – 2 ч, б – 24 ч.

Fig. 5. Dependence of the recovery extraction of Ag(I) by thiosemicarbazone-silica gel (3a) on the concentration of HNO₃

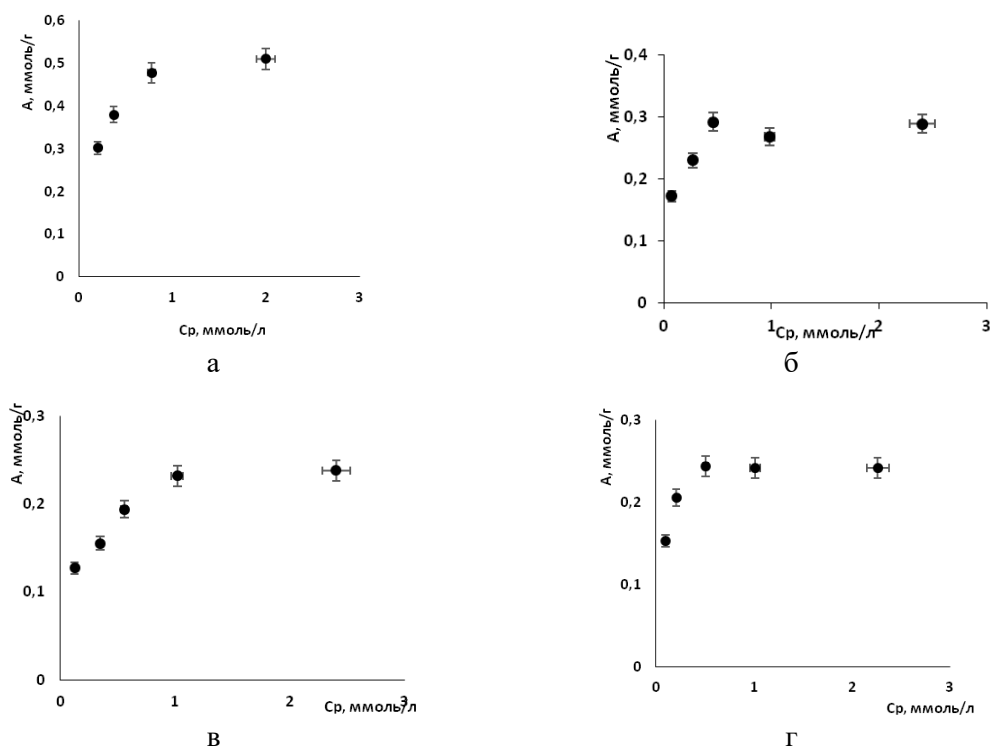


Рис. 6. Зависимость функциональной емкости тиосемикарбазон-силикагелей (а – 3а, б – 3б, в – 3с, г – 3д) от равновесной концентрации Ag(I), 0.1M HNO₃, m(сорбента)=0.05 г, V(водной фазы)=50 см³.

Fig. 6. Dependence of the functional capacity of thiosemicarbazone-silica gels (A-3a, B-3b, B-3c, Г-3d) on the equilibrium concentration of Ag(I), 0.1M HNO₃, m (sorbent)=0.05 g, V(aqueous phase)=50 cm³.

величин кажущихся констант ионизации/диссоциации, и устойчивости образующихся комплексных соединений и констант распределения [34]. Изменение начальной концентрации Ag(I) в растворе влияет на концентрацию доступных ко-

ординационно-активных групп на поверхности силикагеля и на значениях коэффициентов распределения. Этот факт часто указывается в качестве аргумента невозможности сравнения функциональных материалов по значениям коэффициентов распределения, рассчитанных для

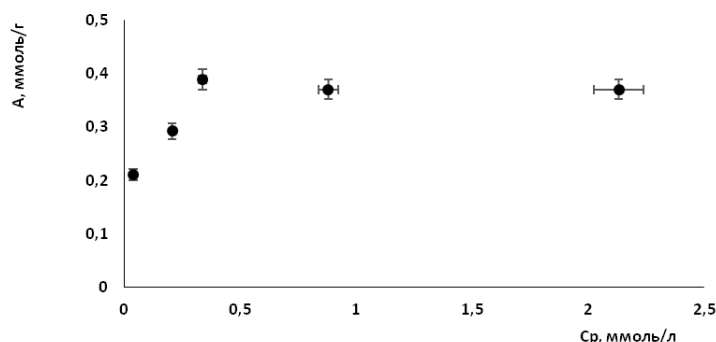


Рис. 7. Зависимость функциональной емкости модифицированного силикагеля (прототип) от равновесной концентрации Ag(I), 0.1M HNO₃, m(сорбента)= 0,05 г, V(водной фазы) = 50 см³.

Fig. 7. Dependence of the functional capacity of the modified silica gel (prototype) on the equilibrium concentration of Ag(I), 0.1M HNO₃, m(sorbent)=0.05 g, V(aqueous phase)=50 cm³.

разных концентрационных диапазонов аналитов даже в случае однотипных материалов.

Количество координационно-активных функциональных групп нами оценивалось как функция сорбционной емкости тиосемикарбазон-силикагелей в идентичных условиях по отношению к Ag(I). Для каждого материала **3a-d**, а также прототипа, представляющего собой силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом [20], была получена зависимость функциональной емкости от равновесной концентрации Ag(I) в растворе (рис. 6-7) и рассчитаны значения максимальной емкости.

Для всех полученных материалов рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости по отношению к серебру в выбранных условиях (табл. 1).

Полученные значения емкости были использованы для моделирования систем сорбент – аналит, содержащих эквимольное, двух-, трех-, пяти-, десятикратные избытки Ag(I) по отношению к функциональным группам. Для смоделированных систем были рассчитаны значения коэффициентов распределения Ag(I). По мере увеличения избытка Ag(I) в системах коэффициент распределения аналита монотонно уменьшается для всех модифицированных силикагелей (рис. 8-9). Однако

для систем, смоделированных в эквимольных соотношениях аналит: функциональные группы, можно наблюдать различия в значениях коэффициентов распределения, которые не коррелируют с различиями в значениях сорбционной емкости.

Выбранные условия для характеристики полученных материалов с одинаковой функционально-аналитической группой позволяют увидеть различие в значениях коэффициентов распределения при всех соотношениях n(функциональных групп):n(Ag) для группы сорбентов 3b-d, максимальные емкости которых по выбранному аналиту достаточно близки. Можно проследить уменьшение коэффициента распределения (для начальной системы, где n(Ag) : n(функциональных групп) 1:1) при переходе от материала с тиосемикарбазонным фрагментом в паре-положении в линкере к материалу с тиосемикарбазонным фрагментом в мета- и орто-положениях, и увидеть различия в сорбционном извлечении внутри полученной серии модифицированных силикагелей.

Следующим приемом, позволяющим охарактеризовать и сравнить полученные материалы, может стать изучение распределения Ag(I) в системе, в которой количество функциональных групп превы

Таблица 1. Значения максимальной сорбционной емкости модифицированных материалов по отношению к Ag(I) в среде 0.1 М HNO₃.

Table 1. The maximum sorption capacity of modified materials to Ag(I) in a 0.1 M HNO₃ medium.

Материал	A_{\max} , ммоль/г
3a	0.45±0.06
3b	0.32±0.05
3c	0.25±0.05
3d	0.25±0.05
Прототип	0.35±0.05

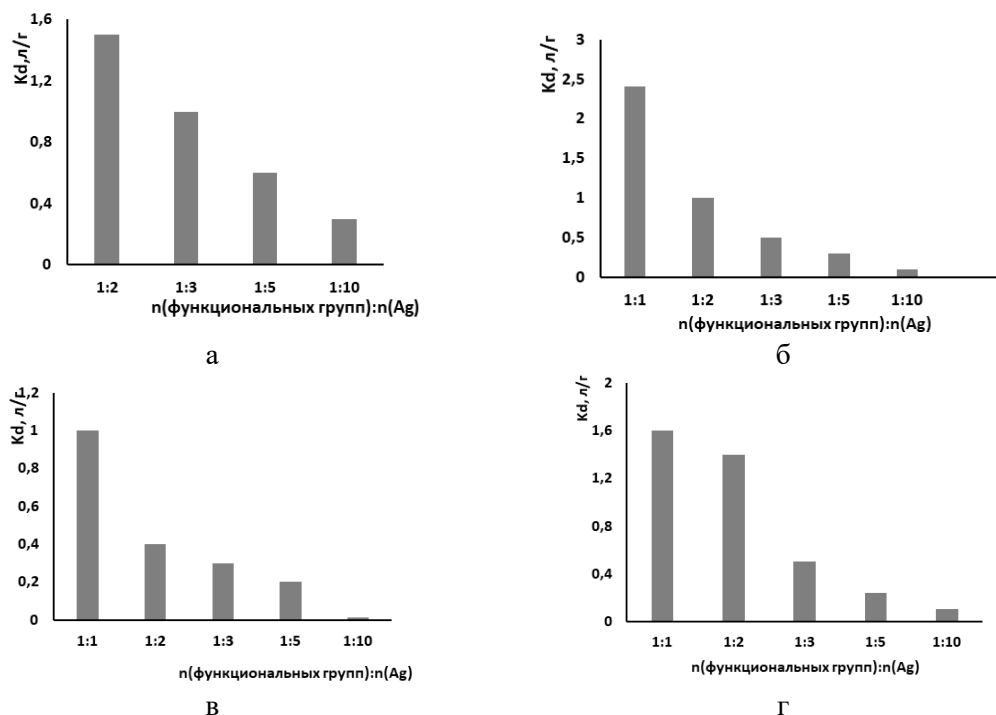


Рис. 8. Коэффициенты распределения Ag(I) на тиосемикарбазон-силикагелях (а – 3a, б – 3b, в – 3c, г – 3d) для различных мольных соотношений Ag(I) и функциональных групп в среде 0.1 М HNO₃.

Fig. 8. Distribution coefficients of Ag(I) on thiosemicarbazone-silica gels for different molar ratios of Ag(I) and functional groups in 0.1 M HNO₃ medium

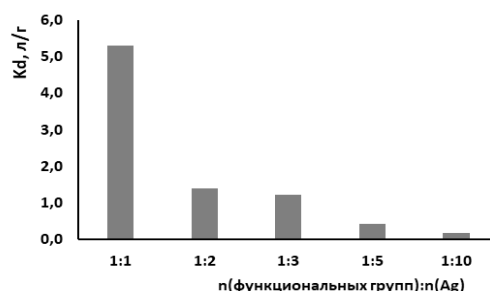


Рис. 9. Коэффициенты распределения Ag(I) на модифицированном силикагеле (прототип) для различных мольных соотношений Ag(I) и функциональных групп в среде 0/1 М HNO₃.

Fig. 9. Distribution coefficients of Ag(I) on modified silica gel (prototype) for different molar ratios of Ag(I) and functional groups in 0.1 M HNO₃ medium.

пает количество анализта. Используя рассчитанные значения максимальной емко-

сти материалов, были смоделированы системы, в которых количество Ag(I) составляло одну десятую и одну сотую от

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения Ag(I) на модифицированных силикагелях в системе n (Ag(I)): n (функциональных групп) – 1:10, (N=3, P=0.95)

Table 2. The distribution coefficients of Ag(I) on modified silica gels in the system n (Ag(I)): n (functional groups) – 1:10, (n=3, P=0.95)

Материал	$K_d, \text{дм}^3/\text{г}, x \pm ts/\sqrt{n}$
3a	76±7
3b	64±6
3c	53±4
3d	53±5
Прототип	75±6

Таблица 3. Значения коэффициентов распределения Ag(I) на модифицированных силикагелях в системе n (Ag(I)) : n (функциональных групп) – 1:100 (n=3, P=0.95)

Table 3. The distribution coefficients of Ag(I) on modified silica gels in the system n (Ag(I)) : n (functional groups) – 1:100, (n=3, P=0.95)

Материал	$K_d, \text{дм}^3/\text{г}, x \pm ts/\sqrt{n}$
3a	967±15
3b	1175±22
3c	548±13
3d	538±14
Прототип	754±17

Таблица 4. Значения коэффициентов селективности модифицированных материалов по отношению к Ag(I) в системе n (Ag(I)) : n (функциональных групп) – 1:100 (n=3, P=0.95)

Table 4. Coefficients of selectivity of modified materials to Ag(I) in the system n (Ag(I)) : n (functional groups) – 1:100 (n=3, P=0.95)

Материал	$\beta_{\text{Ag(I)}/\text{Me}}$					
	Al(III)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)
3a	960±21	849±15	1057±24	971±20	537±24	515±19
3b	511±17	671±24	724±15	1201±18	328±13	736±18
3c	484±16	691±14	1103±19	846±18	369±12	446±10
3d	1019±33	690±23	719±16	763±16	330±12	435±17
Прототип	1019±36	1009±35	311±18	985±17	518±13	590±13

Таблица 5. Значения коэффициентов селективности модифицированных материалов по отношению к Ag(I) в системе n (Ag(I)) : n (функциональных групп) – 1:10 (n=3, P=0.95)

Table 5. Coefficients of selectivity of modified materials to Ag(I) in the system n (Ag(I)) : n (functional groups) – 1:10 (n=3, P=0.95)

Материал	$\beta_{\text{Ag(I)}/\text{Me}}$					
	Al(III)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)
3a	18.6±2.6	20.6±2.8	20.1±2.4	19.8±2.1	17.0±2.2	19.8±2.2
3b	27.6±2.8	31.9±4.2	31.0±3.9	30.8±3.2	25.9±2.6	32.3±3.4
3c	1.1±0.4	1.2±0.3	1.2±0.3	1.1±0.3	1.0±0.3	1.2±0.2
3d	10.8±1.8	12.2±1.6	11.6±1.7	11.5±1.6	9.5±1.9	12.3±1.2
Прототип	0.7±0.2	16.1±1.7	15.3±1.9	15.6±1.4	12.5±1.4	16.5±1.4

емкости по Ag(I) материалов, а в качестве конкурирующих ионов присутствовали Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II) в эквимольных количествах по отношению к функциональным группам.

Для всех смоделированных систем были рассчитаны значения коэффициентов распределения как для Ag(I) (табл. 2-3), так и для Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), что позволяет рассчитать

коэффициент селективности модифицированных силикагелей по отношению к Ag(I) ($\beta_{Ag(I)/Me}$) (табл. 4-5). Так как характер соотношений учитывает различие в максимальной емкости для каждого материала, полученные значения коэффициентов селективности можно использовать для характеристики особенностей извлечения аналита, которые в свою очередь можно сравнивать между собой.

Заключение

Все полученные материалы на выбранных уровнях концентраций позволяют проводить извлечение Ag(I) из систем, содержащих конкурирующие катионы в 100-кратных мольных избытках. Можно отметить, что для систем, содержащих Ag(I) на уровнях 1/100 и 1/10 от максимальной емкости материала, характер изменения коэффициента распределения схож с системами, содержащими эквивалентные количества функциональных групп и аналита, а также позволяет проследить его изменение от природы функциональной группы, где максимальное значение приходится на материал с привитым тиосемикарбазидом, а также на

материал с тиосемикарбазонным фрагментом в пара-положении к линкеру.

Как видно, в условиях конкурентной сорбции при условии избытка количества функциональных групп по отношению к Ag(I) (1:100) можно наблюдать высокоселективное извлечение аналита для всех полученных модифицированных материалов (табл. 4).

Таким образом, проведено систематическое изучение сорбционных свойств полученных новых органоминеральных материалов с ковалентно-иммобилизованными тиосемикарбазонными фрагментами, обоснован выбор условий разделения и концентрирования Ag(I) в статических условиях, выявлены сходство и различия сорбционного извлечения Ag(I) органоминеральными материалами с одинаковой по природе комплексобразующей функциональной группой из мультикомпонентных систем.

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. Renaudin S.G., Gaslain F., Maricha C., Lebeau B., Schneider R., Walcarus A. Synthesis of dithiocarbamate – functional mesoporous silica-based materials: interest of one-step grafting. *New Journal of Chemistry*. 2009; 33: 528-537. <https://doi.org/10.1039/B811780B>
2. Liu P., Pu Q., Su Z. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst*. 2000; 125: 147-150. <https://doi.org/10.1039/A906074J>
3. Mahmoud E.M., Osman M.M., Amer M.E. Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases. *Analytica Chimica Acta*. 2000; 415: 33-40.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00839-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00839-4)

4. Temerdashev Z.A., Konshina Dzh N., Logacheva E.Yu., Konshin V.V. Sorption properties of cellulose filters with covalently immobilized thiosemicarbazid. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011; 66 (10): 1048-1054.

<https://doi.org/10.1134/S1061934811100157>

5. Y. Zhou, X. Hu, Zhang M., Zhuo X, Niu J. Preparation and characterization of cellulose for adsorption of Cd(II), Hg(II), and acid fuchsin from aqueous solutions. *Industrial and engineering chemistry research*. 2013; 52: 876-884 <https://doi.org/10.1021/ie301742h>

6. Huy T.Vu, My T.D. Phan, Uyen T.T. Tran, Giao D. Nguyen, Vu B. Duong, Dang B. Tran. N(4)-Morpholiniothiosemicarba-



- zide-Modified Cellulose: Synthesis, Structure, Kinetics, Thermodynamics, and Ni(II) Removal Studies. *ACS Omega*. 2020; 5(25): 15229-15239
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01234>
7. Maede Mozaffari, Mohammad Reza Sarmasti Emami, Ehsan Binaeian. A novel thiosemicarbazide modified chitosan (TSFCS) for efficiency removal of Pb (II) and methyl red from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019; 123: 457-467
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.106>
8. Simanova S.A., Knyaz'kov O.V., Belyaev A.N., Kuznetsova T.V., Shchukarev A.V., Konovalov L.V. Kompleksoobrazovanie iridiya (IV) i iridiya (III) v protsesse sorbtsii ikh khlorokompleksov voloknistym sorbentom na osnove poliakrilonitrila, modifitsirovannogo tiosemikarbazidom. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1999; 72(1): 65-71. (In Russ.)
9. Simnova S.A., Burmistrova N.M., Pannina N.S., Shchukarev A.V., Konovalov L.V. Kompleksoobrazovanie palladiya(II) v protsesse sorbtsii ego khloro- i sulfatokompleksov voloknistym sorbentom naosnove poliakrilonitrila, modifitsirovannogo tiosemikarbazidom. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2000; 73(11): 1813-1818. (In Russ.)
10. Zamorova I.N., Kazakevich Yu.E., Danilova E.Ya., Emets L.V. Sintez serosoderzhashchikh voloknistykh sorbentov na osnove poliakrilonitrila. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1992; 65 (3): 686-691. (In Russ.)
11. Rafal Sitko Marcin, Musielak Maciej, Serda Ewa, Talik Beata, Zawisza Anna, Gagor Malgorzata Malecka Thiosemicarbazide-grafted graphene oxide as superior adsorbent for highly. *Separation and Purification Technology*. 2021; 254: 117606
<https://doi.org/10.1080/00032719608001524>
12. Mohamed E. Mahmoud. Comparison of Metal Uptake Properties of Silica Gel-Bound Ion Exchangers and Some Amine Derivatives efficient and selective removal of mercury ions from water. *Analytical Letters*. 1996; 29(10): 1792-1804
<https://doi.org/10.1080/00032719608001524>
13. Gengwei Zhang, Yang Zhou, Zhao Ding, Likang Fub, Shixing Wang Nanosilica-supported thiosemicarbazide-glutaraldehyde polymer for selective Au(III) removal from aqueous solution. *RSC Advances*. 2017; 7: 55215. <https://doi.org/10.1039/c7ra10199f>
14. Zhenchi Chen, Bentian Tang, Yuzhong Niu, Hou Chen, Yongfeng Liu, Aili Wang, Liangjiu Bai Synthesis of silica supported thiosemicarbazide for Cu(II) and Zn(II) adsorption from ethanol: A comparison with aqueous solution. *Fuel*. 2021; 286: 119287.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119287>
15. Zarshad A., Rashid A., Aslam Kh. Functionalized nanospheres for efficient sequestration of cadmium ions. *RSC Advances*. 2014; 4: 50056-50063
<https://doi.org/10.1039/C4RA09780G>
16. Hassanien M. M., Abou-El-Sherbini K. S. Selective separation of palladium (II) from precious metal ions using thiosemicarbazone derivatives from acidic media by solid phase and solvent extractions. *Desalination and Water Treatment*. 2010; 16 (1-3): 329-338. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1059>
17. Sharma. R. K., Pandey A., Gulati S. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel. *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 209-210: 285-292.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.022>
18. Zhang G., Zhou Y., Ding Z., Fub L., Wang S. Nanosilica-supported thiosemicarbazide-glutaraldehyde polymer for selective Au(III) removal from aqueous solution. *RSC Advances*. 2017; 7(87): 55215-55223.
<https://doi.org/10.1039/c7ra10199f>
19. Soltani Rad M. Behrouz S., Mohammadtaghi-Nezhad J., Zarenezhad E., Agholi M. Silica-tethered cuprous acetophenone



- thiosemicarbazone (STCATSC) as a novel hybrid nano-catalyst for highly efficient synthesis of new 1,2,3-triazolyl-based metronidazole hybrid analogues having potent anti-giardial activity. *Applied Organometallic Chemistry*. 2019; 33 (4). <https://doi.org/10.1002/aoc.4799>
20. Patent № 2564337 Rossiiskaya Federatsiya, MPK B01J 20/286 (2006.01), B01J 20/283 (2006.01), B01J 20/30 (2006.01) Sorbtsionnyi material na osnove silikagelya s immobilizovannym tiosemikarbazidom № 2014134824/05 : zayavleno 26.08.2014 : opublikovano 27.09.2015, Byul. № 27 / Dzh. N. Konshina, V.V. Open'ko, Z.A. Temerdashev, V.V. Konshin ; zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Kubanskii gosudarstvennyi universitet" (FGBOU VO "KubGU"). – 6 s. : il. (In Russ.)
21. Konshina D.N., Lupanova I.A., Efimenko S.E., Konshin V.V. Synthesis and simple method of characterization of aldehydesilica gel. *ChemChemTech Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2023; 66 (4): 84-92. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236604.673122> (In Russ.)
22. Sharma R.K., Mittal S., Koel M. Analysis of Trace Amounts of Metal Ions Using Silica-Based Chelating Resins: A Green Analytical Method. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2003; 33: 183-197. <https://doi.org/10.1080/713609163>
23. Koong L. F. Lam K. F., Barford J., Gordon McKay A comparative study on selective adsorption of metal ions using aminated adsorbents. *Journal of colloid and interface science*. 2013; 395(1): 230-240. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.047>
24. Amara M., Kerjoudj H. Modification of the cation exchange resin properties by impregnation in polyethyleneimine solutions. Application to the separation of metallic ions. *Talanta*. 2003. 60 (5) ; 991-1001. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00155-3)
25. Wang S., Li H., Chen X., Yang M., Qi Y. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin. *Journal of environmental sciences*. 2012; 24 (12): 2166-2172. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61052-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61052-8)
26. Petrova Yu.S., Alifkhanova L.M., Neudachina L.K., Nesterov D.V., Mekhaev A.V., Pestov A.V. Sulfoethylated polyaminostyrene: Synthesis in a gel and selectivity of sorption of silver(I) and copper(II) ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016; 89(9): 1500-1505. <https://doi.org/10.1134/S1070427216090184>
27. Fu L., Zhang L., Wang S., Peng J., Zhang G. Selective adsorption of Ag⁺ by silica nanoparticles modified with 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole from aqueous solutions. *Journal molecular liquids*. 2017. 241(1): 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.mol-liq.2017.06.028>
28. Liu X., Yang L., Luo X., Pei J., Xi Y., Liu C., Liu L. A novel non-imprinted adsorbent with superior selectivity towards high-performance capture of Ag (I). *Chemical engineering journal*. 2018. 348 (1): 224-231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.179>
29. Nikolov M., Simeonova P., Mitev V. Spectrophotometric determination of silver with brilliant green and its application in photographic fixing solutions. *Ecological chemistry and engineering*. 2009; 16 (4): 399-403.
30. Rami Al-Oweini, Houssam El-Rassy. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R'³Si(OR')₃ precursors. *Journal of Molecular Structure*. 2009; 919: 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.08.025>
31. Baigozin D.V., Kalinkina L.M., Mitilineos A.G., Kynin A.T. Konkurentnaya sorbtsiya kationov medi (II) i svintsa (II) na sinteticheskikh voloknistykh i granulirovannykh ionoobmennyykh materialakh. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14 (3): 502-510. (In Russ.)



32. Losev V.N., Metelica S.I., Elsufov E.V., Trofimchuk A.K. Sorption-luminescence determination of gold, silver, and platinum with the use of silica gel chemically modified with N-(1,3,4-thiodiazole-2-thiol)-N'-propylurea groups. *Journal of Analytical Chemistry*. 2009; 64 (9): 926-932. <https://doi.org/10.1134/S1061934809090056>

33. Losev V.N. Maznyak N.V. Sorbtsionno-atomno-absorbtsionnoe opredelenie Ag, Au, Pd i Pt v medi, mednykh

rudakh i kontsentratakh. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 1999; 65 (6): 14-17. (In Russ.)

34. Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., Nesterenko P.N., Mingalev P.G., Furman. D.B. . *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedinenii*. M., Fizmatlit, 2003, 592 p.

Информация об авторах / Information about the authors

Дж.Н. Коншина – к.х.н., доцент, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, Россия

Н.А. Ельков – магистрант первого года обучения факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, Россия

И.В. Сухно – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией перспективных нанобиотехнологий ФГБОУ ВО «КубГАУ», Краснодар, Россия

В.В. Коншин – к.х.н., доцент, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, Россия

Dz.N. Konshina – Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: jfox@list.ru

N.A. Elkov – Master student, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: niki-taelkov1@gmail.com

I.V. Sukhno – Ph.D. (chemistry), Head of Laboratory, Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin, Krasnodar, Russia, e-mail: sukhno_igor@mail.ru

V.V. Konshin – Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: organotin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28.06.2023; одобрена после рецензирования 19.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 28.06.2023; approved after reviewing 19.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723+666.266.62+662.613.136

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11718

Синтез цеолитных материалов на основе дисперсных микросфер из летучих зол от сжигания угля и их сорбционные свойства в отношении Pb(II) и Cd(II)

Екатерина Анатольевна Кутихина¹✉, Татьяна Александровна Верещагина^{1,2},
Елена Валентиновна Мазурова¹, Ольга Васильевна Буйко²,
Елена Викторовна Фоменко¹, Александр Георгиевич Аншиц¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия, kutikhina@icct.ru✉

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Аннотация. Изучено влияние состава двух узких фракций дисперсных микросфер из летучих зол от сжигания угля и условий синтеза на получение микросферических моноцеолитных материалов определенного структурного типа. Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Pb²⁺ и Cd²⁺. Установлено, что продукты цеолитизации на основе микросфер с высоким содержанием стеклофазы (более 90 мас.%) представляют собой монолитные твердые материалы типа геополимеров, состоящие из агломерированных остатков микросфер и цеолитных фаз и, в зависимости от температуры синтеза, содержат в основном одну цеолитную фазу – NaX (FAU), NaP1 (GIS) или анальцим (ANA). Одновременное повышение концентрации щелочи и температуры гидротермальной обработки приводит к более глубокому превращению стекла микросфер и частичной агломерации частиц продукта с формированием гранул размером до 100 мкм. Продуктом щелочной активации микросфер с более низким содержанием стеклофазы (~65 мас. %) является дисперсный материал на основе непрореагировавших микросфер, цеолитных фаз, муллита и кварца. Большинство цеолитных продуктов в области низких концентраций Pb²⁺ и Cd²⁺ (не выше 20 мг/дм³) характеризуются высокими параметрами очистки растворов – K_D до 10⁵ см³/г, степень извлечения – до 99%, при этом наиболее эффективными являются сорбенты на основе цеолитных фаз NaP1 и анальцима. Изотермы сорбции Pb²⁺ и Cd²⁺ аппроксимированы моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Установлено, что сорбция тяжелых металлов из разбавленных растворов наилучшим образом описывается моделями Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Показано, что Pb²⁺/Cd²⁺-обменные формы цеолитных материалов в результате термического воздействия при 1000°C претерпевают фазовое превращение с образованием минералоподобных фаз полевого шпата, включающих свинец (PbAl₂Si₂O₈) или кадмий (CdAl₂Si₂O₈).

Ключевые слова: летучая зола от сжигания угля, дисперсные микросферы, цеолитные сорбенты, сорбция, тяжелые металлы.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН «Развитие научных основ формирования функциональных материалов с заданными свойствами на основе сложных оксидных систем и микросфер энергетических зол» (проект № FWES-2021-0013) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН В.В. Юмашеву за измерение удельной площади поверхности и пористости, Г.Н. Бондаренко за проведение и интерпретацию результатов рентгенофазового анализа, Л.А. Соловьеву за определение количественного фазового состава микросфер.

Для цитирования: Кутихина Е.А., Верещагина Т.А., Мазурова Е.В., Буйко О.В., Фоменко Е.В., Аншиц А.Г. Синтез цеолитных материалов на основе дисперсных микросфер из летучих зол от сжигания угля и их сорбционные свойства в отношении Pb(II) и Cd(II) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 837-847. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11718>



Original article

Synthesis of zeolite materials based on dispersed microspheres from fly ash from coal combustion and their sorption properties in relation to Pb(II) and Cd(II)

Ekaterina A. Kutikhina^{1✉}, Tatiana A. Vereshchagina^{1,2}, Elena V. Mazurova¹,
Olga V. Buyko², Elena V. Fomenko¹, Alexander G. Anshits¹

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Krasnoyarsk, Russia, kutikhina@icct.ru✉

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Abstract. The influence of the composition of two narrow fractions of dispersed microspheres from fly ash from coal combustion and synthesis conditions on the production of microspherical monozeolite materials of a certain structural type was studied. The possibility of using synthesis products as Pb²⁺ and Cd²⁺ sorbents was assessed. It has been established that zeolitization products based on microspheres with a high content of glass phase (more than 90 wt. %) are monolithic solid materials of the geopolymer type, consisting of agglomerated microsphere residues and zeolite phases and, depending on the synthesis temperature, contain mainly one zeolite phase – NaX (FAU), NaP1 (GIS) or analcime (ANA). A simultaneous increase in the alkali concentration and the temperature of hydrothermal treatment led to a deeper transformation of glass microspheres and partial agglomeration of product particles with the formation of granules up to 100 microns in size. The product of alkaline activation of microspheres with a lower glass phase content (~65 wt. %) is a dispersed material based on unreacted microspheres, zeolite phases, mullite and quartz. Most zeolite products in the low Pb²⁺ and Cd²⁺ concentration range (not higher than 20 mg/l) were characterized by high solution purification parameters – K_D up to 10⁵ ml/g, the degree of extraction was up to 99%, while the most effective were sorbents based on zeolite phases NaP1 and analcime. Sorption isotherms of Pb²⁺ and Cd²⁺ were approximated using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models. It has been established that the sorption of heavy metals from dilute solutions is best described by the Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. It has been shown that Pb²⁺/Cd²⁺ exchange forms of zeolite materials as a result of thermal exposure at 1000 °C undergo a phase transformation with the formation of mineral-like feldspar phases including lead (PbAl₂Si₂O₈) or cadmium (CdAl₂Si₂O₈).

Keywords: fly ash from coal combustion, dispersed microspheres, zeolite sorbents, sorption, heavy metals

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS "Development of scientific foundations for the formation of functional materials with desired properties based on complex oxide systems and microspheres of energy ashes" (project No. FWES-2021-0013) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Centre for Collective Use of Federal Research Centre "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". The authors express their gratitude to the staff of the Institute of Chemistry and Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences V.V. Yumashev for measuring the specific surface area and porosity, G.N. Bondarenko for carrying out and interpreting the results of X-ray phase analysis, L.A. Soloviev for determining the quantitative phase composition of the microspheres.

For citation: Kutikhina E.A., Vereshchagina T.A., Mazurova E.V., Buyko O.V., Fomenko E.V., Anshits A.G. Synthesis of zeolite materials based on dispersed microspheres from fly ash from coal combustion and their sorption properties in relation to Pb(II) and Cd(II). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 837-847. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11718>

Введение

Свинец и кадмий, содержащиеся в жидких отходах химико-металлургических производств, входят в число приоритетных токсикантов, требующих применения эффективных мер по их устранению, к которым можно отнести, прежде

всего, сорбционные технологии с использованием неорганических сорбентов, в частности, цеолитов [1]. В этом случае цеолитные сорбенты могут выполнять две функции – во-первых, концентратора тяжелых металлов за счёт присущих им ионообменных свойств и, во-вторых,

Таблица 1. Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных дисперсных микросфер
Table 1. Macrocomponent and phase composition (wt. %) of initial dispersed microspheres

Образец	ρ , г/см ³	D_{cp} , мкм	Макроэлементный состав, мас. %			$(SiO_2/Al_2O_3)_{стекло}$	Фазовый состав, мас. %			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		кварц	муллит	кальцит	стеклофаза
1	1.23	9.9	58.9	22.8	4.5	2.66	3.6	4.1	0.3	91.3
2	0.91	2.9	66.5	22.0	2.4	4.97	18.1	16.8	–	64,8

ρ – насыпная плотность, г/см³, D_{cp} – средний диаметр глобул, мкм

кристаллоформирующего материала, который может принимать участие в формировании минералоподобных фаз-иммобилизаторов сорбированных катионов тяжёлых металлов при нагревании. Данный подход хорошо себя зарекомендовал при решении экологических задач ядерной энергетики [2] и представляется перспективным для изоляции отходов, содержащих тяжёлые металлы. При этом возможность использования доступных вторичных ресурсов является немаловажным фактором для создания экономически приемлемой и ресурсоэффективной технологии перевода жидких токсичных отходов в устойчивую твердую форму.

В настоящее время для сорбционного извлечения тяжелых металлов из жидких отходов используют активированные угли, углеродные нанотрубки [3, 4], сульфокатиониты на основе растительного сырья [5], хитозан [6], а также цеолиты, в том числе полученные из дешевого и доступного сырья – летучих зол от сжигания угля, характеризующихся переменным составом и широким распределением частиц по размеру [7].

Наряду с этим, в качестве алюмосиликатного сырья стабилизированного состава для синтеза цеолитов показана перспективность использования полых алюмосиликатных микросфер размером 50-250 мкм, выделенных из летучих зол от сжигания угля [8]. В составе летучих зол присутствуют также другие типы микросфер, в частности, дисперсные микро-

сферы субмикронного и микронного размеров [9-11], которые также могут применяться для получения материалов различного назначения, в том числе цеолитов.

В данной работе решалась задача синтеза монофазных цеолитных материалов, эффективных в отношении сорбции и иммобилизации в минералоподобной форме катионов Pb²⁺ и Cd²⁺, исходя из узких фракций дисперсных микросфер системы SiO₂-Al₂O₃-FeO, выделенных из летучих зол от сжигания каменного угля.

Экспериментальная часть

В работе использовались узкая немагнитная фракция легкого продукта разделения летучей золы от сжигания Кузнецкого угля марки Т, отобранная на Московской ТЭЦ-22 с 1-го поля электрофильтров (образец 1) и узкая немагнитная фракция микросфер, полученная от промышленного пылевидного сжигания каменного угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС (образец 2). Макроэлементный и фазовый состав узких фракций дисперсных микросфер приведен в таблице 1.

Все микросферы были предварительно обработаны раствором 1М HCl при кипячении для удаления с поверхности катионов металлов (Al³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺). Для удаления избыточного межсферного углерода микросферы прокаливали в муфельной печи при температуре 815 °С согласно методике [13].

Синтез цеолитных сорбентов проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex

AG, Швейцария) в процессе гидротермальной обработки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ при температуре от 80 до 150°C и аутогенном давлении при отношении жидкое (ж)/твёрдое (т)=(9.5-25)/1 (по объёму), полученной путём добавления микросфер к 66.5-100 см³ раствора 1.5-2.5 М NaOH (ч.д.а.). Синтез проводили при перемешивании со скоростью 50 об/мин или без перемешивания. Время синтеза 24-72 ч.

Методы исследования. Химический состав узких фракций микросфер определяли согласно ГОСТ № 5382-2019 [14] в виде содержания оксидов компонентов (мас.%): потери при прокаливании – по п. 7.2 ГОСТа, SiO_2 – по п. 9.3, Al_2O_3 – по п. 12.2, Fe_2O_3 – по п. 11.2, CaO и MgO – по п. 10.2, Na_2O и K_2O – по п. 14.2, TiO_2 – по п. 13.3. Точность определения оксидов приведена в ГОСТе. Содержание макрокомпонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) приведено в таблице 1.

Рентгенодифракционные спектры поликристаллических образцов регистрировали при комнатной температуре на порошковых дифрактометрах ДРОН-3 (Россия) и PANalytical X'Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале 2Θ от 5 до 70° со скоростью 1°/мин. Количественный фазовый состав определяли путём обработки порошковых дифрактограмм с использованием формализма Ритвельда [15] и метода минимизации производной разности [16], позволяющего проводить полнопрофильный анализ кристаллических компонентов порошковой дифрактограммы с оптимизацией структурных параметров и фазовых концентраций независимо от кривой фона.

Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) ТМ-3000, ТМ-4000 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа

Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС, EDX) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70. Рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме отображения. Время накопления данных составляло 10 мин.

Термический анализ выполняли на приборе STA Jupiter 449C/AELOSQMS403C (Netzsch, Германия). Эксперименты проводили в потоке смеси 20% O_2 -Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками при скорости нагрева 10°C·мин⁻¹. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с m/z 18 (H_2O).

Текстурные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Удельную площадь поверхности ($S^{\text{БЭТ}}$) рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [17].

Изучение сорбционных свойств полученных цеолитных сорбентов в отношении катионов Pb^{2+} ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, х.ч.) и Cd^{2+} ($\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, х.ч.) проводили в статических условиях методом переменных концентраций. Навески образцов сорбентов (0.0500 ± 0.0005 г) помещали в пластиковые контейнеры и заливали 40 см³ водного раствора, содержащего заданные концентрации катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} (от 0.1 до 20.0 мг/дм³). Диапазон концентраций Pb^{2+} и Cd^{2+} выбран на основе анализа литературных данных о содержании этих элементов в сточных водах предприятий металлургического комплекса [18]. Растворы периодически взмучивали и выдерживали при комнатной температуре в течении 24 часов. Данное время для проведения сорбционных экспериментов является достаточным для установления равновесия. Максимальная сорбционная

ёмкость (A_{\max} , ммоль/г) цеолитных сорбентов в равновесных условиях была определена при исходной концентрации Pb^{2+} и Cd^{2+} в растворе 500 мг/дм³ и времени сорбции 24 ч.

Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе iCap 6500 Duo (Thermo Scientific, США). В области концентраций ниже предела обнаружения методом АЭС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific, США).

Равновесную сорбционную ёмкость (A_p , мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах (1):

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

где C_0 – исходная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/дм³; V – объём исходного раствора, дм³; m – масса навески сорбента, г.

На основании полученных данных рассчитывали такие параметры сорбции, как коэффициент распределения (K_D , см³/г) для линейной части изотермы при $C_p < 1$ мг/дм³ и степень извлечения (E , %) с использованием уравнений (2) и (3), соответственно:

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

Как видно из данных таблицы 1, исходные фракции дисперсных микросфер различаются диаметром глобул (в 3 раза), содержанием фаз, в частности, муллита (более, чем в 4 раза) и стеклофазы (в 1.4 раза) и, соответственно, отношением $(SiO_2/Al_2O_3)_{\text{стекло}}$ (почти в 2 раза).

На рис. 1-3 представлены РЭМ снимки узких фракций дисперсных микросфер и

цеолитных продуктов, полученных на их основе в различных условиях.

Как видно из представленных снимков (рис. 2 а, в, д), большинство продуктов синтеза на основе микросфер с высоким содержанием стеклофазы (таблица 1, образец №1) представляет собой монолитный твердый материал, образующийся как в статических условиях синтеза, так и при перемешивании реакционной смеси. Монолитные продукты состоят из агломерированных остатков микросфер, кристаллических образований и других связующих компонентов. Материалы такого типа, известные как геополимеры, формируются при щелочной активации дисперсного алюмосиликатного сырья, в том числе из летучих зол [19]. Одновременное повышение концентрации щелочи и температуры гидротермальной обработки приводит к более глубокому превращению стекла микросфер и частичной агломерации частиц продукта с формированием гранул размером до 100 мкм (рис. 2 ж, з). Продуктом щелочной активации микросфер с более низким содержанием стеклофазы (~65 мас. %) и высоким кристаллических фаз (таблица 1, образец №2) при 120-150 °С и 1.5-2.5 М NaOH является дисперсный материал на основе непрореагировавших компонентов микросфер и кристаллических фаз.

По данным метода рентгенофазового анализа, во всех продуктах синтеза присутствуют цеолиты, среди которых идентифицируются фазы NaX (FAU) (ICDD 00-016-0354), NaP1 (GIS) (ICDD 00-012-0246), ZK-5 (ICDD 00-018-1198), анальцим (ANA) (ICDD 01-070-1575).

На рис. 4 приведены дифрактограммы продуктов синтеза, полученных на основе дисперсных микросфер в различных условиях, а в таблице 2 – основные цеолитные фазы, идентифицированные методом РФА. Можно видеть, что все продукты содержат в основном одну цеолитную фазу – NaX (FAU) при низкой температуре синтеза (80°С), NaP1(GIS) при

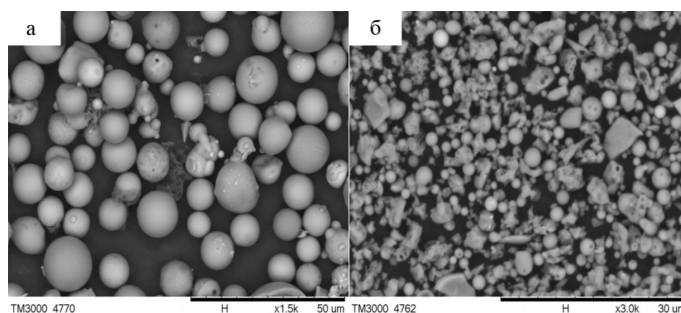


Рис. 1. РЭМ снимки узких фракций дисперсных микросфер: а – образец № 1; б – образец № 2.
 Fig. 1. SEM images of narrow fractions of dispersed microspheres: a – sample 1; b – sample 2.

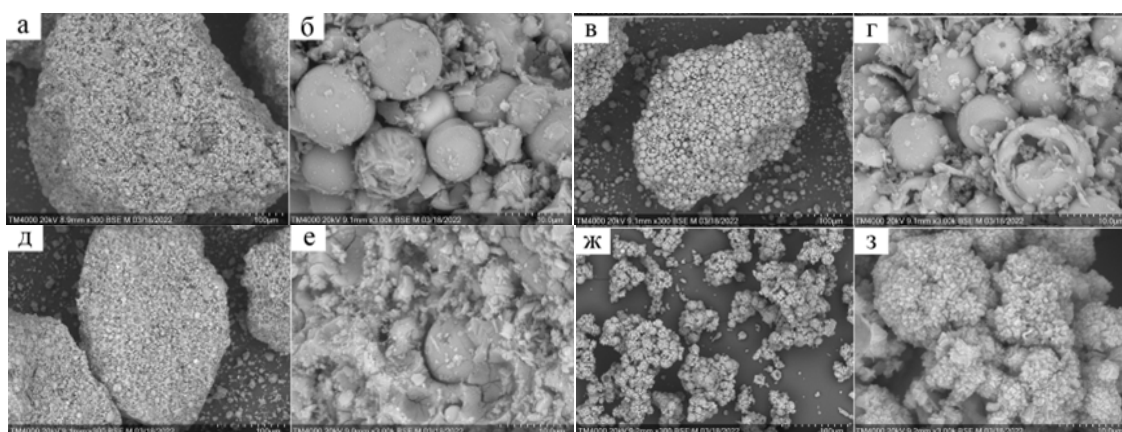


Рис. 2. РЭМ снимки монолитных и гранулированных продуктов цеолитизации микросфер (образец №1), полученных в различных условиях: а, б – NaX (2.5-80-48-Б/П); в, г – NaX (2.5-80-48); д, е – NaP1 (1.5-120-72); ж, з – NaP1 (2.5-120-24)
 Fig. 2. SEM images of monolithic and granular products of zeolitization of microspheres (sample 1) obtained under various conditions

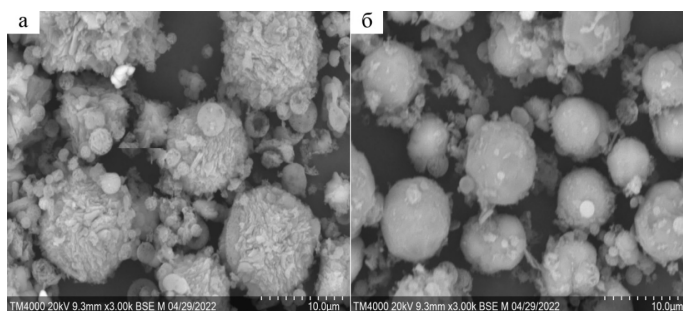


Рис. 3. РЭМ снимки дисперсных продуктов цеолитизации микросфер (образец №2), полученных в различных условиях: а – ANA (2.5-120-24); б – ANA (1.5-150-48)
 Fig. 3. SEM images of dispersed products of zeolitization of microspheres (sample 2) obtained under various conditions: a – ANA (2.5-120-24); b – ANA (1.5-150-48)

120°C независимо от концентрации щелочи и длительности процесса и анальцитом (ANA) при наиболее высокой температуре (150°C). Содержание примесных цеолитных фаз в продуктах не превышает 10%.

Во всех образцах в небольшом количестве идентифицируются фазы муллита (ICDD 01-079-1450) и кварца (ICDD 01-

083-0539), присутствующие в исходных микросферах.

Основные текстурные характеристики полученных цеолитных сорбентов приведены в таблице 2, включая объём и удельную поверхность. В таблицах 2 и 3 в маркировке образца первая цифра – концентрация щелочи, моль/дм³, вторая цифра – температура синтеза, °С, третья цифра –

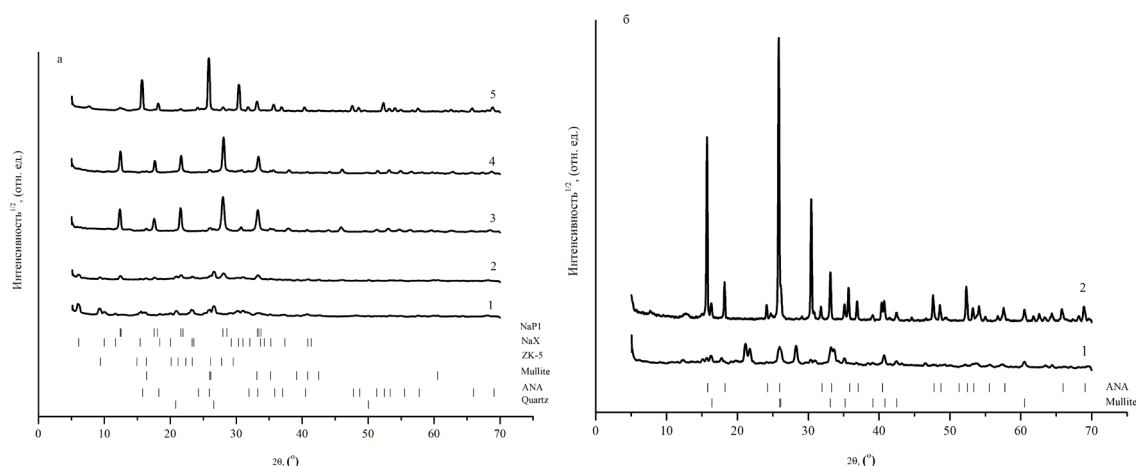


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов синтеза на основе дисперсных микросфер: а – образец № 1 (1 – 80°C/NaX, 2 – 80°C/NaX, 3 – 120°C/NaP1, 4 – 120°C/NaP1, 5 – ANA/150°C, б – образец № 2 (1 – 120°C, 2 – 150°C/ANA)

Fig. 4. X-ray diffraction products of synthesis dispersed microspheres: a – sample 1 (1 – 80°C/NaX, 2 – 80°C/NaX, 3 – 120°C/NaP1, 4 – 120°C/NaP1, 5 – ANA/150°C, b – sample 2 (1 – 120°C, 2 – 150°C/ANA)

Таблица 2. Условия синтеза и основные текстурные характеристики цеолитных продуктов
 Table 2. Synthesis conditions and main textural characteristics of zeolite products

№ п/п	Образец	Основная фаза	[NaOH], моль/дм ³	Т, °С	Время синтеза, ч	S _{ВЕТ} , м ² /г	Вклад микропор		Общий объём пор, см ³ /г
							S, м ² /г	Объём, ×10 ⁻³ , см ³ /г	
Образец №1									
1	2.5-80-48-БП*	NaX	2.5	80	48	191	148	60	0.12
2	2.5-80-48	NaX	2.5	80	48	75	49	20	0.07
3	2.5-120-24	NaP1	2.5	120	24	35	2	1	0.09
4	1.5-120-72	NaP1	1.5	120	72	48	7	3	0.10
5	1.5-150-48	ANA	1.5	150	48	27	3	2	0.04
Образец №2									
6	2.5-120-24	ANA	2.5	120	24	18	н.о.**	н.о.	0.1
7	1.5-150-48	ANA	1.5	150	48	13	н.о.	н.о.	0.05

* без перемешивания; **н.о. – не определено

время синтеза, ч. Вклад микропор в общий объём пор цеолитизированных продуктов является достаточно высоким лишь в случае образцов на основе цеолита NaX (28-50%), для которого характерна высокая удельная поверхность (до 191 м²/г). Образцы на основе цеолитов NaP1 и ANA характеризуются относительно более низкой удельной поверхностью (13-48 м²/г) и вкладом микропор, не превышающим 1-3%.

Была проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Pb²⁺ и Cd²⁺. В таблице 3 приведены полученные значения сорбционной ёмкости, коэффициента распределения и степени извлечения Pb²⁺ и Cd²⁺.

Как следует из представленных в таблице 3 данных, цеолитные продукты характеризуются высокой эффективностью извлечения из растворов катионов свинца и кадмия в области низких концентраций (не выше 20 мг/дм³) – K_D 10³-10⁵ см³/г,

Таблица 3. Сорбционная ёмкость (A_{\max}), коэффициент распределения (K_D) и степень извлечения (E) Pb^{2+} и Cd^{2+} из растворов для цеолитных сорбентов, полученных на основе дисперсных микросфер при различных условиях синтеза

Table 3. Sorption capacity (A_{\max}), distribution coefficient (K_D) and degree of extraction (E) of Pb^{2+} and Cd^{2+} from solutions for zeolite sorbents obtained on the dispersed microspheres under various synthesis conditions

Образец	Основная фаза	K_D , см ³ /г		A_{\max} , ммоль/г		E, %	
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Образец №1							
2.5-80-48-Б/П	NaX	$1.2 \cdot 10^3$	$9.0 \cdot 10^3$	0.96	1.44	60.0	91.8
2.5-80-48	NaX	$1.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$	1.16	1.22	65.9	93.8
2.5-120-24	NaP1	$2.2 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$	1.17	2.74	96.5	99.3
1.5-120-72	NaP1	$2.0 \cdot 10^3$	$5.0 \cdot 10^3$	1.10	1.16	71.4	86.3
1.5-150-48	ANA	$8.5 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^4$	0.48	0.47	91.4	97.1
Образец №2							
2.5-120-24	ANA	$1.4 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	0.88	1.22	94.6	99.4
1.5-150-48	ANA	$9.0 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^5$	0.20	0.01	99.1	99.6

Таблица 4. Параметры моделей изотерм адсорбции свинца и кадмия на цеолитных сорбентах

Table 4. Parameters of models of lead and cadmium adsorption isotherms on zeolite sorbents

Параметры модели	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Модель Ленгмюра		
K_L , дм ³ /мг	0.015	0.041
a_m , мг/г	1690.578	1016.158
R^2	0.52	0.60
Модель Фрейндлиха		
K_F , (мг/г)·(дм ³ /мг) ^{1/n}	6.21	5.88
1/n	3.25	2.33
R^2	0.985	0.91
Модель Дубинина-Радужкевича		
k	0.0185	0.0132
a_m	22.84	16.34
R^2	0.99	0.91

A_{\max} до 1.2 ммоль/г для Pb^{2+} и 2.7 ммоль/г для Cd^{2+} . При этом стабильно высокой степенью извлечения (~99%) характеризуются все продукты в отношении Cd^{2+} , а в случае Pb^{2+} по этому параметру наиболее эффективными являются цеолитные сорбенты на основе фаз NaP1 и анальцима. Данные результаты согласуются с полученными данными, представленными в работе [7].

Анализ экспериментально полученных значений сорбции $A_p=f(C_p)$ (1) показал, что в области исследуемых концентраций изотермы сорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} на цеолитных продуктах имеют

достаточно крутой подъём, при этом не достигая уровня насыщения сорбента.

Для оценки природы взаимодействия катионов тяжелых металлов с поверхностью цеолитных продуктов для образца на основе цеолита NaP1 экспериментальные результаты были аппроксимированы классическими уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха [20, 21]. Кроме этих уравнений для интерпретации опытных данных применялось также уравнение Дубинина-Радужкевича [22].

В таблице 4 представлены параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича, рассчитанные гра

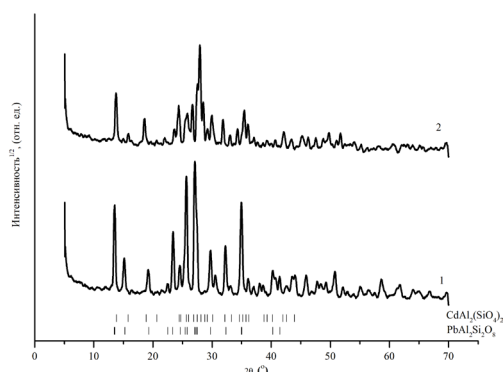


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов фазового превращения при 1000 °С Pb²⁺/Cd²⁺-форм цеолитного сорбента на основе NaP1 (1 – Pb/NaP1, 2 – Cd/NaP1)

Fig. 5. X-ray diffraction products of phase transformation at 1000°C of Pb²⁺/Cd²⁺-forms of zeolite sorbent NaP1 (1 – Pb/NaP1, 2 – Cd/NaP1)

фическим способом. Как видно из таблицы 4, уравнения Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха, в отличие от уравнения Ленгмюра, лучше описывают сорбционные изотермы. Это означает, что адсорбция катионов протекает на гетерогенной поверхности с адсорбционными центрами, различными по величине энергии связывания.

Для перевода сорбентов, насыщенных катионами свинца и кадмия в минералоподобную керамику и определения температуры твердофазной кристаллизации был проведен синхронный термический анализ образца. На основании которого была выбрана температура кристаллизации. Проведение термической обработки Pb²⁺/Cd²⁺-форм цеолитного продукта при температуре 1000°C привело по данным РФА (рис. 5) к формированию в матрице сорбента фаз полевого шпата, включающих свинец (PbAl₂Si₂O₈) или кадмий (CdAl₂Si₂O₈).

Заключение

Изучены влияние состава дисперсных микросфер и условий синтеза на получение микросферических моноцеолитных материалов определенного структурного типа, а также сорбционные свойства полученных цеолитных продуктов в отношении Pb²⁺ и Cd²⁺. Установлено, что продукты цеолитизации на основе микросфер с высоким содержанием стеклофазы

(более 90%) представляют собой монолитные твердые материалы типа геополимеров, состоящие из агломерированных остатков микросфер и цеолитных фаз и, в зависимости от температуры синтеза, содержат в основном одну цеолитную фазу – NaX (FAU), NaP1(GIS) или анальцим (ANA). Продуктом щелочной активации микросфер с более низким содержанием стеклофазы (~65 мас.%) является дисперсный материал на основе непрореагировавших микросфер, цеолитных фаз, муллита и кварца. Большинство цеолитных продуктов характеризуются высокими параметрами очистки растворов от Pb²⁺ и Cd²⁺ – K_D до 10⁵ см³/г, степень извлечения – до 99%, при этом наиболее эффективными являются сорбенты на основе цеолитных фаз NaP1 и анальцима. Показано, что Pb²⁺/Cd²⁺-обменные формы цеолитного материала в результате термического воздействия претерпевают фазовое превращение с образованием минералоподобных фаз полевого шпата, включающих свинец (PbAl₂Si₂O₈) или кадмий (CdAl₂Si₂O₈).

Конфликт интересов

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

Список литературы/References

1. Wang S., Peng Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 2010; 156(1): 11-24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
2. Cappelletti P., Rapisardo G., Gennaro B., Colella A., Langellac A., Graziano F.S., Bish D.L., Gennaro M., Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites, *J. Nucl. Mater.*, 2011; 414(3): 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.032>
3. D'jachkova T.Ju., Klimov E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Makarova I.A., Krivosheeva Ja.Je., Sud'in Ju.I., Podol'skaja Z.V., Modificirovanie prirodnogo ceolita uglerodnymi nanotrubkami dlja uluchshenija sorbcionnyh svojstv, *Vestnik JuUrGU. Serija «Himija»*, 2018; 10 (3): 5-15. <https://doi.org/10.14529/chem180301>
4. Navrotskaya A.G., Aleksandrova D.D., Krivoshapkina E.F., Sillanpää M., Krivoshapkin P.V., Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers for Environmental Applications, *Frontiers in Chemistry*, 2020; 8: 546. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00546>
5. Ergozhin E.E., Nikitina A.I., Kabulova G.K., Bektenov N.A., Sul'fokationity na osnove rastitel'nogo syr'ja i glicidilmetakrilata, *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2013; 1: 67-72.
6. Petuhova Ju.N., Il'ina S.I., Fursenko A.V., Nosyrev M.A. Ochistka stochnyh vod ot ionov tjazhelyh metallov s pomoshh'ju sorbentov, *EvrAzijskij Sojuz Uchenyh*, 2019; 64(7): 51-54. <https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.64.254>
7. Lee M.-G., Yi G., Ahn B.-J., Roddick F., Conversion of Coal Fly Ash into Zeolite and Heavy Metal Removal Characteristics of the Products, *Korean J. Chem. Eng.*, 2000; 17(3): 325-331. <https://doi.org/10.1007/BF02699048>
8. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. Composition and Morphology of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Kuznetsk Coal, *Energy Fuels*, 2013; 27(9): 5440-5448. <https://doi.org/10.1021/ef400754c>
9. Jones M.R., McCarthy A., Booth A.P.P.G., Characteristics of the ultrafine component of fly ash, *Fuel*, 2006; 85 (16): 2250-2259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.01.028>
10. Akimochkina G.V., Rogovenko E.S., Gareeva A.S., Fomenko E.V., Ajerodinamicheskoe vydelenie dispersnyh mikrosfer PM_{2.5}, PM₁₀ iz zol-unosa ot szhiganija buryh uglej s cel'ju poluchenija novyh materialov, *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himija*, 2022; 15 (3): 387-397. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0302>
11. Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Kushnerova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshic A.G., Issledovanie sostava individual'nyh mikrosfer tonkodispersnoj frakcii iz zoly-unosa ot pylevidnogo szhiganija Jekibastuzskogo uglja, *Himija tverdogo topliva*, 2020; (2): 32-42. <https://doi.org/10.31857/S0023117720020036>
12. GOST 11022-95 (ISO 1171-97). Toplivo tverdoe mineral'noe. Metody opredelenija zol'nosti. M.: Standartinform, 1997. 13 p. (In Russ.)
13. GOST 5382-2019. Cementy i materialy cementnogo proizvodstva. Metody himicheskogo analiza. M: Standartinform, 2019. 70 p. (In Russ.)
14. Rietveld H.M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, 1969; 2(2): 65-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
15. Solovyov L.A., Full-profile refinement by derivative difference minimization, *Journal of Applied Crystallography*, 2004; 37: 743-749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
16. Greg S.J., Singh K.S.W. *Adsorption, surface area, porosity*. London, Academic Press, 1982, 304 p.



17. Milovanov L.V. Ochistka i ispol'zovanie stochnyh vod predpriyatij cvetnoj metallurgii. M., Izd-vo «Metallurgija», 1971, 384 p. (In Russ.)

18. Liua Y., Yana C., Zhange Z., Gongga Y., Wanga H., Qiu X., A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block, *Mater. Lett.*, 2016; 185: 370-373. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.044>

19. Langmuir I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and

Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916; 38(11): 2221-2295.

<https://doi.org/10.1021/ja02268a002>

20. Freundlich H.M.F., Over the Adsorption in Solution, *J. Phys. Chem.*, 1906; 57: 385-471.

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

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Кутихина – к.х.н., научный сотрудник лаборатории каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Т.А. Верещагина – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, заведующий кафедрой химии Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Е.В. Мазурова – к.т.н., научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

О.В. Буйко – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физикохимии металлургических процессов и материалов, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Е.В. Фоменко – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

А.Г. Аншиц – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E.A. Kutikhina – Ph.D., Researcher, Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk Russia, e-mail: kutikhina@icct.ru, ORCID: 0000-0002-8730-129X

T.A. Vereshchagina – Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Head of the Chemistry Department, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: tatiana@icct.ru, ORCID: 0000-0003-4538-8902

E.V. Mazurova – Ph.D., Researcher, Laboratory of Physical and Chemical Methods for Materials Research, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: len.mazurova@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-4449-9646

O.V. Buyko – PhD, Senior Researcher, Laboratory of Physical Chemistry of Metallurgical Processes and Materials, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: bujko86@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4671-4909

E.V. Fomenko – PhD, Senior Researcher, Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: fom@icct.ru, ORCID: 0000-0003-0929-807X

A.G. Anshits – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, anshits@icct.ru, ORCID: 0000-0002-5259-0319

Статья поступила в редакцию 21.12.2022; поступила в редакцию после доработки 23.07.2023; одобрена после рецензирования 01.08.2023; принята к публикации 02.08.2023.
The article was submitted 11.12. 2023; received by the editorial office after reworking 23.07.2023; approved after reviewing 01.08.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11719

Изучение сорбции ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте

Алина Евгеньевна Высотина^{1,2✉}, Галина Борисовна Слепченко²

¹Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова, Красноярск, Россия, a.vysotina@krastsvetmet.ru✉

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

Аннотация. Статья посвящена сорбционному концентрированию ионов платины (II,IV), палладия (II) и родия (III) из хлоридных сред на углеродном синтетическом сорбенте. Для изучения сорбционного концентрирования металлов платиновой группы был выбран углеродный синтетический сорбент Lewatit AF5. Данный сорбент обладает высокой механической прочностью, высокой площадью поверхности, узким распределением пор по размерам, а также низкой стоимостью по сравнению с силикатными или полимерными сорбентами.

Сорбционное концентрирование осуществлялось в статических условиях из модельных хлоридных растворов. Концентрация аналитов в исходных растворах составляла от 8 до 50 ммоль/дм³. Равновесные концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Исследованы зависимости адсорбции от времени контакта, свободной кислотности и окислительно-восстановительного потенциала системы, так же определены предельные значения абсорбции для каждого из исследуемых металлов.

Изучение кинетических параметров сорбции ионов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) проводилось из хлоридных растворов, характеризующихся значениями свободной кислотности 0.01 моль/дм³. Было определено время установления сорбционного равновесия, которое составляет 4 часа для каждого из ионов.

При исследовании зависимости адсорбции от свободной кислотности и окислительно-восстановительного потенциала системы (ОВП) было выявлено, что с ростом свободной кислотности и ОВП наблюдается падение сорбционной активности, таким образом можно сделать вывод о том, что в сорбционном процессе участвуют аквакомплексы платиновых металлов, в которых металлы находятся не в высшей степени окисления.

Обработка экспериментальных данных показала применимость линейного уравнения изотермы Ленгмюра для описания процесса адсорбции, а также были рассчитаны предельные значения адсорбции, с помощью которых проведена оценка сорбционной емкости сорбента, которая для Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) составила 1.24 ммоль/г; 1.16 ммоль/г и 0.57 ммоль/г соответственно.

Высокие значения сорбционной емкости, а также достаточно короткое время достижения сорбционного равновесия без применения средств ускорения процесса, в совокупности с механическими характеристиками сорбента позволяет сделать вывод о перспективности применения сорбента Lewatit AF5 для концентрирования металлов платиновой группы из солянокислых растворов.

Ключевые слова: сорбция, платиновые металлы, углеродные сорбенты.

Для цитирования: Высотина А.Е., Слепченко Г.Б. Изучение сорбции ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 848-857. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11719>

Original article

Study of sorption of platinum, palladium and rhodium ions on a carbon sorbent

Alina E. Vysotina^{1,2✉}, Galina B. Slepchenko²

¹Gulidov Krasnoyarsk Non-Ferrous Metals Plant, Krasnoyarsk, Russia, a.vysotina@krastsvetmet.ru✉

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia



Abstract. The article is devoted to the sorption concentration of platinum (II,IV), palladium (II) and rhodium (III) ions from chloride media on a carbon synthetic sorbent. For the study of the sorption concentration of platinum group metals, the carbon synthetic sorbent Lewatit AF5 was chosen. This sorbent has high mechanical strength, high surface area, narrow pore size distribution, and low cost compared to silicate or polymer sorbents. Sorption concentration was carried out under static conditions from model chloride solutions. The concentration of analytes in the initial solutions ranged from 8 to 50 mmol/dm³. Equilibrium concentrations of metals in solutions were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The dependences of adsorption on contact time, free acidity and redox potential of the system were studied, and the limiting absorption values for each of the metals studied were determined.

The study of the kinetic parameters of the sorption of Pt (IV), Pd (II) and Rh (III) ions was carried out from chloride solutions characterized by free acidity values of 0.01 mol/dm³. The time for establishing sorption equilibrium was determined, which was 4 hours for each of the ions. When studying the dependence of adsorption on free acidity and the oxidation-reduction potential of the system (ORP), it was revealed that with an increase in free acidity and redox potential, a decrease in sorption activity is observed, thus we can conclude that aquated complexes of platinum metals, in which metals present not in the highest oxidation state, involved in the sorption process.

Processing of experimental data showed the applicability of the linear equation of the Langmuir isotherm for the description of the adsorption process, the limiting adsorption values were calculated, using which the sorption capacity of the sorbent was assessed. The sorption capacity for Pt (II, IV), Pd (II) and Rh (III) was 1.24 mmol/g; 1.16 mmol/g and 0.57 mmol/g, respectively. High values of sorption capacity, as well as a fairly short time to achieve sorption equilibrium without the use of means for the acceleration of the process, in combination with the mechanical characteristics of the sorbent, allow us to conclude that the Lewatit AF5 sorbent is promising for the concentration of platinum group metals from hydrochloric acid solutions.

Keywords: sorption, platinum metals, carbon sorbents.

For citation: Vysotina A.E., Slepchenko G.B. Study of sorption of platinum, palladium and rhodium ions on a carbon sorbent. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2023. 23(5): 848-857. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11719>

Введение

В настоящее время потребление металлов платиновой группы намного превышает объемы их производства. В связи с этим в переработку вовлекаются базовые и упорные руды, а также различное вторичное сырье [1]. Для эффективной переработки необходимо проведение качественного и количественного анализа исходного сырья, которое подразумевает аналитическое определение низких содержаний металлов платиновой группы на фоне высоких концентраций неблагородных элементов.

В связи с этим возникает необходимость выделения платиновых металлов из матрицы пробы. Одним из традиционных способов концентрирования платиновых металлов является метод пробирной плавки, который характеризуется высокими трудозатратами и длительностью процесса, а также требует навески материала массой 50-100 г [2].

Другим известным эффективным способом извлечения платиновых металлов

из растворов является сорбционное концентрирование [3,4]. Сорбция успешно применяется не только для извлечения целевых ионов металлов из многокомпонентной системы, а также для извлечения компонентов, находящихся в растворе в ультранизких концентрациях на пределе обнаружения современных аналитических методик [5-7].

Метод сорбционного концентрирования платиновых металлов из растворов с их низким содержанием можно использовать в качестве подготовительной операции для последующего аналитического определения, а также как технологическую операцию, которая позволит минимизировать потери ценных металлов в виде сточных вод.

В качестве сорбентов, способных извлекать платиновые металлы, используются комплексообразующие и анионообменные сорбенты [8,9], которые являются малодоступными из-за их высокой стоимости. Альтернативой хелатным и анионообменным сорбентам являются углеродные сорбенты.

Углеродные сорбенты, активно применяются в качестве материалов, способных к эффективному извлечению благородных металлов. Они обладают меньшей избирательностью по отношению к благородным металлам, нежели хелатные сорбенты, однако их широкое применение обусловлено низкой стоимостью и высокой сорбционной емкостью [10-12]. Также данные сорбенты пригодны для модификации, которая позволяет улучшить характеристики сорбента (емкость, селективность) [13].

Сорбционное концентрирование на активированные угли и другие углеродные материалы с развитой поверхностью согласно исследованиям авторов [14-16] протекает посредством реализации ионообменных, окислительно-восстановительных и донорно-акцепторных химических реакций.

Среди углеродных сорбентов можно выделить активированные угли, среди которых синтетический, торфяной, кокосовый и березовый активированные угли. Активированные угли обладают развитой пористой структурой с площадью поверхности более 1000 м²/г. Помимо вышеуказанных углеродных сорбентов существуют синтетические углеродные сорбенты, которые отличаются высокой химической чистотой, высокой механической прочностью гранул, их гладкой поверхностью и еще более высокой площадью поверхности (до 1500 м²/г). В отличие от углеродных молекулярных сит, синтетические сорбенты характеризуются большими диаметрами пор и могут быть как микро, так и мезопористыми [17].

Для изучения сорбционного концентрирования платиновых металлов был выбран промышленно доступный синтетический углеродный сорбент на основе полистирола Lewatit AF5. Данный сорбент обладает площадью поверхности 1270 м²/г, площадь поверхности определена методом БЭТ, диаметром пор 16.9 нм и объемом микропор 0.5 см³/г. Пло-

щадь поверхности исследуемого сорбента не обладает максимальной величиной, но стоит отметить, что она близка к средним значениям для сорбентов данного типа. В работе проведены исследования по изучению возможности сорбционного концентрирования ионов платины (II, IV), палладия (II) и родия (III) на этом сорбенте.

Экспериментальная часть

Методика проведения экспериментов включала в себя следующие операции: сорбцию платины (II, IV), палладия (II) и родия (III) на Lewatit AF5 из солянокислых растворов; фильтрование; определение ионов платины, палладия и родия в фильтрате методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для изучения сорбционного концентрирования ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) на Lewatit AF5 навеску сорбента массой 1.0000 г помещали в 50.00 см³ модельного раствора. Для экспериментов использовали модельные хлоридные растворы ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III). Концентрация аналитов в исходных растворах составляла 8.0-50.0 ммоль/дм³.

Кинетику сорбции ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) исследовали в статических условиях. Раствор с сорбентом помещали на платформенный шейкер,двигающийся с постоянной амплитудой в течении заданного времени. По окончании опыта раствор подвергали фильтрации, фильтраты анализировали на содержание ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Анализ выполнялся на приборе iCAP 7400 Radial, интервал определяемых концентраций составляет от 0.1 до 100 г/дм³.

Количество сорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$A_{\text{эксп}} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества, ммоль/г; C_0 и C_p – соответственно исходная и равновесная концен-

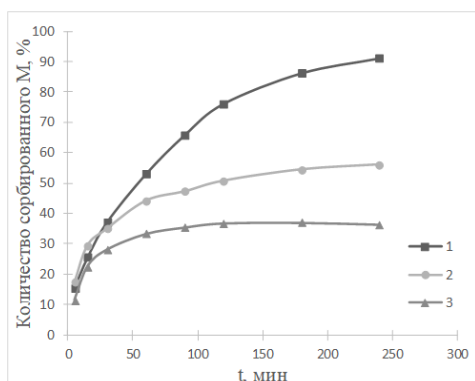


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов платины (1), палладия (2) и родия (3) из хлоридных растворов

Fig. 1. Sorption kinetics of platinum (1), palladium (2), and rhodium (3) ions from chloride solutions

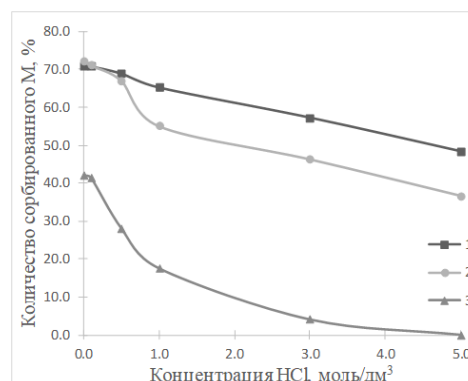


Рис. 2. Зависимость количества сорбированных ионов платины (1), палладия (2) и родия (3) от свободной кислотности раствора

Fig. 2. Dependence of the amount of adsorbed ions of platinum (1), palladium (2), and rhodium (3) on the free acidity of the solution

трации ионов металлов, ммоль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса Lewatit AF5, г.

Свободная кислотность растворов определялась титриметрическим методом в присутствии индикатора (метиловый желтый). Окислительно-восстановительный потенциал растворов определялся инструментально с помощью прибора Mettler Toledo S7 seven2go pro.

Обсуждение результатов

Изучение кинетических параметров сорбции ионов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) проводилось из хлоридных растворов, характеризующихся значениями свободной кислотности 0.01 моль/дм³. Сорбционное концентрирование на Lewatit AF5 показало, что время установления сорбционного равновесия (T=293 K) составляет 4 часа для каждого из исследуемых ионов (рис. 1). В первые 15 минут скорость сорбции аналитов максимальна.

Изучено влияние свободной кислотности раствора в интервале от 0.001 до 6.00 моль/дм³ на процессы сорбционного концентрирования ионов Pt(II,IV), Pd(II) и Rh(III) на сорбенте Lewatit AF5. Для коррекции свободной кислотности использовали растворы соляной кислоты и гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм³.

На графике (рис. 2) можно выделить 3 участка. В интервале свободной кислотности 0.01-0.1 моль/дм³ сорбируется максимальное количество ионов металлов. При значениях свободной кислотности от 0.5 до 1 моль/дм³ наблюдается резкое падение сорбционной активности, и при последующем увеличении свободной кислотности до значения 6 моль/дм³ сорбционная активность продолжает снижаться, однако снижение имеет более пологий характер.

Согласно литературным данным, металлы платиновой группы отличаются многообразием анионных форм при нахождении в солянокислых растворах. В зависимости от значения свободной кислотности меняется число хлоридов во внутренней координационной сфере, а также молекул воды. Чем ниже значение свободной кислотности, тем в большей степени наблюдается аквагидратация.

При значении свободной кислотности 0.1 моль/дм³ палладий преимущественно находится в форме [PdCl₄]²⁻, а при снижении свободной кислотности до 0.01 моль/дм³ происходит аквагидратация до формы [Pd(H₂O)Cl₃]⁻.

Нахождение хлорокомплексов платины в солянокислых растворах как в сте

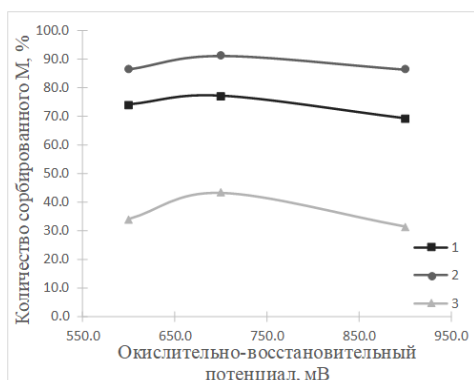


Рис. 3. Зависимость количества сорбированных ионов платины (1), палладия (2) и родия (3) от окислительно-восстановительного потенциала раствора
 Fig. 3. Dependence of the amount of adsorbed platinum (1), palladium (2), and rhodium (3) ions on the redox potential of the solution

пени окисления +2, так и в степени окисления +4 равновероятно и в диапазоне свободной кислотности равном 0.01-0.1 моль/дм³ она будет находиться в следующих формах: [PtCl₄]²⁻, [PtCl₆]²⁻, [Pt(H₂O)Cl₃]⁻, [Pt(H₂O)Cl₅]⁻ [18].

В случае родия форма нахождения в растворах с низким значением свободной кислотности представлена нейтральной молекулой [Rh(H₂O)₃Cl₃]⁰ [19].

Так как с ростом свободной кислотности наблюдается падение сорбционной активности, то можно сделать вывод о том, что в сорбционном процессе участвуют аквакомплексы платиновых металлов.

Изучено влияние окислительно-восстановительного потенциала раствора в интервале от 600 мВ до 900 мВ на процессы сорбционного концентрирования ионов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) на Lewatit AF5. Для коррекции окислительно-восстановительного потенциала использовали растворы сульфита натрия и хлората натрия концентрацией 1 моль/дм³.

Сорбционное концентрирование протекает наиболее эффективно при значении окислительно-восстановительного потенциала 700 мВ, это утверждение справедливо для каждого из исследуемых ионов металлов (рис. 3).

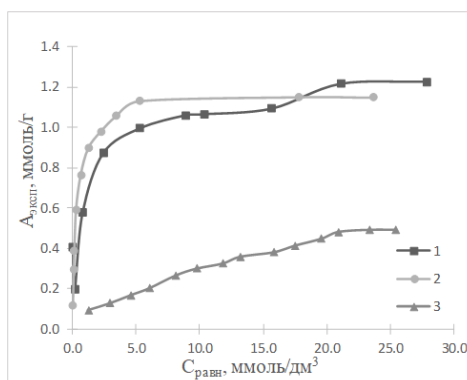


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов [Pt(H₂O)Cl₃]⁻ [Pt(H₂O)Cl₅]⁻ (1), [Pd(H₂O)Cl₃]⁻ (2) и [Rh(H₂O)₃Cl₃]⁰ (3).
 Fig. 4. Sorption isotherms of [Pt(H₂O)Cl₃]⁻ [Pt(H₂O)Cl₅]⁻ (1), [Pd(H₂O)Cl₃]⁻ (2) and [Rh(H₂O)₃Cl₃]⁰ (3) ions.

Изотермы сорбции ионов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) в интервале исходных концентраций от 8.0-50.0 ммоль/дм³ представлены на рисунке 4.

Характер изотерм сорбции, приведенный на рис. 4, не позволяет однозначно определить тип адсорбционной изотермы. Поэтому экспериментальные данные были обработаны по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха в линейной форме.

Уравнение Ленгмюра в линейных координатах имеет вид:

$$\frac{C_p}{A_{\text{эксп}}} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot C_p, \quad (2)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества (ммоль/г); C_p – равновесная концентрация ионов металлов, ммоль/дм³; A_{∞} – предельное значение абсорбции, K – константа Ленгмюра.

Уравнение Фрейндлиха в линейных координатах имеет вид:

$$\ln A_{\text{эксп}} = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p, \quad (3)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация ионов металлов, ммоль/дм³; K_f и n – константы.

Для проверки применимости уравнения Фрейндлиха для описания сорбции был построен график, изображенный на

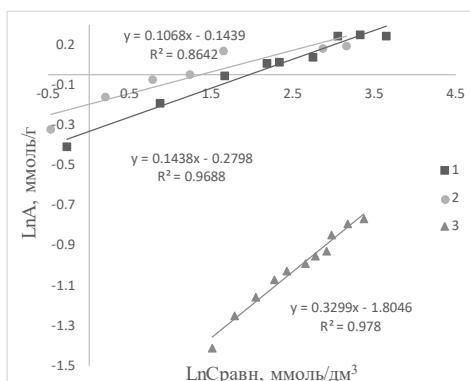


Рис. 5. Изотермы Фрейндлиха в линейных координатах для ионов $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ и $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$.

Fig. 5. Freundlich isotherms in linear coordinates for the ions $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ and $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$.

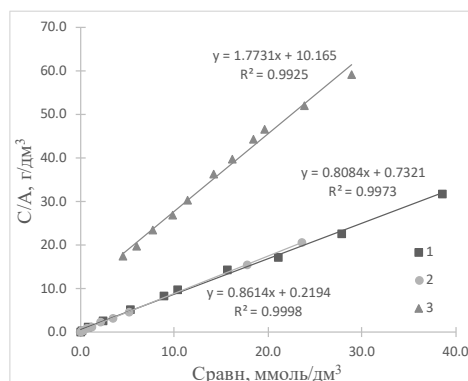


Рис. 6. Изотермы Ленгмюра в линейных координатах для ионов $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ и $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$.

Fig. 6. Langmuir isotherms in linear coordinates for the ions $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ and $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$.

Таблица 1. Константы уравнения Фрейндлиха
 Table 1. Constants of the Freundlich equation

	K_f	n	R
Pt	0.756	6.944	0.969
Pd	0.866	9.346	0.864
Rh	0.164	3.039	0.978

Таблица 2. Постоянные уравнения Ленгмюра.
 Table 2. Constants of the Langmuir equation

	A_∞ , ммоль/г	K_L	R
Pt	1.240	1.104	0.997
Pd	1.160	3.926	0.999
Rh	0.570	0.174	0.993

рис. 5. Константы K_f и n были определены графически по экспериментальным данным, величины приведены в таблице 1. Изотермы Ленгмюра в линейных координатах приведены на рисунке 6.

По экспериментальным данным были графически определены константы уравнения Ленгмюра и предельные значения адсорбции A_∞ (таблица 2).

Сравнение рис 5-6 показывает, что наиболее правильно описывать экспериментальные данные с помощью изотермы Ленгмюра, потому что коэффициенты корреляции для изотерм Ленгмюра для сорбции ионов $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ и $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$ составили: 0.997; 0.999 и 0.993 соответственно

в отличие от коэффициентов корреляции для изотерм Френдлиха (0.969; 0.864 и 0.978).

Сорбционная емкость AF5 для ионов платины, палладия и родия составила 1.24; 1.16 и 0.57 ммоль/г соответственно. Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо совпадают с теоретическими.

Возможность применения уравнения Ленгмюра, а также характер сорбционной изотермы позволяет сделать вывод о том, что молекулы удерживаются на поверхности сорбента за счет их взаимодействия с сорбционным центром, а также о том, что при отсутствии свободных сорбционных центров сорбция достигает своего предела.

Таблица 3. Сравнительные данные, полученные экспериментально и рассчитанные теоретически по уравнению Ленгмюра с экспериментально найденными коэффициентами, ммоль/г.

Table 3. Comparative data obtained experimentally and calculated theoretically using the Langmuir equation with experimentally found coefficients, mmol/g.

Платина			Палладий			Родий		
$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{теор}}$	Откл-е. %	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{теор}}$	Откл-е. %	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{теор}}$	Откл-е. %
0.195	0.182	6.43	0.116	0.111	4.10	0.257	0.247	3.91
0.575	0.562	2.31	0.297	0.285	4.19	0.301	0.286	5.00
0.871	0.891	-2.29	0.385	0.370	3.97	0.332	0.324	2.28
0.994	1.049	-5.53	0.589	0.558	5.28	0.361	0.356	1.5
1.059	1.116	-5.35	0.762	0.798	-4.74	0.372	0.376	0.16
1.064	1.131	-6.24	0.896	0.943	-5.27	0.390	0.403	-3.41
1.092	1.162	-6.44	0.978	1.029	-5.20	0.405	0.418	-3.34
1.215	1.179	2.94	1.055	1.074	-1.74	0.415	0.433	-4.31
1.225	1.191	2.77	1.129	1.103	2.33	0.421	0.440	-4.38
1.213	1.202	0.93	1.149	1.144	0.37	0.487	0.459	6.10

Заключение

Изучена кинетика сорбционного концентрирования ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) в хлоридных средах на AF5. Время, необходимое для достижения сорбционного равновесия составило 4 часа для каждого из металлов. Наиболее эффективно сорбционное концентрирование протекает из хлоридных растворов со значением свободной кислотности 0.01-0.1 моль/дм³ и окислительно-восстановительным потенциалом 700 мВ.

Экспериментальные данные показали применимость линейного уравнения изотермы Ленгмюра для описания процесса адсорбции, что говорит о распределении сорбированных молекулы по всей поверхности сорбента в виде монослоя. Были рассчитаны предельные значения адсорбции, с помощью которых проведена оценка сорбционной емкости AF5,

которая для Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) составила 1.24 ммоль/г; 1.16 ммоль/г и 0.57 ммоль/г соответственно.

Так как достижение сорбционного равновесия происходит достаточно быстро без применения средств интенсификации процесса (ультрафиолетовой облучение, модификация сорбента, температурная обработка), а сорбент обладает высокими значениями сорбционной емкости, то можно сделать вывод о перспективности его применения для концентрирования металлов платиновой группы из солянокислых растворов.

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. Izatt S.R., Bruening R.L., Izatt N.E. Metal separations and recovery in the mining industry // *Journal of the minerals metals & materials society*. 2012. Vol. 64. no 11. P. 1279-1284.

2. Барышников И.Ф., Попова Н.Н., Оробинская В.А. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. М. Металлургия. 1978. 430 с.

3. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Ленинград. Наука. 1991. 246 с.



4. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Муринов Ю.И., Золотов Ю.А. Гетероцепные полимеры – комплексообразующие сорбенты нового типа // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 1988. Т. 31, № 5. С. 3-14.
5. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-ЗТ // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14, №1. С. 16-24
6. Лосев В.Н., Буйко О.В., Величко Б.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбентов // *Journal of Siberian Federal University*. 2010. Т. 3, 1. С. 73-78.
7. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М. Наука. 2007. 320 с.
8. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // *Журнал неорганической химии*. 1994. Т. 39, № 2. С. 280-288.
9. Рунов В.К., Стрепетова Т.В., Пуховская В.М., Трофимчук А.К., Кузьмин Н.М. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезема // *Журнал аналитической химии*. 1993. Т. 48, № 11. С. 43-49.
10. Милютина А.Д., Колесников В.А., Колесников А.В. Сорбционные характеристики углеродных наноматериалов по отношению к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30, № 1. С. 42-43.
11. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударев В.И., Петухова Г.А. изучение сорбционного извлечения никеля(II) из водных растворов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55, № 5. С. 488-495.
12. Славинская Г.В., Ковалева О.В., Бычкова Г.И. Использование активных углей сорбции ПАВ природного происхождения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т.8, №4. С. 626-635.
13. Головизин В.С., Левченко Л.М., Трубин С.В. Саланов А.Н., Серкова А.Н. Сорбция платинохлористоводородной кислоты модифицированными углеродными материалами // *Вестник МИТХТ*. 2012. Т. 7, № 1. С. 23-28.
14. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями // *Журнал физической химии*. 1993. Т. 67, № 11. С. 2328-2332.
15. Van Dam H.E., Van Bekkum H. Preparation of platinum on activated carbon // *Journal of Catalysis*. 1991. Vol. 131, no 2. P. 335-349.
16. Агеева Л.Д., Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Ковыркина Т.В. Совместное определение в рудах и концентратах золота, серебра и металлов платиновой группы. Северск. СГТИ. 2003. 99 с.
17. Романенко А. В. Симонов П. А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства. Москва, Калвис, 2007, 128 с.
18. Nikoloski A.N., Kwang-Loon Ang. Review of the application of ionexchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions // *Journal of mineral processing and extractive metallurgy review*. 2014. Vol 35, no 6. P. 369-389.
19. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М. Едиториал УРСС. 2003. 592 с.

References

1. Izatt S.R., Bruening R.L., Izatt N.E. Metal separations and recovery in the mining industry. *Journal of the minerals metals & materials society*. 2012; 64(11): 1279-1284. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0452-8>



2. Baryshnikov I.F., Popova N.N., Orobinskaja V.A. Probootbiranie i analiz blagorodnykh metallov. M., Metallurgija, 1978, 430 p.
3. Pechenyuk S.I. Sorbtsionno-gidroliticheskoe osazhdenie platinovykh metallov na poverkhnosti neorganicheskikh sorbentov. Leningrad, Nauka, 1991, 246 p.
4. Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Murinov Yu.I., Zolotov Yu.A. Geterotsepnye polimery – kompleksoobrazuyushchie sorbenty novogo tipa. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 1988; 31(5): 3-14. (In Russ.)
5. Vasil'eva I.E., Pozhidaev Yu.N., Vlasova N.N., Voronkov M.G., Filipchenko Yu.A. Sorbtsionno-atomno-emissionnoe opredelenie zolota, platiny i palladiya v gornykh porodakh i rudakh s ispol'zovaniem sorbenta PSTM-ZT, *Analitika i kontrol'*, 2010; 14(1): 16-24. (In Russ.)
6. Losev V.N., Buiko O.V., Velichko B.A. Sorbtsionno-atomno-emissionnoe opredelenie tsvetnykh i tyazhelykh metallov s ispol'zovaniem fitosorbentov. *Journal of Siberian Federal University*, 2010; 3: 73-78. (In Russ.)
7. Zolotov Yu.A., Tsizin G.I., Dmitrienko S.G., Morosanova E.I. Sorbtsionnoe kontsentrirovanie mikrokomponentov iz rastvorov. *Primenenie v neorganicheskom analize*. M., Nauka, 2007, 320 p.
8. Myasoedova G.V., Komozin P.N. Kompleksoobrazuyushchie sorbenty dlya izvlecheniya i kontsentrirvaniya platinovykh metallov, *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1994; 39(2): 280-288. (In Russ.)
9. Runov V.K., Strepetova T.V., Pukhovskaya V.M., Trofimchuk A.K., Kuz'min N.M. Sorbtsiya khlordnykh kompleksov platinovykh metallov i zolota anionoobmennikami na osnove kremnezema. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 1993; 48(11): 43-49. (In Russ.)
10. Milyutina A.D., Kolesnikov V.A., Kolesnikov A.V. Sorbtsionnye kharakteristiki uglerodnykh nanomaterialov po otnosheniyu k ionam Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} . *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016; 30(1): 42-43. (In Russ.)
11. Dudareva G.N., Irinchinova N.V., Dudarev V.I., Petukhova G.A. izuchenie sorbtsionnogo izvlecheniya nikelya(II) iz vodnykh rastvorov. *Fizikkhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2019; 55(5): pp. 488-495.
12. Slavinskaya G.V., Kovaleva O.V., Bychkovskaya G.I. Ispol'zovanie aktivnykh uglei sorbtsii PAV prirodnoho proiskhozhdeniya. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2008; 8(4): 626-635. (In Russ.)
13. Golovizin V.S., Levchenko L.M., Trubin S.V., Salanov A.N., Serkova A.N. Sorbtsiya platinokhloristovodorodnoi kisloty modifitsirovannymi uglerodnymi materialami. *Vestnik MITKhT*. 2012; 7(1): 23-28. (In Russ.)
14. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Yatsenko V.V. Selektivnost' vosstanovitel'noi sorbtsii blagorodnykh metallov aktivnymi uglyami. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1993; 67(11): 2328-2332.
15. Van Dam H.E., Van Bekkum H. Preparation of platinum on activated carbon. *Journal of Catalysis*. 1991; 131(2): 335-349. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90269-A](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90269-A)
16. Ageeva L.D., Buinovskii A.S., Kolkakova N.A., Kovyorkina T.V. Sovmestnoe opredelenie v rudakh i kontsentratakh zolota, srebra i metallov platinovoi gruppy. Seversk, SGTI, 2003, 99 p. (In Russ.)
17. Romanenko A.V., Simonov P.A. Uglerodnye materialy i ikh fiziko-khimicheskie svoistva. M., Kalvis, 2007, 128 p. (In Russ.)
18. Nikoloski A.N., Kwang-Loon Ang. Review of the application of ionexchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Journal of mineral processing and extractive metallurgy review*. 2014; 35(6): 369-389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>
19. Zolotov Yu.A., Varshal G.M., Ivanov V.M. Analiticheskaya khimiya metallov



platinovoi gruppy. M., Editorial URSS,
2003, 592 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

А.Е. Высотина – аспирант инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский томский политехнический университет, Томск. Научный сотрудник научно-технологического центра ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия

Г.Б. Слепченко – д.х.н., профессор отделения химической инженерии исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национальный исследовательский томский политехнический университет, Томск, Россия

A.E. Vysotina – the postgraduate student of the School of Natural Resources Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk. Researcher at the Scientific and Technological Center of OJSC Krastsvetmet, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: a.vysotina@krastsvetmet.ru

G.B. Slepchenko – Doctor of Chemistry, Professor of the Department of Chemical Engineering, Research School of Chemical and Biomedical Technologies National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Статья поступила в редакцию 07.07.2023; одобрена после рецензирования 24.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 07.07.2023; approved after reviewing 24.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11720

Очистка водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита

Анастасия Анатольевна Белозерова^{1,2}✉,
Надежда Викторовна Печищева^{1,2}, Денис Павлович Ординарцев¹,
Ирина Алексеевна Холманских^{1,2}, Константин Юрьевич Шуняев^{1,2}

¹Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, aa_belozerova@mail.ru✉

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Аннотация. Мышьяк – токсичный и канцерогенный элемент, загрязнение природных вод мышьяком является проблемой мирового масштаба. Известно, что неорганические соединения As (III) более токсичны, чем неорганические соединения As (V). Очистка воды от As (III) и As (V) с использованием адсорбционных материалов на основе глинистых минералов на сегодняшний день вызывает все больший интерес. В настоящей работе исследована возможность очистки водных растворов от As (III) и As (V) с использованием композиционных сорбентов, созданных модификацией монтмориллонита. Монтмориллонит, модифицированный наночастицами Fe₃O₄ и катионным поверхностно-активным веществом, показал лучшую степень извлечения As (III) и As (V) из водных растворов по сравнению с другими модификациями. Степень извлечения As (III) и As (V) монтмориллонитом, модифицированным наночастицами Fe₃O₄ и катионным поверхностно-активным веществом, не зависит от pH раствора и составила более 95%. Установлены оптимальные условия извлечения As (III) и As (V) из водных растворов с использованием монтмориллонита, модифицированного наночастицами Fe₃O₄ и катионным поверхностно-активным веществом. Показано, что в присутствии ионов Fe (III) степень извлечения As (III) и As (V) монтмориллонитом, модифицированным наночастицами Fe₃O₄ и катионным поверхностно-активным веществом, уменьшается до 69%. Наибольшее влияние на степень извлечения As (III) и As (V) оказывает Cr (III): степень извлечения As (III) и As (V) с использованием монтмориллонита, модифицированного наночастицами Fe₃O₄ и катионным поверхностно-активным веществом, в его присутствии уменьшается и составляет 40 и 25% соответственно. Вместе с As (III) и As (V) из раствора практически полностью извлекается Cu (II). Процесс адсорбции As (III) и As (V) на монтмориллоните, модифицированном наночастицами Fe₃O₄ и катионным поверхностно-активным веществом, лучше всего описывает модель Ленгмюра. Сорбционная емкость модифицированного монтмориллонита для As(III) и As(V) составила 9.9 и 7.6 мг/г соответственно.

Ключевые слова: мышьяк, монтмориллонит, модифицированный монтмориллонит, катионное поверхностно-активное вещество, магнетит, сорбционная емкость.

Благодарности: работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ 122013100200-2) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Для цитирования: Белозерова А.А., Печищева Н.В., Ординарцев Д.П., Холманских И.А., Шуняев К.Ю. Очистка водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 858-867. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11720>



Original article

Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) with the use of modified montmorillonite

Anastasia A. Belozeroва^{1,2✉}, Nadezhda V. Pechishcheva^{1,2}, Denis P. Ordinartsev¹,
Irina A. Kholmanskikh^{1,2}, Konstantin Yu. Shunyaev^{1,2}

¹Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia
aa_belozeroва@mail.ru✉

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Arsenic is a toxic and carcinogenic element; pollution of natural waters with arsenic is a global problem. Inorganic As (III) compounds are known to be more toxic than inorganic As (V) compounds. Purification of water from As (III) and As (V) using adsorption materials based on clay minerals is of increasing interest today. In this study, we investigated the possibility of purifying aqueous solutions from As (III) and As (V) using composite sorbents created by modifying montmorillonite. Montmorillonite modified with Fe₃O₄ nanoparticles and a cationic surfactant, showed a better degree of extraction of As (III) and As (V) from aqueous solutions compared to other modifications. The extraction rate of As(III) and As(V) by montmorillonite modified with Fe₃O₄ nanoparticles and a cationic surfactant did not depend on the pH of the solution and was higher than 95%. Optimal conditions for the extraction of As (III) and As (V) from aqueous solutions have been established using montmorillonite modified with Fe₃O₄ nanoparticles and a cationic surfactant. It has been shown that in the presence of Fe(III) ions, the degree of extraction of As(III) and As(V) by montmorillonite modified Fe₃O₄ nanoparticles and a cationic surfactant, decreased to 69%. Cr(III) possess the highest influence on the degree of extraction of As (III) and As (V): the degree of recovery of As (III) and As (V) using montmorillonite modified with Fe₃O₄ nanoparticles and a cationic surfactant, in its presence decreases and amounts to 40 and 25%, respectively. Together with As (III) and As (V), Cu (II) was almost completely removed from the solution. Adsorption process of As(III) and As(V) on montmorillonite modified with Fe₃O₄ nanoparticles and a cationic surfactant is best described by the Langmuir model. The sorption capacity of modified montmorillonite for As (III) and As (V) was 9.9 mg/g and 7.6 mg/g, respectively.

Keywords: arsenic, montmorillonite, modified montmorillonite, cationic surfactant, magnetite, sorption capacity.

Acknowledgments: the work was carried out according to the State Assignment of the IMET of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (No. 122013100200-2) and with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Development Program of the Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin in accordance with the strategic academic leadership program "Priority 2030".

For citation: Belozeroва A.A., Pechishcheva N.V., Ordinartsev D.P., Kholmanskikh I.A., Shunyaev K.Yu. Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) with the use of modified montmorillonite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 858-867. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11720>

Введение

Мышьяк – токсичный и канцерогенный элемент. Мышьяк может встречаться в различных степенях окисления (-3, 0, +3, +5), но в основном существует в двух степенях окисления (+3 и +5) в экологических, биологических и геохимических образцах. Известно, что As (III) более токсичен, чем As (V), и преобладает в подземных водах [1]. Опасное воздействие мышьяка на человека в основном обусловлено потреблением загрязненной воды. Присутствие мышьяка в природной

воде связано с выщелачиванием из горных пород, отложений и техногенных отходов. Воздействие мышьяка на человека приводит к учащению случаев различных видов рака кожи, легких, печени, мочевого пузыря и почек, утолщению кожи (гиперкератозу), неврологическим расстройствам, мышечной слабости, тошноте и потери аппетита [2].

Известные традиционные методы удаления мышьяка из водного раствора включают коагуляцию, осаждение, ионный обмен, окисление озоном. Большинство этих методов связано с получением

сильно загрязненного осадка, а также характеризуются высокой стоимостью обслуживания установок, что нивелирует преимущества производительности и эффективности [3].

Использование для очистки воды адсорбционных материалов на основе глинистых минералов вызывает все больший интерес [4]. К данному типу материалов относится монтмориллонит (ММ). ММ известен своей низкой стоимостью, большой площадью поверхности, высокой химической стабильностью, высокими сорбционными свойствами к различным соединениям, например, к органическим красителям [5], хрому [6], сурьме [7], мышьяку [8-10].

В настоящей работе в качестве исходного материала для очистки водных растворов от неорганического As (III) и As (V) был выбран ММ, смектитовый глинистый минерал, и его модификации – ММ, модифицированный катионным поверхностно-активным веществом (КПАВ) – хлоридом додецилдиметилбензиламмония, ММ, модифицированный наночастицами Fe_3O_4 , ММ, модифицированный и КПАВ, и наночастицами Fe_3O_4 . Целью данной работы являлось изучение возможности очистки водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. В качестве исходных материалов были использованы: монтмориллонит $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ (ММ) ВР®-183-FJ (Zhehejiang Feng Hong New Material Co., Ltd), содержание основного вещества 98%, КПАВ – додецилдиметилбензиламмония хлорид $C_{21}H_{38}NCl$ (Jiangxi Simo Biological Chemical Co, Ltd). Все остальные реагенты были аналитической чистоты. На протяжении всего эксперимента использовали воду, очищенную на установке УПВА-5.

Синтез модифицированного монтмориллонита. Синтез сорбентов производили по методикам, описанным в работе [6]. Основой синтеза сорбента ММ: Fe_3O_4 было внедрение частиц железа в межслоевое пространство сорбента. Для этого к золю ММ добавляли стехиометрическое количество хлоридов железа (II) и железа (III) и после тщательного перемешивания формировали в межслоевом пространстве сорбента фазу Fe_3O_4 с использованием раствора гидроксида натрия. Для синтеза композита ММ:КПАВ использовали 50% водный раствор КПАВ. Для синтеза композита ММ: Fe_3O_4 :ПАВ к 100 см³ раствора золя композита ММ: Fe_3O_4 добавляли 50% раствор ПАВ в соотношении 10:1.

Приготовление растворов. Исходный раствор концентрацией 1000 мг/дм³, содержащий арсенит-ионы, готовили растворением точной навески As_2O_3 (ч., ООО «Новые технологии») в воде в щелочной среде и довели объем раствора до 0.2 дм³ в стандартной мерной колбе. Исходный раствор концентрацией 1000 мг/дм³, содержащий арсенат-ионы, готовили из стандартного раствора H_3AsO_4 в 0.5 М HNO_3 , (1000 мг/дм³, Merck) разбавлением водой в стандартной мерной колбе объемом 0.2 дм³. Значение pH устанавливали при помощи иономера И160-МИ (ООО «Измерительная техника») посредством добавления растворов 0.1 и 1 М HCl (о.с.ч., ООО «СИГМА-ТЕК») и 0.1 и 1 М $NaOH$ (ч.д.а., ООО «УфаХимПроект»). Изучение влияния кислотности раствора и массы сорбента на извлечение As (III) и As (V) из водных растворов объемом 25 см³ проводили при температуре 25°C. Изучение влияния времени сорбции As (III) и As (V) проводили в статических условиях методом ограниченного объема при pH 4.

Для построения изотерм адсорбции были приготовлены растворы, содержащие As (III) и As (V) в диапазоне концентрации от 1 до 200 мг/дм³ при pH 4.

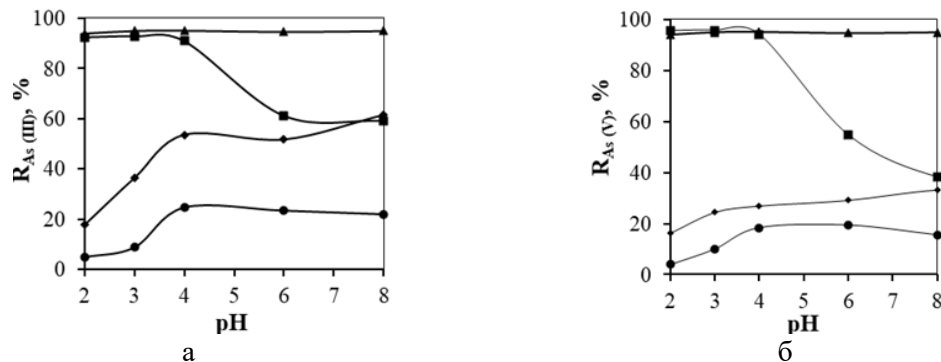


Рис. 1. Зависимость степени адсорбции As (III) (а) и As (V) (б) на MM и модифицированном MM от pH раствора; 25 см³ раствора с концентрацией

As (III)/As (V) = 10.0 мг/дм³, t = 30 минут m_{сорбента} = 0.10 г,

—●— MM; —■— MM:КПАВ; —▲— MM: Fe₃O₄; —◆— MM:КПАВ:Fe₃O₄

Fig. 1. Dependence of the degree of adsorption of As (III) (a) and As (V) (b) on MM and modified MM on the pH of the solution; 25 cm³ solution with concentration As (III)/As (V) = 10.0 mg/dm³, t = 30 min, m_{sorbent} = 0.10 g

Для изучения влияния металлов на степень извлечения As (III) и As (V) из водных растворов были приготовлены растворы, содержащие As (III) или As (V) с концентрацией 10 мг/дм³ и Fe (III), Ni (II), Cu (II), V (V), Co (II), Cr (III) с концентрацией 1000 мг/дм³ при pH 4.

Содержание мышьяка в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «Spectro Blue» фирмы «SPECTRO Analytical Instruments». Спектральная линия: As I 189.042 нм. Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов ионов As с концентрацией 1 мг/см³.

Эксперименты по очистки водных растворов от As (III) и As (V) проводили с использованием MM и модифицированного MM (MM:Fe₃O₄, MM:КПАВ, MM:КПАВ:Fe₃O₄), использовали 0.1 г сорбента на 25 см³ раствора с концентрацией As (III) или As (V) 10 мг/дм³. Сорбцию изучали в зависимости от концентрации As (III), As (V) в растворе, pH раствора, массы сорбента и времени контакта сорбент/раствор. Степень извлечения (R, %) As (III), As (V) рассчитывали, как отношение разницы между исходным (C₀, мг/дм³) и равновесным (C_p, мг/дм³)

содержанием As в растворе к исходному содержанию:

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

Количество адсорбированного As (III) или As (V) на 1 г сорбента (a – количество сорбированного вещества в момент достижения сорбционного равновесия, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) V}{m} \quad (2)$$

где V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Обсуждение результатов

Формы нахождения As (III), As (V) в растворе и влияние pH. Влияние pH на степень извлечения As (III) и As (V) из водного раствора с использованием MM и модифицированного MM, исследовали в диапазоне pH 2-8 (рис. 1). В диапазоне pH от 2 до 7 неорганический As (III) присутствует только в виде нейтральной молекулы H₃AsO₃. При значениях pH, близких к нейтральным (pH 7-8), медленно начинается диссоциация H₃AsO₃ с образованием ионов H₂AsO₃⁻. Неорганический As (V) при pH 2-7 существует в виде эквимольных количеств H₃AsO₄ и иона H₂AsO₄⁻, а при pH 7 начинает образовываться HAsO₄²⁻ [11].

Наибольшая степень извлечения As (III) и As (V) на ММ наблюдается при повышении рН до 4 и составляет порядка 25 и 18% соответственно, с дальнейшим ростом рН до 8 степень извлечения изменяется незначительно. Полученные данные согласуются с литературными данными, где отмечают, что с ростом рН степень извлечения As (III) на монтмориллоните увеличивается [12].

Степень извлечения As (V) из водных растворов с использованием ММ: КПАВ, увеличивается с 18 до 54% в диапазоне рН 2-4, а затем изменяется незначительно. Степень извлечения As (III) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ практически не изменяется во всем диапазоне рН. Максимальная степень извлечения As (III) и As (V) с использованием ММ:Fe₃O₄ наблюдается в диапазоне рН 2-3 и составляет 95% и при рН 6 резко падает до 61 и 55% соответственно. Для ММ:КПАВ:Fe₃O₄ степень извлечения As (III) и As (V) из водных растворов составляет более 95% в диапазоне рН 2-8, т.е., процесс сорбции практически не зависит от рН. Для дальнейших исследований по очистке водных растворов от As (III) и As (V) был выбран сорбент ММ:КПАВ:Fe₃O₄ при рН 4.

Установлено, что степень извлечения As (III) из водных растворов выше, чем степень извлечения As (V) на ММ и ММ:КПАВ, это, по-видимому, связано с формами нахождения адсорбата в растворе. Как отмечалось выше, что в исследуемом диапазоне рН As (V) существует в виде H₃AsO₄ и иона H₂AsO₄⁻, а As (III) в данном диапазоне рН только в виде нейтральных молекул H₃AsO₃. Поскольку поверхность ММ отрицательно заряжена, он плохо сорбирует анионы, в том числе H₂AsO₄⁻ [13]. Адсорбция анионов на ММ потенциально возможна благодаря наличию на боковой поверхности алюмосиликатных слоёв терминальных (концевых) силанольных и алюминольных групп (Si-OH; Al-OH), которые в зависимости от рН среды могут нести либо

положительный, либо отрицательный заряд. В кислой среде или после предварительного протонирования ММ анионы могут адсорбироваться на нем благодаря электростатическому притяжению к противоположно заряженной поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв [14].

Влияние массы сорбента на степень извлечения As (III) и As (V). Эффективность извлечения мышьяка из водных растворов с использованием ММ и модифицированном ММ исследовали в зависимости от массы сорбента, рН раствора при этом поддерживали на уровне 4.0.

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения As (III) и As (V) в зависимости от массы сорбента ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Установлено, что для извлечения из 25 см³ раствора с концентрацией 10 мг/дм³ более 99% As(III) необходимо 0.25 г сорбента. В случае As (V) наибольшая степень извлечения достигается уже при 0.15 г сорбента и составляет 96% и при дальнейшем росте навески сорбента степень извлечения изменяется незначительно.

Влияние времени контакта на степень извлечения As (III) и As (V). Эффективность извлечения As (III) и As (V) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ:Fe₃O₄ исследовали в зависимости от времени, рН раствора поддерживали на уровне 4.0 (рис. 3).

Степень извлечения As (III) и As (V) из водного раствора при массе сорбента 0.25 г увеличивается с 96 и 97% в течение времени контакта 5 минут и до 99% в течение 60 минут, а затем остается постоянной до 120 минут, при дальнейшем увеличении времени контакта до 150 минут степень извлечения As (III) и As (V) падает до 98%. Это связано с тем, что сорбция мышьяка на ММ вызывает сжатие слоев сорбента и уменьшение межслоевого пространства. С течением времени происходит структурная перестройка

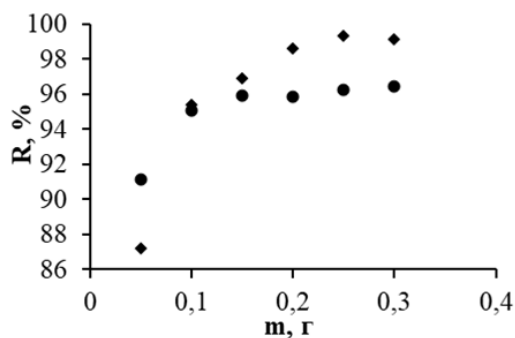


Рис. 2. Зависимость степени адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ от массы сорбента; 25 см³ раствора с концентрацией As (III)/As (V) = 10.0 мг/дм³, pH 4, t = 30 мин; ♦ – As (III); ● – As (V)
 Fig. 2. Dependence of the degree of adsorption of As (III) and As (V) on ММ:CS:Fe₃O₄ on the weight of the sorbent; 25 cm³ solution with concentration As (III)/As (V)=10.0 mg/dm³

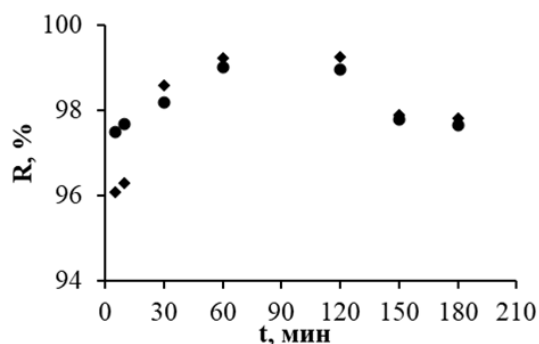
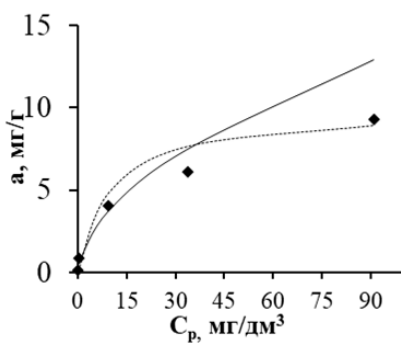
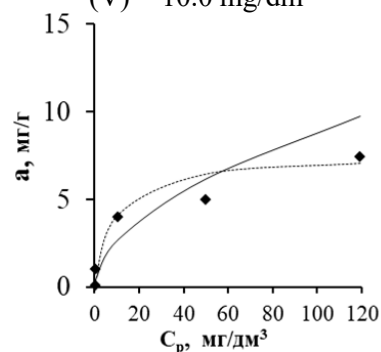


Рис. 3. Зависимость степени адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ от времени контакта; 25 см³ раствора с концентрацией As (III)/As (V) = 10.0 мг/дм³, pH 4, m_{сорбента} = 0.25 г; ♦ – As (III); ● – As (V)
 Fig. 3. Dependence of the degree of adsorption of As (III) and As (V) on ММ:CS:Fe₃O₄ from the time of contact; 25 cm³ solution with concentration As (III)/As (V) = 10.0 mg/dm³



а



б

Рис. 4. Теоретически рассчитанные и экспериментальные изотермы адсорбции As (III) (а) и As (V) (б) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄; 25 см³ раствора с концентрацией As (III)/As (V)= 10.0 мг/дм³, pH 4, t = 60 минут m_{сорбента}=0.25 г; * – эксперимент; — — — уравнение Фрейндлиха; - - - - - уравнение Ленгмюра

Fig. 4. Theoretical and experimental adsorption isotherms of As (III) (a) and As (V) (b) on ММ:CS:Fe₃O₄; 25 cm³ solution with concentration As (III)/As (V) = 10.0 mg/dm³, pH 4, t = 60 min, m_{sorbent} = 0.25 g

слоев ММ, которая и приводит к десорбции мышьяка слабо связанными с терминальными группами модификатора. Таким образом, сорбция As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ резко возрастает в начальной фазе эксперимента, что связано с большим межслоевым расстоянием, которое снижается с течением времени и приводит к замедлению дальнейшей сорбции.

Изотерма адсорбции As (III) и As (V).
 Анализ изотерм адсорбции As (III) и As

(V) на сорбенте ММ:КПАВ:Fe₃O₄ проводили по уравнениям адсорбции Ленгмюра (уравнение 3) и Фрейндлиха (уравнение 4).

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{K_L a_{\max}} + \frac{C_p}{a_{\max}} \quad (3)$$

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p \quad (4)$$

где C_p и a – концентрация в растворе (мг/дм³) и количество сорбированного вещества (мг/г) в момент достижения сорбционного равновесия, соответственно;

Таблица 1 Рассчитанные параметры модели изотермы адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄

Table 1 Calculated parameters of the adsorption isotherm model of As (III) and As (V) on ММ:CS:Fe₃O₄

Модель	Параметр модели	As (III)	As (V)
Ленгмюра	K_L , дм ³ /мг	0.10	0.11
	a_{max} , мг/г	9.9	7.6
	r^2	0.96	0.96
Фрейндлиха	K_F , (мг/г)·(дм ³ /мг) ^{1/n}	1.07	0.79
	1/n	0.55	0.53
	r^2	0.91	0.88

Таблица 2. Сорбционные характеристики глины и композитных материалов на основе глин по отношению к As(III) и As (V)

Table 2. Sorption characteristics of clay and clay-based composite materials in relation to As (III) and As (V)

Сорбент	Ион	a_{max} , мг/г	Ссылка
ММ	As (III)	2.5	данная работа
ММ	As (V)	1.3	данная работа
ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄	As (III)	9.9	данная работа
ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄	As (V)	7.6	данная работа
N,N метилен-бис-акриламид монтмориллонит	As (V)	53.47	[8]
монтмориллонит на подложке из наночастиц железа	As (III)	0.49	[9]
монтмориллонитовые магнитные материалы	As(V)	9	[10]
монтмориллонит модифицированный гидроксидом железа	As (III)	3.85	[12]
природная глина/композит Fe–Mn	As(V)	86.86	[16]
природная глина	As(V)	120.7	[16]
глина, модифицированная оксидом железа и активированным углем	As(V)	5	[17]

a_{max} – максимальная сорбционная емкость (мг/г); K_L – константа Ленгмюра; K_F и 1/n – константы изотермы Фрейндлиха.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбентов образуется мономолекулярный сорбционный слой, и все сорбционные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Сорбционные центры по этой модели характеризуются различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение сорбционных центров с максимальной энергией [15].

На рис. 4 представлены экспериментально полученные и теоретически рассчитанные изотермы адсорбции As (III) и As (V). В таблице 1 представлены рассчитанные значения адсорбционных параметров моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Процесс адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ лучше всего описывает модель Ленгмюра (наибольший коэффициент корреляции r^2 для зависимостей построенных в линейных координатах). Сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe₃O₄ для As (III) и As (V) составила 9.9 и 7.6 мг/г соответственно.

В таблице 2 представлены значения максимальной сорбционной емкости

Таблица 3 Влияние ионов металлов на адсорбцию на As (III) и As (V)
Table 3 Effect of metal ions on adsorption on As (III) and As (V)

Металл	R _{As (III)} , %	R металла, %	R _{As (V)} , %	R металла, %
Fe (III)	69.70	20.67	69.14	23.43
Ni (II)	98.01	23.54	99.31	62.72
Cu (II)	96.40	99.39	97.32	99.78
V (V)	99.64	19.10	99.64	18.98
Co (II)	98.05	12.40	99.16	9.94
Cr (III)	40.29	29.32	25.62	13.47

глины и композитных материалов на основе глин для извлечения As (III) и As (V) из водных растворов. На основании данных таблицы можно отметить, что сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe₃O₄ по отношению к As (III) и As (V) выше, чем для ММ, модифицированного только соединениями железа (наночастицы железа, оксид железа, гидроксид железа). При этом сорбент ММ:КПАВ:Fe₃O₄ обладает магнитной восприимчивостью, что позволяет разделять сорбент и раствор на магнитных фильтрах и магнитных сепараторах. Сорбционная емкость сорбента ММ:КПАВ:Fe₃O₄ ниже, чем для природной глины [16], однако применение природной глины в реальных процессах очистки воды затруднено вследствие ее высокой дисперсности и сложностью в разделении сорбента и раствора.

Влияние металлов на степень извлечения As (III) и As (V). Было изучено влияние ионов металлов (Fe, Ni, Cu, V, Co, Cr) на степень извлечения As (III) и As (V). Данные металлы наряду с мышьяком могут присутствовать в сточных водах, выбрасываемых металлургическими предприятиями. В таблице 3 представлены результаты степени извлечения As (III) и As (V) из модельных растворов в присутствии ионов металлов. Из полученных данных можно видеть, что в присутствии ионов Fe (III) степень извлечения As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ уменьшилась до 69 %. Наибольшее влияние на степень извлечения As (III) и As (V) с использованием ММ:КПАВ:Fe₃O₄ оказывает Cr (III). Степень извлечения As (III) и As (V) в его присутствии уменьшается

и составляет 40 и 25 % соответственно. Вместе с As (III) и As (V) из раствора практически полностью извлекается Cu (II).

Заключение

Возможность очистки водных растворов от As (III) и As (V) с использованием монтмориллонита и его модификаций была изучена при различных значениях pH раствора. Монтмориллонит, модифицированный одновременно катионным ПАВ и Fe₃O₄, показал лучшую степень извлечения неорганического мышьяка As (III) и As (V) по сравнению с другими модификациями, и она составила более 95% в диапазоне pH 2-8. Процесс практически не зависит от pH раствора. Оптимальная масса сорбента для извлечения As (III) составила 0.25 г на 25 см³ раствора при этом степень извлечения составила более 99%. В случае As (V) наибольшая степень извлечения достигается уже при 0.15 г сорбента и составляет 96%. Время контакта раствора с сорбентом для 99% извлечения As (III) и As (V) из 25 см³ раствора с концентрацией 10 мг/дм³ составило 60 минут. При оптимальном значении pH были построены экспериментальные изотермы адсорбции As (III) и As (V) на монтмориллоните, модифицированном одновременно катионным ПАВ и Fe₃O₄. Процесс адсорбции As (III) и As (V) лучше всего описывает модель Ленгмюра. Монтмориллонит, модифицированный одновременно катионным ПАВ и Fe₃O₄, можно рекомендовать для очистки воды от неорганического мышьяка As (III) и As (V).

Конфликт интересов

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

Список литературы/References

1. Senthil Rathi B., Senthil Kumar P. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic arsenic from water system, *J. Hazard. Mater.* 202; 418: 126299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299>

2. Mohan D., Pittman C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review, *J. Hazard. Mater.* 2007; 142: 1-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>

3. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *J. Environ. Manage.* 2015; 151: 326-342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>

4. Manna S., Das P., Basak P., Sharma A. K., Singh V. K., Patel R. K., Pandey J. K., Ashokkumar V., Pugazhendhi A. Separation of pollutants from aqueous solution using nanoclay and its nanocomposites: A review, *Chemosphere.* 2021; 280: 30961. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130961>

5. Kausor M. A., Gupta S. S., Bhattacharyya K. G., Chakraborty D. Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art, *Inorg. Chem.* 2022; 143: 109686. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109686>

6. Ordinartsev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh., Kim A.V., Shunyaev K.Yu. Removal of Cr (VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron, *Hydrometallurgy.* 2022; 208: 105813. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105813>

7. Anjum A., Datta M. Adsorptive Removal of Antimony (III) Using Modified

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics. *J. Anal. Sci. Meth. Instrum.*, 2012; 2 (3): 167-175. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2012.23027>

8. Urbano B. F., Rivas B. L., Martinez F., Alexandratos S. D. Water-insoluble polymer-clay nanocomposite ion exchange resin based on N-methyl-d-glucamine ligand groups for arsenic removal, *React Funct Polym.* 2012; 72(9): 642-649. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.06.008>

9. Tandon P. K., Shukla R. C., Singh S. B. Removal of arsenic (III) from water with clay-supported zerovalent iron nanoparticles synthesized with the help of tea liquor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52 (30): 10052-10058. <https://doi.org/10.1021/ie400702k>

10. Barraquea F., Montes M. L., Fernandez M. A., Candal R., R. M. Torres Sancheza, L.Marco-Brown J. Arsenate removal from aqueous solution by montmorillonite and organo-montmorillonite magnetic materials, *Environ. Res.* 2021; 192: 110247. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110247>

11. Ben Issa N., Rajakovic-Ognjanovic V.N., Marinkovic A.D., Rajakovic L.V. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta.* 2011; 706: 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.015>

12. Almasri D. A., Rhadfi T., Atieh M. A., McKay G., Ahzi S., High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal, *Chem. Eng. J.* 2018; 335: 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.031>

13. Shokri E., Yegani R., Pourabbas B., Kazemian N. Preparation and characterization of polysulfone/organoclay adsorptive nanocomposite membrane for arsenic removal from contaminated water, *Appl. Clay Sci.* 2016; 132-133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.011>



14. Rysev A. P. Diss. kand. him. Nauk. M. 2021. 153 p. (In Russ.)
15. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *J. of Chem.* 2017; 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
16. Foroutan, R., Mohammadi, R., Adeleye, A.S., Farjadfard S., Esvandi Z., Arfaeina H., Sorial G. A., Ramavandi B., Sahebi S. Efficient arsenic (V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019; 26: 29748-29762. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06070-5>
17. Pawar R. R., Lalhmunsiam, Kim M., Kim J.-G., Hong S.-M., Sawant S. Y., Lee S. M. Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads *Appl. Clay Sci.* 2018; 162: 339-350. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.014>

Информация об авторах / Information about the authors

А.А. Белозерова – старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Н.В. Печищева – ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Д.П. Ординартцев – старший научный сотрудник лаборатории гетерогенных процессов, к.т.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

И.А. Холманских – инженер лаборатории аналитической химии, ИМЕТ УрО РАН, магистр второго года обучения, УрФУ, Екатеринбург, Россия

К.Ю. Шуняев – главный научный сотрудник лаборатории аналитической химии, д.х.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

A.A. Belozerova – senior researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, email: aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>

N.V. Pechishcheva – leading researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>, email: pechischeva@gmail.com

D.P. Ordinartsev – senior researcher, laboratory of heterogeneous processes, Ph.D. (engineering sciences), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg Russia, <https://orcid.org/0000-0002-4216-4770>, email: denis_ordinartsev@mail.ru

I.A. Kholmanskikh – engineer of the laboratory of analytical chemistry, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, graduate student, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

K.Yu. Shunyaev – chief researcher of the laboratory of analytical chemistry, doctor of chemical sciences, prof., IMET Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>, email: k_shun@mail.ru

Статья поступила в редакцию 22.07.2023; одобрена после рецензирования 22.08.2023; принята к публикации 06.09.2023.

The article was submitted 22.07.2023; approved after reviewing 22.08.2023; accepted for publication 06.09.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 674.824 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11721

Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов

Даниил Юрьевич Дворянкин, Инна Геннадьевна Первова[✉],
Татьяна Ивановна Маслакова, Ирина Андреевна Клепалова

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия, pervovaig@m.usfeu.ru[✉]

Аннотация. Использование дисперсной древесины при разработке методов получения на ее основе сорбционных материалов приобретает все большую экономическую целесообразность, однако для решения практических задач требуются материалы с определенной пористой структурой и химией поверхности. В данной статье представлено исследование физико-химических характеристик углеродных сорбентов, полученных модификацией различными методами древесных опилок (ДО) сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*). Установлено, что вариации термической модификации (обжиг при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 35 минут) и химической обработки раствором 5М азотной кислоты образцов опилок фракции 0.75-2.0 мм способствуют увеличению суммарного объема пор (от 5.787 до 8.648 cm^3/g) и адсорбционной активности по метиленовому голубому (от 31.2 до 47.6 mg/g). В то же время значения величины набухаемости, насыпной плотности полученных микро- и/или мезопористых углеродных сорбентов несколько ниже значений для нативных древесных опилок. Изменение состава функциональных групп всех образцов отслеживалось методом ИК-Фурье-спектроскопии и потенциометрического титрования по методу Боэма. Выявлено, что термическая модификация древесных отходов путем обжига приводит к увеличению на поверхности общего числа кислородсодержащих групп в 2.3 раза (с 2.3 до 5.33 $\text{mg-экв}/\text{g}$). Модификация поверхности исходных и термообработанных древесных опилок методом окисления растворами азотной кислоты при температуре 80°C в течение 5 ч также способствует росту общего количества кислородсодержащих групп более чем в 3 раза, но с увеличением концентрации HNO_3 от 0.5М до 5М количество карбоксильных групп снижается с одновременным повышением содержания гидроксильных. Извлечение ионов меди(II) происходит в результате ионного обмена на функциональных группах углеродных сорбентов, причем предельная сорбционная емкость исследуемых образцов ДО зависит от метода их модификации. Сорбция ионов меди(II) исходными древесными опилками описывается наиболее точно моделью Дубинина-Радушкевича, а модифицированными различными методами углеродными сорбентами – моделью Ленгмюра. Показано, что именно химическая модификация нативных и термически обработанных образцов раствором 5М HNO_3 позволяет получить сорбенты с наилучшей сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu(II) .

Ключевые слова: углеродные сорбенты, древесные отходы, термическая модификация, химическая модификация, адсорбция.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках научного проекта «FEUG-2020-0013».

Для цитирования: Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Клепалова И.А. Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 868-878. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11721>



Original article

Study of the physicochemical characteristics of modified carbon sorbents based on wood waste

Daniil Yu. Dvoryankin, Inna G. Pervova[✉],
Tatiana I. Maslakova, Irina A. Klepalova

Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russia, pervovaig@m.usfeu.ru[✉]

Abstract. The use of dispersed wood in the development of methods for producing sorption materials based on it becoming increasingly economically feasible, however, to solve practical problems, materials with a certain porous structure and surface chemistry are required. This article presents a study of the physicochemical characteristics of carbon sorbents obtained by modifying sawdust (SD) of Scots pine (*Pinus sylvestris*). It has been established that variations in thermal modification (annealing at a temperature of $300 \pm 10^\circ\text{C}$ for 35 minutes) and chemical treatment of sawdust samples of fraction 0.75-2.0 mm with a solution of 5 M nitric acid contributed to an increase in the total pore volume (from 5.787 to 8.648 cm^3/g) and adsorption activity for methylene blue (from 31.2 to 47.6 mg/g). At the same time, the swelling and bulk density of the resulting micro- and/or mesoporous carbon sorbents were somewhat lower than the values for native sawdust. Changes in the composition of functional groups of all samples were monitored by Fourier transform IR spectroscopy and potentiometric titration using the Boehm method. It was revealed that the thermal modification of wood waste by annealing led to an increase in the total number of oxygen-containing groups on the surface by 2.3 times (from 2.3 to 5.33 mEq/g). The modification of the surface of the original and heat-treated sawdust by oxidation with nitric acid solutions at a temperature of 80°C for 5 h also contributed to an increase in the total number of oxygen-containing groups by more than 3 times, but with an increase in the concentration of HNO_3 from 0.5M to 5M the number of carboxyl groups decreased with a simultaneous increase in the content of hydroxyl groups. The extraction of copper(II) ions occurs as a result of ion exchange on the functional groups of carbon sorbents, and the maximum sorption capacity of the studied samples depended on the method of their modification. The sorption of copper(II) ions by initial sawdust is most accurately described by the Dubinin-Radushkevich model, and the sorption of carbon sorbents modified by various methods is best described by the Langmuir model. It has been shown that the chemical modification of native and thermally treated samples with a 5 M HNO_3 solution allows to obtain sorbents with the best sorption capacity with respect to Cu(II) ions.

Keywords: carbon sorbents, wood waste, thermal modification, chemical modification, adsorption.

Acknowledgments: the study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the scientific project "FEUG-2020-0013".

For citation: Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Maslakova T.I., Klepalova I.A. Study of the physicochemical characteristics of modified carbon sorbents based on wood waste. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 868-878. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11721>

Введение

В рамках тенденции развития отходов-перерабатывающих технологий с получением промышленно значимых продуктов и изделий несомненный интерес представляют отходы деревообрабатывающих производств – дисперсная древесина [1,2]. Дисперсная древесина (опилки) является одновременно и крупнотоннажным отходом, и возобновляемым растительным ресурсом, потенциал которого эффективно может быть использован в ресурсосберегающих техно-

логиях для решения проблем обеспечения промышленности и населения водой требуемого качества. Использование целлюлозосодержащих материалов в виду их невысокой стоимости, хороших емкостных характеристик, возможности утилизации и регенерации приобретает все большую экономическую целесообразность при разработке методов получения на их основе сорбционных материалов [3-6]. Древесина различных пород активно исследуется как сырьевая основа для создания модифицированных сорбентов, так как древесные опилки имеют удоб-

ную для применения форму, низкую стоимость, достаточное количество функциональных групп как в структуре целлюлозы, так и лигнина [2,7,8]. Однако применение природных сорбентов зачастую значительно затруднено, поскольку для решения практических задач требуются материалы с определенной пористой структурой и химией поверхности. Увеличения степени однородности поверхности и изменения пористой структуры возможно добиться путем термического и/или химического модифицирования поверхностных реакционноспособных функциональных групп, являющихся также и потенциальными центрами прививки молекул модификаторов [9].

Так, в результате химической модификации древесных опилок различных видов (сосновые, березовые, осиновые) 0.5 н ортофосфорной, 0.5 и 1 н соляной кислотами авторам [10,11] удалось добиться роста сорбционной ёмкости опилок по ионам меди в 4-7 раз за счет увеличения удельной поверхности и возрастания количества активных функциональных групп, которые после химической обработки становятся доступнее для ионов металла.

Установлено вследствие модификации соляной кислотой опилок древесины дуба шариконосного (*Quercus coccifera*) увеличение их сорбционной ёмкости по отношению к ионам металлов [12], причем наибольшая степень удаления ионов Cu(II) (94%) достигается при $\text{pH}=4$ и дозировке опилок 40 г/дм^3 . Полученные микрофотографии модифицированных опилок позволяют отметить изменение структуры поверхности сорбционного материала. Обработка опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) 1, 2 и 3%-ными растворами H_2SO_4 способствует [13] увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам Zn(II) с 7.5 до 36.5 мг/г.

Для повышения сорбционных емкости активированных углей и углеродных сор-

бентов по отношению к извлекаемым металлам также успешно применяют химическую модификацию растворами минеральных кислот. В результате такого направленного воздействия на поверхностные свойства формируются различные сорбционные центры, изменяются объемные свойства углеродных материалов и химические свойства поверхности, прежде всего состав функциональных групп [9,14]. Так, авторами [15] показано влияние химической модификации концентрированными азотной и серной кислотами на рост содержания в активированном углеродном волокне лактонных, карбоксильных и фенольных групп, что, в свою очередь, определило увеличение сорбционной емкости по ионам Cu(II) , Ni(II) , Cd(II) в 1.5-2 раза.

Условиями термической модификации в настоящем исследовании выбран диапазон $300 \pm 10^\circ\text{C}$, при котором не происходит полного выгорания из состава целлюлозосодержащего материала органических соединений, а изменяется только структура поверхности [16]. Выбор химического модификатора был сделан в пользу азотной кислоты, поскольку в результате воздействия HNO_3 можно ожидать на поверхности углеродных материалов изменения/увеличения количества кислородсодержащих групп [9], определяющих условия протекания ионнообменных процессов при извлечении ионов металлов.

Таким образом, целью данного исследования является изучение влияния различных методов модификации на физико-химические характеристики нативных сосновых опилок с целью получения адсорбентов с прогнозируемыми сорбционными свойствами по отношению к ионам меди.

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходного (нативного) исследовался образец 1 древесных опилок (ДО) сосны обыкновенной (*Pinus*



sylyvéstris) с влажностью 5.84%, размер частиц фракции составил 0.75-2.0 мм.

Термическая модификация образца ДО с получением образца 2 проводилась в муфельной печи марки SNOL22/1100 при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдержке в течение 35 минут.

Химическая модификация проводилась следующим образом: навеску исследуемого материала массой 3 г помещали в коническую колбу емкостью 250 см^3 и заливали 100 см^3 раствора реагента с содержанием 0.5M HNO_3 , 1M HNO_3 , 3M HNO_3 , 5M HNO_3 . Модификацию проводили при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при температуре 80°C . Получены образцы 3-0.5 м, 3-1 м, 3-3 м, 3-5 м, соответственно.

Термохимическая модификация образцов ДО проводилась в две стадии: сначала проводили обжиг образца 1 нативных ДО в муфельной печи марки SNOL 22/1100 при температуре $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 35 минут, на второй стадии после охлаждения на воздухе образцы после обжига обрабатывали растворами азотной кислотой (0.5M HNO_3 , 1M HNO_3 , 3M HNO_3 , 5M HNO_3), как указано выше для условий химической модификации. Получены образцы 4-0.5м, 4-1м, 4-3м, 4-5м.

Качественный состав функциональных групп образцов ДО определяли методом ИК-спектроскопии в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре (IRAffinity-1S, Shimadzu, Япония). Образцы для исследований готовились в виде таблеток с KBr.

Изотермы сорбции были получены с применением модельных растворов сульфата меди при $\text{pH}=4.8\text{--}5.2$ различных концентраций - в интервале $100\text{--}500\text{ мг/дм}^3$. Сорбцию проводили в статических условиях при встряхивании навески сорбента (0.5 г) с модельным раствором (100 см^3) при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 5 ч.

Определение сорбционных свойств по отношению к ионам меди(II) проводили

следующим образом: 0.5 г сорбента помещали в колбу емкостью 250 см^3 , заливали 100 см^3 раствора сульфата меди(II) ($\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 100\text{--}500\text{ мг/дм}^3$), выдерживали при перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при комнатной температуре. По истечении времени содержимое каждой колбы фильтровали через фильтр «синяя лента», сорбент промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы меди(II). Фильтрат и промывные воды анализировали на остаточную концентрацию ионов меди методом комплексонометрического титрования трилоном Б [17]. После промывки сорбент для дальнейших исследований высушивали до воздушно-сухого состояния.

Для количественного определения функциональных групп использовали титриметрический метод Боэма. Во взвешенные с точностью до 0.0002 г три конические колбы емкостью 50 см^3 помещали навеску образцов древесного опила 0.15 г с точностью до 0.0002 г . К навеске приливали 50 см^3 0.1 н соответствующего раствора: раствор гидрокарбоната натрия – для определения карбоксильных групп (E_c), раствор гидроксида натрия – для суммы гидроксильных, карбоксильных групп ($E_{\text{общ}}$). Смесь ставили на вибростенд ПЭ-6410 на 30 минут при комнатной температуре и после взаимодействия фильтровали через плотный бумажный фильтр для тонких осадков. Из фильтрата отбирали три пробы по 2 см^3 , переносили в коническую колбу емкостью 250 см^3 и титровали 0.1 н раствором HCl . Определяли количество HCl , пошедшее на титрование, как среднее их трех испытаний.

Расчёт карбоксильных (E_c) групп и общего количества кислородсодержащих групп ($E_{\text{общ}}$) в составе сорбента проводили по формуле:

$$E_i = \frac{(a-b) \cdot N \cdot 50}{m \cdot V_{\text{пр}}}, \text{ мг} \cdot \text{экв} / \text{г},$$

где a – количество 0.1 н раствора HCl , пошедшее на титрование контрольной пробы, см^3 ; b – количество 0.1 н раствора

Таблица 1. Физико-механические характеристики исходных и модифицированных образцов углеродных сорбентов

Table 1. Physico-mechanical characteristics of original and modified samples of carbon sorbents

Показатели	Образцы			
	1	2	3-5М	4-5М
Влажность (ГОСТ 16483.7-71), %	5.84	4.18	5.54	7.86
Набухаемость (ГОСТ 10898.4-84), %	23.5	14.0	13.33	11.76
Адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217-74), %	21.57	30.49	10.75	12.41
Адсорбционная активность по МГ (ГОСТ 4453-74), мг/г	31.2	28.8	47.6	37.6
Суммарный объём пор (ГОСТ 17219-71), см ³ /г	5.78	7.09	7.7	8.648
Насыпная плотность (ГОСТ 10898.2-74), г/дм ³	105.09	65.02	92.18	82.13
Удельная поверхность, м ² /г	62,25	57,46	94,86	75,01

НСI, пошедшее на титрование анализируемой пробы (фильтрата), см³; N – нормальность растворов, взаимодействующих с образцами; 50 – объём 0.1н раствора, взятый для взаимодействия с образцами; m – навеска образца, г.

Количество гидроксильных групп определялось по формуле: $E_h = E_{\text{общ.}} - E_c$.

Удельную площадь поверхности образцов определяли, предполагая монослойное заполнение поверхности адсорбента красителем с плоской ориентацией молекул [18]:

$$S_{\text{уд}} = \omega \cdot \Gamma \cdot N_A, \text{ м}^2/\text{г},$$

где $\omega = 106 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ – эффективная площадь молекулы метиленового голубого [19]; N_A – число Авогадро; Γ – величина адсорбции (моль/г).

Обсуждение результатов

Физико-механические и физико-химические свойства углеродных сорбентов обуславливаются как прочностью связей в макромолекулярном каркасе, так и особенностями привитых функциональных групп, состоящих из фиксированных и обменных ионов.

В данной работе исследованы сорбционные материалы, полученные в результате термической, химической и термохимической модификации отходов деревообработки – нативных древесных опилок сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), с размером частиц 0.75-2.0 мм. ИК-спектр нативного (исходного) образца 1 содержит все характеристичные

для древесины полосы поглощения функциональных групп.

Термическая модификация (или процесс карбонизации) проводилась путем обжига нативного древесного опила (образец 1) в муфельной печи в течение 35 минут при $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$. Выбор данного диапазона температур обусловлен отсутствием при обжиге существенных изменений в структуре поверхности сорбента, наряду со значительным уменьшением массы опилок (сохраняется около 40-45% от исходной массы опила). В ИК-спектре образца 2 наблюдаются лишь характеристические полосы поглощения валентных колебаний C=O (1701 см^{-1}), C-O- (1261 см^{-1}), валентных колебаний C=C-связей (1597 см^{-1}) и деформационных колебаний CH₂-групп (1377 см^{-1}). Слабая полоса при 1701 см^{-1} (валентные колебания группы C=O) может свидетельствовать о наличии на поверхности карбонильных и карбоксильных групп. Обжиг повысил гидрофобность полученного углеродного сорбента 2 за счёт дегидроксилирования поверхности [20] и снизил показатель набухаемости. Характеристики нативного образца 1 и термомодифицированного образца 2 после обжига представлены в табл. 1.

Отмечено, что химическая модификация образцов 1 и 2 при температуре 80°C раствором 5М HNO₃ способствует увеличению суммарного объема пор и получению преимущественно микро- и/или мезопористых углеродных сорбентов

Таблица 2. Количество функциональных групп и предельная сорбционная емкость по ионам меди(II) нативного и модифицированных образцов древесного опила
Table 2. Number of functional groups and limiting sorption capacity for copper(II) ions of native and modified wood sawdust samples

Образец	$E_{\text{общ}}$, мг·экв /г	$E_{\text{с}}$, мг·экв /г	$E_{\text{д}}$, мг·экв /г	A , мг·экв /г
1	2.3	2.3	0	0.1
2	5.33	2.66	2.67	0.24
3-0.5м	8	6.05	1.95	0.22
3-1м	7.3	4.3	3.0	0.26
3-3м	7.1	3.4	3.7	0.3
3-5м	7.0	1.5	5.5	0.34
4-0.5м	6.83	6.6	0.23	0.27
4-1м	7.0	4.9	2.1	0.29
4-3м	7.3	3.7	3.6	0.36
4-5м	8.0	3.2	4.8	0.38

[21], и, как следствие, снижению набухаемости модифицированных образцов 3-5м, 4-5м. Окисление азотной кислотой изменяет не только пространственное строение углеродных материалов, но и состав функциональных групп, преимущественно кислородсодержащих. В ИК-спектрах химически модифицированных образцов дополнительно появляются полосы в области 1616 см^{-1} (C-N(H)) и 1384 см^{-1} (асимметричное валентное колебание нитрогруппы).

Качество полученных образцов предварительно оценивали по их способности поглощать широко используемые для этих целей вещества-маркеры: йод и метиленовый голубой, которые моделируют класс низкомолекулярных токсикантов. Результат сопоставления сорбционных характеристик показал, что сорбенты 3-5 м, 4-5 м, полученные химической модификацией, превосходят нативный образец 1 и образец 2 после обжига по способности адсорбировать метиленовый голубой более чем в 1.3 раза, но уступают в 2-2.5 раза в адсорбции йода.

Наибольшее значение набухаемости нативного сорбента 1 связано с целостностью структуры гидрофильных целлюлозы и лигнина. Насыпная плотность необожженных образцов выше, чем для термомодифицированных, за счет плотного расположения частиц древесного опила.

Оценено влияние способов модификации и вариации концентрации раствора азотной кислоты на соотношение карбоксильных и гидроксильных групп в составе исследуемых углеродных сорбентов и их сорбционной активности при извлечении ионов меди(II) (табл. 2).

Исходя из данных табл. 2, модификация поверхности образца 1 исходных древесных опилок и термообработанного образца 2, полученного методом окисления растворами азотной кислоты, способствует росту числа кислородсодержащих групп, но с увеличением концентрации HNO_3 от 0.5М до 5М количество карбоксильных групп снижается с одновременным повышением содержания гидроксильных.

Предельная сорбционная емкость (A) по ионам Cu(II) исследуемых образцов ДО также зависит от метода модификации. Извлечение ионов меди(II) происходит в результате ионного обмена на функциональных группах углеродных сорбентов [22], о чем свидетельствует понижение pH после сорбции. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) исследуемыми сорбентами, представленные на рисунках 1 и 2, обработаны в рамках моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радужкевича, Темкина. Полученные уравнения и их коэффициенты аппроксимации (R^2) указаны в табл. 3.

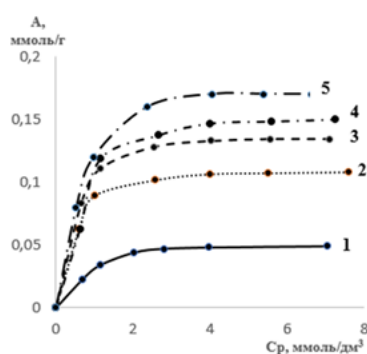


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) на химически модифицированных углеродных сорбентах: 1 – образец 1; 2 – 3-0.5м; 3 – 3-1м; 4 – 3-3м; 5 – 3-5м.

Fig. 1. Cu(II) ions adsorption isotherms on chemically modified carbon sorbents: 1 – sample 1; 2 – 3-0.5m; 3 – 3-1m; 4 – 3-3m; 5 – 3-5m.

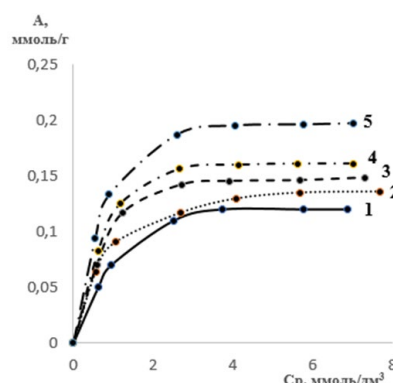


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) на термохимически модифицированных углеродных сорбентах: 1 – образец 2; 2 – 4-0.5м; 3 – 4-1м; 4 – 4-3м; 5 – 4-5м.

Fig. 2. Cu(II) ions adsorption isotherms on thermochemically modified carbon sorbents: 1 – sample 2; 2 – 4-0.5m; 3 – 4-1m; 4 – 4-3m; 5 – 4-5m.

Таблица 3. Уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации моделей адсорбции ионов Cu(II) углеродными сорбентами

Table 3. Regression equations and approximation coefficients for models of Cu(II) ions adsorption by carbon sorbents

Образец	Модели			
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радушкевича	Темкина
1	$y=24.08x+13.98$ $R^2 = 0.97$	$y=0.39x-1.56$ $R^2 = 0.84$	$y=-31.29x-2.94$ $R^2 = 0.99$	$y=0.01x+0.03$ $R^2 = 0.89$
2	$y=8.04x+6.56$ $R^2 = 0.98$	$y=0.36x-1.17$ $R^2 = 0.89$	$y=-7.53x-1.99$ $R^2 = 0.94$	$y=0.03x+0.07$ $R^2 = 0.93$
3-0.5м	$y=4.59x+8.24$ $R^2 = 0.89$	$y=0.20x-1.11$ $R^2 = 0.79$	$y=-1.33x-2.22$ $R^2 = 0.99$	$y=0.02x+0.08$ $R^2 = 0.83$
3-1м	$y=3.64x+6.63$ $R^2 = 0.95$	$y=0.19x-1.00$ $R^2 = 0.81$	$y=-1.89x-1.96$ $R^2 = 0.78$	$y=0.02x+0.10$ $R^2 = 0.83$
3-3м	$y=5.72x+4.81$ $R^2 = 0.79$	$y=0.33x-1.04$ $R^2 = 0.76$	$y=-1.25x-1.89$ $R^2 = 0.99$	$y=0.03x+0.09$ $R^2 = 0.83$
3-5м	$y=3.79x+4.97$ $R^2 = 0.98$	$y=0.28x-0.96$ $R^2 = 0.87$	$y=-2.47x-1.68$ $R^2 = 0.91$	$y=0.04x+0.11$ $R^2 = 0.93$
4-0.5м	$y=7.38x+7.43$ $R^2 = 0.94$	$y=0.22x-1.11$ $R^2 = 0.87$	$y=-3.21x-2.17$ $R^2 = 0.99$	$y=0.02x+0.08$ $R^2 = 0.88$
4-1м	$y=4.84x+5.58$ $R^2 = 0.95$	$y=0.27x-1.01$ $R^2 = 0.81$	$y=-3.51x-1.84$ $R^2 = 0.93$	$y=0.03x+0.09$ $R^2 = 0.87$
4-3м	$y=3.88x+4.89$ $R^2 = 0.99$	$y=0.31x-0.96$ $R^2 = 0.92$	$y=-2.51x-1.64$ $R^2 = 0.98$	$y=0.04x+0.11$ $R^2 = 0.96$
4-5м	$y=3.23x+4.48$ $R^2 = 0.98$	$y=0.25x-0.90$ $R^2 = 0.86$	$y=-2.26x-1.56$ $R^2 = 0.91$	$y=0.04x+0.13$ $R^2 = 0.89$

Сорбция ионов меди(II) исходным образцом 1 описывается наиболее точно моделью Дубинина-Радушкевича, а модифицированными различными методами углеродными сорбентами – моделью

Ленгмюра. Для рассмотренных образцов изотермы адсорбции соответствуют I типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), характерному для микропористых твердых тел



[23]. По классификации Гильса изотермы относятся к L-типу. Самую высокую сорбционную ёмкость при извлечении ионов Cu(II) имеют образцы, подвергнутые окислению 5 М азотной кислотой: для сорбента 3-5м – 10.88 мг/г (0.17 ммоль/г), для сорбента 4-5м – 12.6 мг/г (0.2 ммоль/г).

Заключение

В результате применения различных вариаций термической (обжиг при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$) и химической (растворами 0.5М – 5М HNO_3) модификаций показана возможность получения на основе древесных отходов – опилок древесины сосны обыкновенной – углеродных сорбентов. Установлено, что модификация способствует получению преимущественно микро- и/или мезопористых углеродных материалов. Кроме того, окисление поверхности исходных и термообработанных древесных опилок растворами азотной кислоты способствует росту общего количества кислородсодержащих групп более чем в 3 раза, но с увеличением концентрации HNO_3 от 0.5М до

Список литературы

1. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Ионов В.И. Дисперсная древесина как перспективное химическое сырьё // *Вестник академии наук республики Башкортостан*. 2014. Т.4, №4. С.5-15.
2. Довгаль В.А., Новикова Л.А. Сорбционные свойства дисперсной древесины // *Молодежь и наука: материалы международной науч.-практ. конф. старшеклассников, студентов и аспирантов (29 мая 2020 г.)*; Мин-во науки и высш. образования РФ, ФГАОУ ВО «УрФУ им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2020. С. 159-162.
3. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.

5М количество карбоксильных групп снижается с одновременным повышением содержания гидроксильных. Извлечение ионов меди(II) происходит в результате ионного обмена на функциональных группах углеродных сорбентов, причем сорбция исходными древесными опилками описывается наиболее точно моделью Дубинина-Радушкевича, а модифицированными различными методами углеродными сорбентами – моделью Ленгмюра. Показано, что именно химическая модификация нативных и термически обработанных образцов раствором 5М HNO_3 позволяет получить сорбенты с наилучшей сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu(II).

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. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.
5. Савватеева Л.Ю., Каменев А.В., Каменев В.Ф. Патент РФ №2172209 Способ получения сорбента. Оpubл. 20.08.2001. Бюл. №23.
6. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприков Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) // *Журнал Сибирского федерального университета*. 2015. Т.8, №2. С. 232-255.
7. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
8. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из вод-



ных сред. 1. Сосновые // *Вестник технологического университета*. 2016. Т.19, №4. С. 127-141.

9. Домрачева В.А., Вещева Е.Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // *Вестник ИрГТУ*. 2010. №4(44). С. 134-138.

10. Сомин В.А., Осокин В.М., Комарова Л.Ф. Очистка воды от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с использованием сорбентов на основе древесных отходов // *Водное хозяйство России*. 2015. №1. С. 86-87.

11. Сомин В.А., Осокин В.М., Комарова Л.Ф., Фогель А.А. Исследования по модификации древесных опилок для получения новых сорбционных материалов // *Ползуновский вестник*. 2011. №4. С. 169-172.

12. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды // *Вестник технологического университета*. 2017. Т.20, №5. С. 151-160.

13. Мифтахов Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Исследование адсорбции ионов цинка кислотомодифицированными опилками акации ушковой (Acacia auriculiformis) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т.19, №5. С. 588-595.

14. Патент РФ 2105715. Способ получения углеродного катионообменника / Трихлеб В.А., Трихлеб Л.М. Дата публикации 27.02.1998.

15. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т.11, № 3. С. 350-356.

16. Святченко А.В., Сапронова Ж.А., Свергузова С.В., Порожнюк Е.В., Лупандина Н.С. Определение оптимальных параметров модификации целлюлозосодер-

жащего сорбционного материала (Листового каштанового опада) // *Вестник КамчатГТУ*. 2020. №52. С. 40-49.

17. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456 с.

18. Бенько Е.М., Лунин В.В. Адсорбция метиленового голубого на лигноцеллюлозных растительных материалах // *Журнал физической химии*. 2018. Т.92, №9. С. 1465-1469.

19. ГОСТ 13144-79 Графит. Методы определения удельной поверхности. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 7 с.

20. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П. Гидрофильность активированных углей для очистки питьевой воды по данным нелинейной газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т.12, № 4. С. 523-531.

21. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск. Наука. 1989. 216 с.

22. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Сорбция катионов меди(II) целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т.48, №3. С. 262-266.

23. Condon J.B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory / James B. Condon. Amsterdam: Elsevier, 2006. 296 p.

References

1. Sangalov Ju.A., Karchevskij S.G., Ionov V.I. Dispersnaja drevesina kak perspektivnoe himicheskoe syr'e, *Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan*, 2014; 4(4): 5-15. (In Russ.)

2. Dovgal' V.A., Novikova L.A. Sorbcionnye svojstva dispersnoj drevesiny, "Youth and science", Materials of the international scientific and practical conference of high school students, undergraduates and postgraduates, may 29, 2020, Nizhny Tagil, 2020: 159-162. (In Russ.)



3. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Aktivnye ugli Rossii. M., Metallurgiya, 2000. 352 p. (In Russ.)
4. Kinle Kh., Bader E. Aktivnye ugli i ikh promyshlennoe primenenie / per. s nem. L.: Khimiya, 1984. 216 p. (In Russ.)
5. Savvateeva L.Ju., Kamenev A.V., Kamenev V.F. Patent RF, no.2172209, 2001. (In Russ.)
6. Kuznecov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikov E.V., Ivanchenko N.M. Metody polucheniya poristykh materialov iz lignina i drevesnoj kory (obzor), *J. of the Siberian Federal University*, 2015; 8(2): 232-255. (In Russ.)
7. Nikitin V.M., Obolenskaja A.V., Shhegolev V.P. Himija drevesiny i celljulozy. M., Forestry industry, 1978, 368 p. (In Russ.)
8. Shajhiev I.G., Shajhieva K.I. Ispol'zovanie komponentov hvoynyh derev'ev dlja udaleniya polljutantov iz vodnyh sred. 1. Sosnovye, *Bulletin of the Technological University*, 2016; 19(4): 127-141. (In Russ.)
9. Domracheva V.A., Veshheva E.N. Modificirovanie uglerodnyh sorbentov dlja povysheniya jeffektivnosti izvlechenija tjazhelyh metallov iz stochnyh vod i tehnogennyh obrazovanij, *Bulletin of IrSTU*, 2010; 4(44): 134-138. (In Russ.)
10. Somin V.A., Osokin V.M., Komarova L.F. Ochistka vody ot ionov Cu^{2+} i Ni^{2+} s ispol'zovaniem sorbentov na osnove drevesnyh othodov, *Water management of Russia*, 2015; 1: 86-87. (In Russ.)
11. Somin V.A., Osokin V.M., Komarova L.F., Fogel' A.A. Issledovaniya po modifikacii drevesnyh opilok dlja polucheniya novyh sorbcionnyh materialov, *Polzunovskiy Bulletin*, 2011; 4: 169-172. (In Russ.)
12. Shajhiev I.G. Ispol'zovanie komponentov derev'ev roda *Quercus* v kachestve sorbcionnyh materialov dlja udaleniya polljutantov iz vody, *Bulletin of the Technological University*, 2017; 20(5): 151-160. (In Russ.)
13. Miftahov F.R., Nguen T.K.T., Galimova R.Z., Shajhiev I.G., Svergzova S.V. Issledovanie adsorbicii ionov cinka kisloto-modificirovannymi opilkami akacii ushkovidnoj (*Acacia auriculiformis*), *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2019; 19(5): 588-595. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2019.19/1174> (In Russ.)
14. Trihle V.A., Trihle L.M. Patent RF, no. 2105715, 1998. (In Russ.)
15. Gimaeva A.R., Valinurova Je.R., Ig-davletova D.K., Kudasheva F.H. Sorbcija ionov tjazhelyh metallov iz vody aktivirovannymi uglerodnymi adsorbentami, *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2011; 11(3): 350-356. (In Russ.)
16. Svjatchenko A.V., Sapronova Zh.A., Svergzova S.V., Porozhnjuk E.V., Lupandina N.S. Opredelenie optimal'nyh parametrov modifikacii celljulozosoderzhashhego sorbcionnogo materiala (Listovogo kashtanovogo opada), *Bulletin of Kamchatka State Technical University*, 2020; 52: 40-49. <https://doi.org/10.17217/2079-0333-2020-52-40-49> (In Russ.)
17. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii, M., Chemistry, 1971, 456 p.
18. Ben'ko E.M., Lunin V.V. Adsorbtsiya metilenovogo golubogo na lignotsellyuloznykh rastitel'nykh materialakh. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2018; 92(9): 1465-1469. (In Russ.)
19. GOST 13144-79 Grafit. Metody opredeleniya udel'noi poverkhnosti. M., IPK Izdatel'stvo standartov. 1999. 7 p. (In Russ.)
20. Kotel'nikova T.A., Kuznecov B.V., Moreva A.A., Murav'eva G.P. Gidrofil'nost' aktivirovannyh uglej dlja ochistki pit'evoj vody po dannym nelinejnoj gazovoj hromatografii, *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2012; 12(4): 523-531. (In Russ.)
21. Kolosovskaja E.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. Fizicheskie osnovy vzaimodejstvija drevesiny s vodoj, *Novosibirsk, Science*, 1989, 216 p. (In Russ.)
22. Nikiforova T.E., Kozlov V.A. Sorbcija kationov medi(II) celljulozosoderzhashhim sorbentom iz vodnyh sred, *Physical chemistry of the surface and*



protection of materials, 2012; 48(3): 262-266. (In Russ.)

23. Condon J.B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory, 2006, 296 p.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>

Информация об авторах / Information about the authors

Д.Ю. Дворянкин – студент, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

И.Г. Первова – д.х.н., кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

Т.И. Маслакова – к.х.н., доцент, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

И.А. Клепалова – старший преподаватель, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

D.Yu. Dvorjankin – student, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: daniil.dvoryankin.02@mail.ru

I.G. Pervova – Professor of Chemistry, Director of Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru

T.I. Maslakova – Associate professor, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: maslakovati@m.usfeu.ru

I.A. Klepalova – Assistant professor, Department of physical and chemical technologies in environmental engineering, Institute of Chemical Technology, Ural State Forest Engineering university, Ekaterinburg, Russia, e-mail: klepalovaia@m.usfeu.ru

Статья поступила в редакцию 18.05.2023; одобрена после рецензирования 12.09.2023; принята к публикации 20.09.2023.

The article was submitted 18.05.2023; approved after reviewing 12.09.2023; accepted for publication 20.09.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 81.133.032

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11722

Тонкослойная хроматография фосфолипидов растений *Zea mays* (L.) при действии фитогормона кинетина в разных условиях аэрации

Антонина Николаевна Ершова¹✉, Ирина Александровна Стерлигова²

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

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. При экстремальных погодных условиях посевы сельскохозяйственных культур подвергаются воздействию избыточных осадков, что вызывает острое кислородное голодание растений. Для повышения устойчивости к стрессам растения стали обрабатывать фитогормонами. С использованием метода тонкослойной хроматографии исследовали действие фитогормона кинетина на содержание фосфолипидов растений при разных условиях аэрации. В отделенные от корней этиолированные проростки кукурузы методом насасывания с транспирационным током вводили раствор кинетина (10 мг/дм³) и переносили в условия аэрации, гипоксии или среды диоксида углерода (9 час). Контрольные растения не обрабатывались кинетином. Пробы фиксировали кипящим изопропанолом и экстрагировали смесью гексан:изопропанол (3:2). После очистки от нелипидных примесей липиды упаривали и растворяли в хлороформе. Фосфолипиды выделяли на пластинках с силикагелем W и далее разделяли на классы на пластинках с силикагелем 60G. («Merk», Германия). Установлено, что содержание суммарных фосфолипидов в проростках кукурузы снижалось до 84.9% в условиях гипоксии и до 54.5% в CO₂-среде. Если растения предварительно обрабатывались кинетином, содержание суммарных фосфолипидов практически не менялось (96.2%), а в условиях CO₂-среды повышалось до 88.5%. При обработке растений кинетином в условиях аэрации возрастало содержание фосфатидилхолина (ФХ), фосфатидилсерина (ФС) и фосфатилэтанолламина (ФЭА), а фосфатидилглицерин (ФГ) снижалось почти на 40%. В условиях дефицита кислорода изменения в составе фосфолипидов были иными. Содержание ФС и ФХ у проростков увеличивалось в 1.5-2.0 раза, а содержание ФГ и ФЭА снижалось до 27.2% и 20.0% от контроля. Обработка проростков кукурузы кинетином уменьшала действие газовых сред на содержание всех анализируемых классов фосфолипидов у растений, особенно это проявлялось в условиях CO₂-среды.

Таким образом можно считать доказанным, что защитное действие кинетина на растения реализуется за счет способности этого фитогормона поддерживать оптимальное, свойственное данному типу тканей, содержание и соотношение фосфолипидных компонентов растений, испытывающих воздействие различных неблагоприятных факторов внешней среды, включая дефицит кислорода и высокие концентрации диоксида углерода.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, фосфолипиды, содержание, кинетин, проростки кукурузы, гипоксия, CO₂-среда.

Для цитирования: Ершова А.Н., Стерлигова И.А. Тонкослойная хроматография фосфолипидов растений *Zea mays* (L.) при действии фитогормона кинетина в разных условиях аэрации // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 879-886. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11722>

Original article

Thin layer chromatography of plant phospholipids of *Zea mays* (L.) under the action of the phytohormone kinetin in different aeration conditions

Antonina N. Ershova¹✉, Irina A. Sterligova²

¹Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russia, profershova@mail.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russia

Abstract. Under extreme weather conditions, crops are exposed to excess rainfall, causing the acute oxygen starvation of plants. The treatment of plants with phytohormones started in order to increase plant resistance to stresses. Using thin layer chromatography, the effect of the phytohormone kinetin on the content of plant phospholipids was studied under different aeration conditions. A kinetin solution (10 mg l^{-1}) was injected into the etiolated maize seedlings separated from the roots by the suction method with a transpiration current and seedlings were transferred to aeration conditions, hypoxia or carbon dioxide (9 hours). Control plants were not treated with kinetin. Samples were fixed with boiling isopropanol and extracted with a hexane:isopropanol mixture (3:2). After purification from non-lipid impurities, lipids were evaporated and dissolved in chloroform. Phospholipids were isolated on silica gel W plates and further separated into classes on silica gel 60G plates. ("Merk", Germany). It was found that the content of total phospholipids in maize seedlings decreased to 84.9% under hypoxic conditions and to 54.5% in CO_2 . If plants were pre-treated with kinetin, the content of total phospholipids practically did not change (96.2%), and in CO_2 it increased to 88.5%. When plants were treated with kinetin under aeration conditions, the content of phosphatidylcholine (PC), phosphatidylserine (PS) and phosphatidylethanolamine (PEA) increased, and phosphatidylglycerol (PG) decreased by almost 40%. Under conditions of oxygen deficiency, changes in the composition of phospholipids were different. The content of PS and PC in seedlings increased by 1.5-2.0 times, and the content of PG and PEA decreased to 27.2% and 20.0% of the control. Treatment of maize seedlings with kinetin reduced the effect of gaseous media on the content of all analysed classes of phospholipids in plants, this was especially evident in CO_2 .

Thus, it can be considered proven that the protective effect of kinetin is realized due to the ability of this phytohormone to maintain the optimal content and ratio of phospholipid components characteristic of a given tissue in plants exposed to various unfavourable environmental factors, including oxygen deficiency and high concentrations of carbon dioxide.

Keywords: thin layer chromatography, phospholipids, content, kinetin, maize seedlings, hypoxia, CO_2 .

For citation: Ershova A.N., Sterligova I.A. Thin layer chromatography of plant phospholipids of *Zea mays* (L.) under the action of the phytohormone kinetin in different aeration conditions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 879-886. (In Russ.). <https://doi.org/0.17308/sorpchrom.2023.23/11722>

Введение

В последнее время все чаще наблюдаются экстремальные погодные условия, при которых посевы сельскохозяйственных культур подвергаются воздействию избыточных осадков, что приводит к заболачиванию почв [1]. В результате этого культурные растения, а также растения дикой флоры начинают испытывать острое кислородное голодание [2,3]. Показано, что действие комбинированных стрессов, таких как заболачивание и высокая температура, бывает даже более разрушительным для растений, чем любой из них по отдельности [4].

Для повышения устойчивости к стрессам сельскохозяйственные растения стали обрабатывать различными группами фитогормонов, включая и цитокинины [1,5,6]. Цитокинины являются одним из важнейших компонентов фитогормонального комплекса растений. Они участвуют в регуляции всех жизненных функций организма, включая клеточное деление, образования меристем. При

этом они играют важную роль и в реакции растений на температуру, засуху, осмотический и солевой стрессы [7,8]. Предполагают даже, что одной из основных стратегий развития биотехнологии будет воздействие на регуляцию в растениях содержания эндогенного цитокининов, и это будет способствовать стабилизации урожайности сельскохозяйственных культур в изменяющихся климатических (экологических) условиях [9].

Механизм действия цитокининов обсуждается в ряде обзоров [8-10]. Установлено, что обработка БАП снижает уровень окислительного стресса у растений, повышая активность антиоксидантных ферментов и снижая содержание в клетках пероксида водорода, защищая таким образом клеточные мембраны от окислительного повреждения [10,11]. Кинетин влияет на активность липоксигеназы, участвующей в процессах окисления жирных кислот, свободных и связанных в фосфолипидах [12]. Методом газожид-



костной хроматографии нами было показано, что предобработка проростков кукурузы кинетином предотвращала в условиях даже кратковременной гипоксии накопление в клетках ненасыщенных свободных жирных кислот, образование которых связано с превращением фосфолипидов [12].

Однако исследования, посвященные изучению влияния фитогормонов, в частности кинетина, на метаболизм фосфолипидов немногочисленны [8], а в условиях дефицита кислорода практически единичны [12]. В связи с этим с использованием метода тонкослойной хроматографии исследовали влияние фитогормона кинетина на фосфолипидные компоненты растений в условиях аэрации, кратковременной гипоксии и высоких концентраций диоксида углерода.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали 12-дневные проростки кукурузы (*Zea mays* L.) сорта «Пионер», выращенные методом гидропонии. В отделенные от корней этиолированные проростки методом насыщения с транспирационным током в течение 12 часов в темновых условиях вводили раствор кинетина (10 мг/дм^3) в трис-НС1 буфере рН 7.4. Далее растения переносились в затемненные влажные камеры, через которые в течение 9 часов пропускали разные среды: воздух (аэрация), гелий (гипоксия) или углекислый газ из баллонов. В качестве контроля служили растения, не обработанные кинетином и находившиеся в течение всего времени опыта в условиях нормальной аэрации.

Навеску растений (5.0-6.0 г) фиксировали кипящим изопропанолом для инактивации эндогенных фосфолипаз. Липиды экстрагировали смесью гексан: изопропанол (3:2) по методу [13], водорастворимые примеси отделяли обработкой раствором 1% Na_2SO_4 . Верхний гексановый слой, содержащий липиды, отбирали и упаривали на роторном испарителе Aid

type-09 (MPW, Польша) при $+40^\circ\text{C}$. Полученную липидную фракцию растворяли в 2 см^3 хлороформа.

Выделение фосфолипидов проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинках (6x9 см) силикагеля W с добавлением 5% гипса (Merk, Германия). Хроматографическое разделение липидов проводили в растворителе ацетон: уксусная кислота: вода в соотношении 100:2:1. Пластинки высушивали и в парах йода определяли присутствие липидных фракций, которые идентифицировали по R_f и свидетелям. В данной системе растворителей фосфолипиды оставались на старте.

Фракцию фосфолипидов переносили микрошпателем на пластинки (9x12см) с силикагелем 60G (Merk, Германия). Разделение фосфолипидов проводили в системе хлороформ: метанол: вода в соотношении 65:25:4. Присутствие классов фосфолипидов определяли в парах йода и идентифицировали по величине R_f и свидетелям, как это было описано в нашей предыдущей работе [13].

Содержание фосфолипидов в пробах определяли по неорганическому фосфору [13]. После проведения обугливания и охлаждения в пробы добавляли 4 см^3 1% раствора молибдата аммония и 0.2 см^3 восстановителя (0.25 г 1-амино-2-окси-4-нафтилинсульфоновой кислоты (эйконогена), 1 г сульфита натрия в 100 см^3 15% водного раствора пиросульфата натрия.) и еще раз прогревали 10 мин при $+100^\circ\text{C}$. После охлаждения развившуюся окраску проб измеряли при 830 нм на СФ-26 (Ломо, Россия). Содержание фосфора рассчитывали по предварительно построенным калибровочным кривым и выражали в мкг P/г сыр веса.

Опыты проводили в двух биологических и двух аналитических повторностях. В таблицах и на графиках представлены средние арифметические значения и их стандартные отклонения. Для расчетов

Таблица 1. Влияние кинетина на содержание суммарных фосфолипидов проростков кукурузы через 9 часов в разных газовых средах (мкг Р г⁻¹ сыр веса)

Table 1. Effect of kinetin on the content of total phospholipids in maize seedlings after 9 hours in different gaseous media (µg P g⁻¹ fresh weight)

Вариант	Содержание фосфолипидов			
	- Кинетин	%	+ Кинетин	%
аэрация	6.15±0.22	100	6.35±0.16	101.2
гипоксия	5.31±0.30	84.9	6.01±0.26	96.2
СО ₂ -среда	3.41±0.04	54.5	5.52±0.25	88.5

использовали пакет программ Microsoft Excel. Обсуждаются статистически достоверные различия при $p < 0.05$.

Обсуждение результатов

Так как фосфолипиды являются наиболее лабильными компонентами биологических мембран и изменения в их составе отражают адаптацию клетки к действию различных факторов среды [14], провели изучение влияния фитогормона кинетина на содержание и состав фосфолипидов растений, находившихся в разных условиях газового режима. Как известно [8] используются разные способы обработки растений кинетином, это опрыскивание листьев [15,16], введение путем инъекции в стебли злаковых растений, инкубация растений в течение нескольких дней на растворах кинетина [11] или введение в прикорневую зону [17]. В своих опытах мы использовали 10-дневные этиолированные проростки кукурузы сорта «Пионер». В отделенные от корней проростки в течение 12 часов в темновых условиях проводили введение раствора кинетина методом насасывания с транспирационным током, который использовали и ранее [12]. Далее проростки переносились в затемненные влажные камеры, через которые в течение 9 часов пропускали разные газовые среды. Экспозиция 9 часов была выбрана в связи с тем, что, как показали проведенные ранее опыты [13], именно при этом сроке воздействия газовых сред выявлялись наибольшие различия в липидном обмене растений. В табл. 1 приведены результаты опыта по влиянию кинетина на содержание суммарных фосфолипидов в

проростках кукурузы. Предварительно нами было показано, что инкубация растений в растворе кинетина в течение 12 часов увеличивала содержание фосфолипидов по сравнению с контрольными растениями почти в 1.5 раза. Однако через 9 часов, как видно из результатов, приведенных в таблице 1, после прекращения поступления препарата эти различия становились менее выраженными. При перемещении проростков в условия дефицита кислорода происходило уменьшение содержания суммарных фосфолипидов. Особенно это было характерно для растений, находившихся в среде углекислого газа. Содержание фосфолипидов в этом варианте опыта составляло лишь 54.5% от уровня аэрируемого контроля, в то время как в варианте с условиями обычной гипоксии она была 84.9%. Если же растения перед перенесением в условия гипоксии обрабатывали кинетином, то содержание суммарных фосфолипидов оставалось практически на уровне контроля (96.2%). В случае действия СО₂-среды, содержание фосфолипидов у проростков возрастало почти в полтора раза, но оставалось еще ниже, чем у растений контрольного варианта.

Для выявления влияния кинетина на содержание отдельных классов фосфолипидов проростков кукурузы в разных условиях аэрации, использовали разделение суммарных липидов методом тонкослойной хроматографии на пластинках с силикагелем 60 G. По величине R_f в данной системе растворителей и свидетелям [13] были идентифицированы следующие

Таблица 2. Содержание отдельных классов фосфолипидов проростков кукурузы при действии кинетина в разных условиях аэрации (мкг Р г⁻¹ сыр веса)

Table 2. Content of individual classes of phospholipids in maize seedlings under the influence of kinetin under different aeration conditions ($\mu\text{g P g}^{-1}$ fresh weight)

Вариант	Аэрация	Гипоксия	СО ₂ -среда
Фосфатидилсирин			
	0.84±0.02	2.21±0.11	2.26±0.06
+ Кинетин	1.78±0.12	1.69±0.05	0.99±0.03
Фосфатидилхолин			
	0.78±0.01	1.12±0.09	1.57±0.07
+ Кинетин	1.73±0.18	1.21±0.07	0.78±0.08
Фосфатидилэтаноламин			
	0.22±0.02	0.03±0.01	0.06±0.01
+ Кинетин	0.79±0.11	0.09±0.01	0.19±0.02
Фосфатидилглицерин			
	0.35±0.01	0.13±0.01	0.07±0.01
+ Кинетин	0.21±0.01	0.07±0.01	0.17±0.02

классы фосфолипидов: фосфатидилсирин (ФС), фосфатидилхолин (ФХ), фосфатидилэтаноламин (ФЭА) и фосфатидилглицерин (ФГ). Анализ количественного содержания отдельных классов фосфолипидов показал (табл. 2), что в этиолированных проростках кукурузы доминируют ФХ и ФС, гораздо меньше содержится ФЭА и ФГ, что согласуется с полученными нами ранее результатами и литературными данными [13,18]. Содержание двух классов фосфолипидов ФХ и ФЭА составляло более 50% от суммарных фосфолипидов, что было характерно и для других растений [18]. Следует отметить, что как кинетин, так и природа газовой среды не влияли на качественный состав фосфолипидов, поскольку во всех вариантах опыта был обнаружен один и тот же набор отдельных классов фосфолипидов. Обработка растений кинетином вызывала лишь ряд изменений в количественном соотношении классов фосфолипидов.

По сравнению с контролем, у обработанных кинетином проростков в условиях аэрации возрастал уровень ФС и ФХ почти вдвое, а ФЭА в 2.5 раза. Количество ФГ у проростков этого варианта, наоборот, снижалось почти на 40% (табл. 2). При воздействии на растения модифицированных газовых сред изменения в

составе фосфолипидов были иными. Содержание ФС и ФХ у проростков возрастало, а ФГ и ФЭА снижалось по сравнению с аэрируемыми растениями. Отмеченные изменения в содержании отдельных классов фосфолипидов, как мы наблюдали это ранее [13, 17], были более значительными у растений, помещенных в среду двуокиси углерода, чем гипоксии. Обработка проростков кукурузы кинетином практически полностью снимала проявление действия газовых сред на содержание фосфолипидов у растений. Так, под действием кинетина у проростков снижался уровень ФС и ФХ практически до уровня аэрируемых растений, а содержания ФЭА и ФГ, наоборот, возрастало почти до контрольного значения. Однако, нужно отметить, что подобный эффект наблюдался только у растений в среде высоких концентраций СО₂. В условиях обычной гипоксии эти изменения в содержании классов индивидуальных фосфолипидов под действие фитогормона кинетина были выражены в меньшей степени.

Заключение

Изучение влияния фитогормона кинетина на процессы жизнедеятельности растений, включая изменения в липид-

ном обмене (липидоме) растений в разных условиях аэрации продолжает вызывать интерес исследователей. Это связано с возможностью их использование для сохранения урожайности сельскохозяйственных культур в условиях резко меняющихся климатических условий [5,6] Однако механизм защитного действия цитокнинов на растения еще далеко не ясен [8].

С использованием метода тонкослойной хроматографии в наших опытах было показано, что в проростках кукурузы в условиях кратковременного дефицита кислорода (9 час) содержание фосфолипидов существенно снижалось, что отмечалось и ранее [13, 14]. В то же время, если растения предварительно обрабатывались фитогормоном кинетином, содержание суммарных фосфолипидов оставалось практически на уровне азрированного контроля. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других авторов, показавших, что у растений, обработанных кинетином, повышается содержание полярных липидов и общих фосфолипидов [19]. Это может быть результатом предотвращения распада фосфолипидов за счет активации фосфолипаз [20] и процессов их перекисного окисления [11,12, 21].

При разделении фракции фосфолипидов методом тонкослойной хроматографии на пластинках с силикагелем 60 G. было получено 5 фракций, из которых четыре были идентифицированы как ФС, ФХ, ФЭА, ФГ. После обработки кинетином отмечалось увеличение содержания ФХ. Подобное увеличение содержания ФХ наблюдали и при обработке растений другим фитогормоном АБК, что, как предполагают авторы [22], вызывает модификацию физического состояния кле-

точных мембран. Увеличение содержания фосфатидилхолина в мембранах по мнению этих авторов, лишь немногим меняет параметр упорядочения, но снижает свободу движения молекул, что может указывать на некоторое увеличение жесткости гидрофобной части мембран растительных клеток.

В условиях воздействия кратковременной гипоксии и особенно СО₂-среды изменения в составе фосфолипидов были иными. Содержание ФС и ФХ у проростков возрастало, а ФГ и ФЭА снижалось по сравнению с азрируемым контролем. Обработка проростков кукурузы кинетином уменьшала действие газовых сред на содержание всех анализируемых классов фосфолипидов у растений, особенно это проявлялось в условиях СО₂-среды. Вероятно, под влиянием кинетина у растений в неблагоприятных условиях среды может замедляться распад фосфолипидов. за счет фосфолипаз [21] и процессов их перекисного окисления [10,12].

Таким образом можно считать доказанным, что защитное действие кинетина на растения реализуется за счет способности этого фитогормона поддерживать оптимальное, свойственное данному типу тканей, соотношение фосфолипидных компонентов растений, испытывающих воздействие различных неблагоприятных факторов внешней среды., включая дефицит кислорода и высокие концентрации диоксида углерода.

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. Zhang W., Wang B., Zhang A., Zhou Q., Li Y., Li L., Ma S., Fan Y., Huang Z., Exogenous 6-benzylaminopurine enhances

waterlogging and shading tolerance after anthesis by improving grain starch accumulation and grain filling, *Frontiers in Plant Science*, 2022; 13: 1-19. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1003920>



2. Vartapetian B.B., Plant anaerobic stress as a novel trend in ecological physiology, biochemistry, and molecular biology: 2. Further development of the problem, *Rus. Journal of Plant Physiol.*, 2005; 53(6): 711-738. <https://doi.org/10.1134/S102144370606001X>
3. Behr J.H., Bouchereau A., Berardocco S., Seal C.E., Flowers T.J., Zorb C., Metabolic and physiological adjustment of Suaeda maritime to combined salinity and hypoxia, *Annals of Botany*, 2017; 119(6): 965-976. <https://doi.org/10.1093/aob/mcw282>
4. Shao J.Y., Li X.F., Yu W.Z., Liu P., Zhao B., Zhang J.W., Ren B.Z., Combined effects of high temperature and waterlogging on yield and stem development of summer maize, *Crop Journal*, 2023; 11(2): 651-660. <https://doi.org/10.1016/j.cj.2022.08.005>
5. Xu Y., Li K., Zhu K., Tian Y., Yu Q., Zhang W., Wang Z., Effect of exogenous plant hormones on agronomic and physiological performance of a leaf early-senescent rice mutant osled, *Plant Growth Regulation*, 2020; 92: 517-533. <https://doi.org/10.1007/s10725-020-00653-w>
6. Hudecek M., Nozkova V., Plíhalova L., Plíhal O., Plant hormone cytokinin at the crossroads of stress priming and control of photosynthesis, *Front. Plant Sci.*, 2023; 13: 1-12. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1103088>
7. Cortleven A., Leuendorf J.E., Frank M., Pezzetta D., Bolt S., Schmülling T., Cytokinin action in response to abiotic and biotic stresses in plants, *Plant Cell Environ.*, 2019; 42(3): 998-1018. <https://doi.org/10.1111/pce.13494>
8. Veselov D.S., Kudoyarova G.R., Kudryakov N.V., Kuznetsov V.V., Rol tsitokininov v stress-ustoichivosti rastenij, *Fiziologiya rastenij*, 2017; 64(1): 19-32. <https://doi.org/10.7868/S001533031701016X>
9. Ha S., Vankova R., Yamaguchi-Shinozaki K., Shinozaki K., Tran L.P., Cytokinins: metabolism and function in plant adaptation to environmental stresses, *Trends Plant Sci.*, 2012; 17(31): 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2011.12.005>
10. Hönig M., Plíhalová L., Husičková A., Doleža K., Role of Cytokinins in Senescence, Antioxidant Defence and Photosynthesis, *International Journal of Molecular Sciences*, 2018; 19(12): 4045-4068. <https://doi.org/10.3390/ijms19124045>
11. Zavaleta-Mancera H.A., López-Delgado H., Loza-Tavera H., Mora-Herrera M., Trevilla-García C., Vargas-Suárez M., Ougham H., Cytokinin promotes catalase and ascorbate peroxidase activities and preserves the chloroplast integrity during dark-senescence, *Journal of Plant Physiology*, 2007; 164(12): 1572-1582. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2007.02.003>
12. Ershova A.N., Sterligova I.A., Study of phytohormone kinetin effect on free fatty acids composition in maize plants under hypoxic stress by gas-liquid chromatography method, *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2019; 19(6): 735-741. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2241>
13. Ershova A. N., Tyurina I.V., Thin-layer chromatography of phospholipids in Zea mays (L.) under oxygen deficit, *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2022; 22(4): 502-511. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9016>
14. Rawyler A., Apragaus S., Braendle R., Impact of Oxygen Stress and Energy Availability on Membrane Stability of Plant Cells, *Annals of Botany*, 90(4): 499-507. <https://doi.org/10.1093/aob/mcf126>
15. Ren B., Yuling Z., Jiwang Z., Shuting D., Peng L., Bin Z., Effects of spraying exogenous hormone 6-benzyladenine (6-BA) after waterlogging on grain yield and growth of summer maize, *Field Crops Research*, 2016; 188(3): 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2015.10.016>
16. Zhu K., Ren W., Yan J., Zhang Y., Zhang W., Xu Y., Wang Z., Yang J., Grain yield and nitrogen use efficiency are increased by exogenous cytokinin application through the improvement in root physiological traits of rice, *Plant Growth Regulation*,



- 2022; 97: 157-169. <https://doi.org/10.1007/s10725-022-00808-x>.
17. Liu X., Huang B., Cytokinin Effects on Creeping Bentgrass Response to Heat Stress: II. Leaf Senescence and Antioxidant Metabolism, *Crop Science*, 2002; 42(2): 466-472. <https://doi.org/10.2135/cropsci2002.4660>
18. Ozolinya N.V., Gurina V.V., Nesterkina I.S., Nurminskij V.N., Dinamika sodержaniya fosfolipidov vakuolyarnoj membrany korneplodov stolovoj svekly pri abioticheskikh stressah, *Fiziologiya rastenij*, 2018; 65(5): 358-365. <https://doi.org/10.1134/S0015330318050238>
19. Yash P., Gupta S., Effect of kinetin (6-furfurylamino purine) on changes in membrane lipids in relation to growth of isolated cotyledons of vegetable marrow *Cucurbita pepo* L., *Plant Sci.*, 1988; 55(2): 83-92. [https://doi.org/10.1016/0168-9452\(88\)90163-X](https://doi.org/10.1016/0168-9452(88)90163-X)
20. Premkumar A, Lindberg S., Lager I., Rasmussen U., Schul A., Arabidopsis PLDs with C2-domain function distinctively in hypoxia, *Physiol. Plantarum*, 2019; 167(1): 90-110. <https://doi.org/10.1111/ppl.12874>
21. Sasidharan R., Hartman S., Liu Z., Martopawiro S., Sajeev N., Veen H., Yeung E., Voese neka L.A.C.J., Signal Dynamics and Interactions during Flooding Stress, *Plant Physiology*, 2018; 176: 1106-1117. <https://doi.org/10.1104/pp.17.01232>
22. Farkas T., Singh B., Neme cz G., Abscisic Acid-related changes in composition and physical state of membranes in bean leaves, *J Plant Physiol.*, 1985; 118(4): 373-382. [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(85\)80197-8](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(85)80197-8)

Информация об авторах / Information about the authors

А.Н. Ершова – профессор, д.б.н., профессор кафедры биологии растений и животных, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

И.А. Стерлигова – студент, Воронежский государственный университет, Воронеж

A.N. Ershova – prof., grand PhD (biology), department of plant and animal biology, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russia, email: profershova@mail.ru

I.A. Sterligova – student, department of biology, Voronezh State University, Voronezh, Russia

Статья поступила в редакцию 04.07.2023; одобрена после рецензирования 26.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 04.07.2023; approved after reviewing 26.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11723

Влияние строения производных хинолина на их сорбцию на сверхсшитом полистироле

Семён Андреевич Рыжкин¹,

Александр Владиславович Капитонов¹, Елена Евгеньевна Финкельштейн¹,

Светлана Викторовна Курбатова^{1✉}, Маргарита Николаевна Земцова²

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара, Россия, curbatsv@gmail.com[✉]

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Аннотация. Статья посвящена изучению хроматографического поведения производных хинолина и тетрагидрохинолина. Цель работы заключалась в исследовании закономерностей сорбции этих соединений из водно-ацетонитрильных растворов на сверхсшитом полистироле методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Рассчитаны значения объема, поляризуемости, липофильности и дипольного момента молекул производных хинолина, которые существенно зависят от природы и положения функциональных групп и заместителей в основном ядре. Установлено, что появление функциональных групп и заместителей приводит к увеличению объема и поляризуемости молекул производных хинолина по сравнению с незамещенным хинолином и метилхинолином, а липофильность и дипольный момент при этом изменяются в зависимости от природы заместителя и его положения в основном фрагменте. Получены зависимости сорбционных характеристик от строения и физико-химических свойств сорбатов. Показано, что в соответствии с закономерностями обращенно-фазового варианта жидкостной хроматографии удерживание веществ изменяется симбатно изменению характеристик молекул, ответственных за дисперсионные взаимодействия. При этом присутствие в молекулах атомов галогенов, фенильных радикалов и других заместителей, способных к π -взаимодействиям с поверхностью сверхсшитого полистирола, приводит к значительному возрастанию удерживания, а наличие карбоксильной группы или карбоксиалкилов, склонных к взаимодействию с полярным элементом, существенно ослабляет удерживание. Появление в молекулах сложноэфирной группы в целом значительно увеличивает объем, поляризуемость и липофильность соответствующих производных, но практически не влияет на удерживание, в связи с чем высказано предположение о том, что присутствие карбонильного атома кислорода, способного взаимодействовать с полярными компонентами элюента, нивелирует влияние физико-химических факторов, определяющих сорбцию этих веществ за счет дисперсионных взаимодействий.

Таким образом, несмотря на симбатность в изменении физико-химических параметров исследованных соединений и их удерживания, строгая пропорциональность при этом отсутствует, поскольку, с одной стороны, удерживание сорбатов осуществляется в соответствии с изменением их физико-химических параметров, а с другой стороны, определяется склонностью молекул этих соединений к конкурентным взаимодействиям с компонентами подвижной фазы.

Представленные результаты работы могут быть полезны при разработке и оптимизации методик анализа аналогичных по структуре соединений, а также для развития теории сорбции полифункциональных соединений из многокомпонентных растворов и установлению взаимосвязи между характеристиками сорбции, другими физико-химическими параметрами и структурой молекул.

Ключевые слова: ОФ ВЭЖХ, сорбция, производные хинолина и 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, сверхсшитый полистирол, соотношения «структура-свойство».

Для цитирования: Рыжкин С.А., Капитонов А.В., Финкельштейн Е.Е., Курбатова С.В., Земцова М.Н. Влияние строения производных хинолина на их сорбцию на сверхсшитом полистироле // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 887-897. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11723>

Original article

Influence of the structure of quinoline derivatives on their sorption on hypercrosslinked polystyrene

Semen A. Ryzhkin¹, Alexander V. Kapitonov¹, Elena E. Finkelshtein¹,
Svetlana V. Kurbatova¹✉, Margarita N. Zemtsova²

¹Korolev Samara National Research University, Samara, Russia, curbatsv@gmail.com✉

²Samara State Technical University, Samara, Russia

Abstract. The article is devoted to the study of the chromatographic behaviour of quinoline and tetrahydroquinoline derivatives. The purpose of the study was to investigate the patterns of sorption of these compounds from aqueous-acetonitrile solutions on hyper-cross-linked polystyrene using reverse-phase high-performance liquid chromatography. The volume, polarizability, lipophilicity, and dipole moment of molecules of quinoline derivatives were calculated, which significantly depended on the nature and position of functional groups and substituents in the main nucleus. It has been established that the appearance of functional groups and substituents leads to an increase in the volume and polarizability of the molecules of quinoline derivatives compared to unsubstituted quinoline and methylquinoline, while the lipophilicity and dipole moment change depending on the nature of the substituent and its position in the main fragment. The dependences of sorption characteristics on the structure and physicochemical properties of sorbates were obtained. It has been shown that, in accordance with the laws of the reversed-phase version of liquid chromatography, the retention of substances changes symbatically with the change in the characteristics of the molecules responsible for dispersion interactions. In this case, the presence in the molecules of halogen atoms, phenyl radicals and other substituents capable of π -interactions with the surface of hyper-cross-linked polystyrene led to a significant increase in retention, and the presence of a carboxyl group or carboxyalkyls prone to interaction with the polar eluent significantly weakens retention. The appearance of an ester group in sorbate molecules generally significantly increased the volume, polarizability and lipophilicity of the corresponding derivatives, but had virtually no effect on retention, and therefore it was suggested that the presence of a carbonyl oxygen atom, capable of interacting with the polar components of the eluent, neutralizes the effect of physical-chemical factors that determine the sorption of these substances due to dispersion interactions.

Thus, despite the symmetry in changes in the physicochemical parameters of the studied compounds and their retention, there was no strict proportionality, since, on the one hand, the retention of sorbates was carried out in accordance with the change in their physicochemical parameters, and on the other hand, it was determined by the tendency molecules of these compounds to competitive interactions with the components of the mobile phase.

The presented results of the study can be useful in the development and optimization of methods for analysing compounds with similar structures, as well as for developing the theory of sorption of polyfunctional compounds from multicomponent solutions and establishing the relationship between sorption characteristics, other physicochemical parameters and the structure of molecules.

Keywords: RP HPLC, sorption, quinoline and 1,2,3,4-tetrahydroquinoline derivatives, hypercrosslinked polystyrene, structure-property relationships.

For citation: Ryzhkin S.A., Kapitonov A.V., Finkelshtein E.E., Kurbatova S.V., Zemtsova M.N. Influence of the structure of quinoline derivatives on their sorption on hypercrosslinked polystyrene. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 887-897. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11723>

Введение

Химия гетероциклических соединений является одним из наиболее динамично развивающихся направлений различных отраслей химии и фармакогнозии, прежде всего, в связи огромной ролью гетероциклов в процессах жизнедеятельно-

сти живых организмов. Известно, что гетероциклы участвуют в реализации механизмов дыхания, действия центральной нервной системы, во многих ферментативных процессах, играют существенную роль в передаче наследственных признаков и т.п. [1]. Гетероциклические фрагменты входят в состав многих высокоэффективных лекарственных препаратов, а



также красителей, термостойких полимеров, аналитических реагентов и многих других практически важных материалов [2, 3]. Среди гетероциклических соединений особое место занимают производные хинолина и тетрагидрохинолина, высокая биологическая активность которых уже давно реализуется в широко используемых лекарственных препаратах (энтеро-септол, плазмохин, 5-НОК, ципрофлоксацин и многие другие) [2]. Кроме того, высокая реакционная способность и разнообразие химических превращений делает производные хинолина удобными конструкционными блоками для синтеза различных биологически активных структур. В этом отношении большой интерес представляют соединения, в которых ароматическое кольцо конденсировано с насыщенным гетероциклом, при этом в подобных системах возникают структурные деформации, приводящие к искажениям геометрии молекулы и, таким образом, к изменению многих характеристики этих веществ и проявлению особенностей их химического поведения [4].

Одним из ключевых моментов в создании новых полезных соединений с практически важными свойствами является разработка методов их синтеза, анализ промежуточных и конечных продуктов с целью оптимизации условий синтеза, а также исследование структуры новых веществ и ее влияния на проявляемые физико-химические свойства. Использование для этих целей варианта жидкостной хроматографии с ее возможностью применять разнообразные сочетания сорбентов и элюентов различной химической природы позволяют реализовывать различные виды специфических и неспецифических взаимодействий в хроматографической системе.

С этой точки зрения весьма эффективным сорбентом является сверхсшитый полистирол (ССПС), к основным особенностям которого относят высокую механическую прочность, химическую ста-

бильность, лёгкость регенерации, устойчивость к агрессивным средам, совместимость с неполярными и полярными органическими растворителями, а также значительный вклад в механизм удерживания π -взаимодействий, высокую селективность разделения изомеров различных органических соединений и многие другие [5]. Исследованию адсорбционных свойств сверхсшитых полистиролов при их использовании в условиях жидкостной хроматографии посвящено значительное число публикаций [6-8]. В литературе отмечено, что особая роль этого сорбента среди традиционных кремнеземных, углеродных и полимерных адсорбентов в селективной адсорбции в жидкостной хроматографии обусловлена его высокой селективностью по отношению к соединениям с электронодефицитными или электроноизбыточными ароматическими фрагментами, кратными связями, вакантными d-орбиталями или неподеленными парами электронов, проявляемой за счет π - π - и π -d- взаимодействий адсорбат-адсорбент [7]. Таким образом, сравнительно высокая степень дelokализации π -электронов, характерная для производных хинолина и связанная с взаимодействием электронов циклической структуры и неподеленных пар электронов гетероатомов, делает эти вещества интересными объектами для исследования их сорбции на ССПС.

В связи с изложенным целью настоящей работы явилось исследование влияния строения производных хинолина на их хроматографическое удерживание на поверхности ССПС в условиях жидкостной хроматографии.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на жидкостном хроматографе Милхром А02 с УФ-спектрометрическим детектором, при длине волны 254 нм. В качестве сорбента использовали монодисперсный сверхсшитый полистирол со степенью сшивки 150%; размер частиц

3.2 мкм; размеры колонки 150×3 мм. Сорбент на основе сверхсшитого полистирола синтезирован и упакован в колонку в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН.

Элюирование осуществляли в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил – вода с объемным содержанием ацетонитрила 80%. Объемная скорость потока элюента составляла 500 мкл/мин. Для приготовления подвижных фаз использовали тридистиллированную воду и ацетонитрил марки HPLC-gradient grade (Panreac, Испания); дегазирование осуществляли воздействием на приготовленные водно-ацетонитрильные смеси ультразвука с помощью установки марки УЗДН-2Т.

Пробу сорбата готовили растворением кристаллического вещества в соответствующей подвижной фазе. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M},$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества, t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (нитрит натрия).

В качестве объектов исследования были выбраны производные хинолина, формулы которых приведены в таблице. Синтез соединений осуществляли по методикам, приведенным в [9]. Значения мольного объема (V), поляризуемости (α), липофильности ($\log P$) и дипольного момента (μ) рассчитывали с использованием библиотеки RdKit [10].

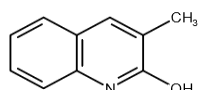
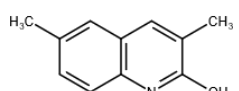
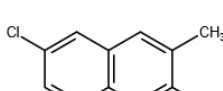
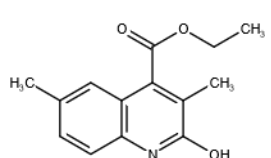
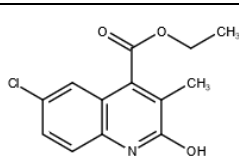
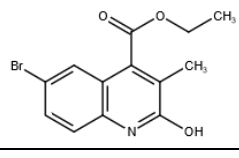
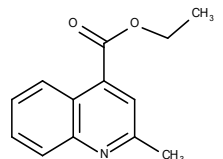
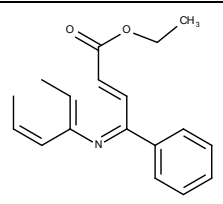
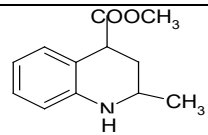
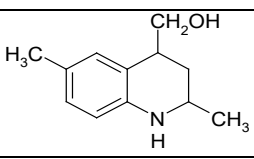
Обсуждение результатов

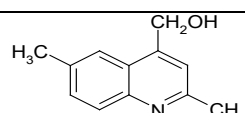
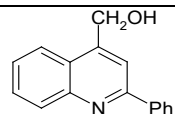
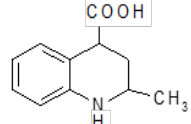
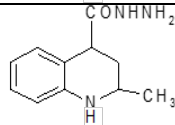
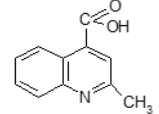
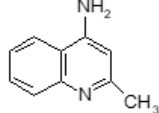
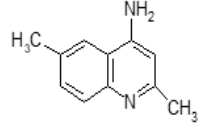
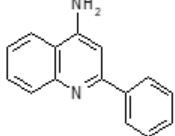
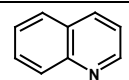
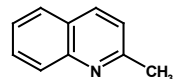
Оценить возможность участия молекул сорбатов в тех или иных межмолекулярных взаимодействиях (ММВ) в хроматографической системе можно на основании сопоставления дескрипторов, характеризующих эти взаимодействия. В

случае обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), как известно, в качестве таких параметров рассматривают обычно объем и поляризуемость молекул, характеризующие величину дисперсионных взаимодействий, липофильность, определяющую величину сольвофобных сил, и дипольный момент, величина которого определяет способность молекул к индукционным и диполь-дипольным взаимодействиям с полярным элюентом [11]. Как правило, использование корреляций между перечисленными параметрами и сорбционными характеристиками молекул сорбатов позволяет во многих случаях интерпретировать особенности механизмов сорбции соединений и прогнозировать их хроматографическое удерживание [12, 13].

Особенности строения производных хинолина, обусловленные перераспределением электронной плотности в молекулах, достаточно полно представлены в литературе [1, 14, 15]. Отметим лишь, что использованные нами производные хинолина являются полифункциональными соединениями, в структуре которых присутствуют различные сорбционно-активные центры, способные участвовать в различных типах ММВ и, соответственно, вносить существенный вклад в удерживание. При этом известно, что для атомов углерода в положениях 2 и 4 хинолинового ядра характерна пониженная электронная плотность, способствующая их реакционной способности и делающая их чувствительными к влиянию заместителей, поэтому наличие заместителей именно в этих положениях способно заметно усиливать или уменьшать основность атома азота хинолинового кольца и, таким образом, оказывать влияние на характер межмолекулярных взаимодействий соответствующих соединений с компонентами хроматографической системы. Следует заметить, что и в целом

Таблица. Физико-химические параметры производных хинолина
 Table. Physicochemical parameters of quinoline derivatives

№	Формула	log P	V, Å ³	α, Å ³	μ, D	k
1		2.25	154	21.7	3.49	1.47
2		2.55	172	23.6	3.47	2.02
3		2.90	169	23.7	3.53	2.78
4		2.73	242	26.8	2.60	1.88
5		3.07	239	26.9	2.23	2.76
6		3.18	247	27.6	2.25	3.46
7		2.72	217	24.3	1.22	2.06
8		4.07	271	32.2	1.43	7.27
9		2.15	232	26.1	3.17	4.56
10		2.28	229	26.6	2.07	3.28

11		2.34	216	27.7	3.07	9.52
12		3.39	246	28.1	2.71	11.07
13		2.06	201	21.9	2.41	0.03
14		0.96	236	23.2	2.32	1.62
15		2.24	194	25.3	1.18	0.40
16		2.13	161	19.3	2.55	1.50
17		2.43	158	20.9	2.75	13.39
18		3.48	197	25.9	3.35	26.30
19		2.23	108	15.9	1.84	1.24
20		2.54	122	17.6	1.64	1.36

отрицательный и положительный индуктивный или мезомерный эффекты заместителей в структуре молекул, приводящие к смещению электронной плотности в основном хинолиновом фрагменте, будут способствовать изменению сорбционных характеристик соответствующих производных хинолина. Несмотря на то, что в тетрагидрохинолинах мезомерные эффекты возможны лишь при замещении в бензольном кольце, а также при наличии некоторых заместителей в положении 2, их влияние на характеристики удерживания также может быть вполне существенным [1, 14].

Проиллюстрировать влияние электронных и других структурных факторов на хроматографическое поведение производных хинолина можно следующими примерами. Из полученных нами данных следует, что появление функциональных групп и заместителей приводит к увеличению объема и поляризуемости молекул производных хинолина по сравнению с незамещенным хинолином и метилхинолином, а липофильность и дипольный момент при этом изменяются в зависимости от природы заместителя и его положения в основном фрагменте. Так, значения ди-



польного момента производных хинолина лежат в диапазоне 1.18-3.53 D, в то время как для незамещенного хинолина эта величина составляет 1.84 D, при этом величина липофильности изменяется в пределах 0.96-4.07 (у хинолина $\log P=2.23$). Для тетрагидрохинолинов, алкил- и карбоксипроизводных хинолина липофильность оказывается меньшей или сопоставимой со значениями этого параметра для хинолина, а появление фенильного радикала или карбоксиалкила приводит к ее возрастанию. Значения характеристик удерживания при этом могут варьировать в значительно более широких пределах. Так, для соединений **1-3** появление метила в положении 6, а затем его замена на атом хлора лишь незначительно изменяет величины объема и поляризуемости, поскольку положение 6 в производных хинолина не задействовано в резонансе и практически не оказывает существенного влияния на распределение электронной плотности в молекуле. Значения фактора удерживания при этом лежат в диапазоне 1.47-2.78. Аналогичная картина наблюдается для веществ **4-6**, в которых в положении 6 метил замещается на атом хлора, а затем атом брома. Чуть большей оказывается разница в липофильности этих соединений, что в результате приводит к заметным различиям в удерживании – диапазон изменения значений фактора удерживания для этих соединений составляет 1.88-3.46. В то же время изменение природы заместителя в положении 2, участвующем в резонансе хинолиновой структуры, способствует более значительным изменениям. Так, при замене метильного радикала (вещества **7** и **16**) на фенильный (вещества **8** и **18**) все параметры фенилпроизводных резко возрастают, соответственно увеличивая и удерживание. Однако несопоставимо большее увеличение значений фактора удерживания от 2.06 и 1.50 у метилпроизводных до 7.27 и 26.3 фенилпроизводных соответственно, вероятно, является также следствием дополнительного вклада в удерживание п-

взаимодействий фенильного радикала с поверхностью ССПС. Вклад подобных взаимодействий, как известно, оказывается весьма существенным при сорбции на ССПС веществ, содержащих ароматические фрагменты и заместители с вакантными d-орбиталями или неподеленными электронными парами [16]. Помимо приведенного примера, уже отмеченное несколько большее возрастание значения фактора удерживания 6-хлор-3-метилхинолин-2-ола (вещество **3**) по сравнению с удерживанием веществ **1, 2** с близкими значениями всех физико-химических параметров или аналогичный рост удерживания веществ **5** и **6** по сравнению с веществом **4** может быть обусловлено дополнительным вкладом специфических взаимодействий атома галогена с поверхностью сверхсшитого полистирола.

Природа функциональной группы также может быть причиной нарушения симбатности в изменении физико-химических характеристик и удерживания производных хинолина. Так, появление в молекулах сорбатов сложноэфирной группы в целом значительно увеличивает объем, поляризуемость и липофильность соответствующих производных, но практически не влияет на удерживание, что следует из сопоставления соответствующих данных, например, для пар веществ **2** и **4**, **3** и **5**. Можно предположить, что присутствие карбонильного атома кислорода, способного взаимодействовать с полярными компонентами элюента нивелирует влияние физико-химических факторов, определяющих сорбцию этих веществ за счет дисперсионных взаимодействий. В ряду веществ **8, 18, 12**, содержащих фенил в положении 2 хинолинового фрагмента, и гидроксиметил-, аминогруппу или карбоксиэтил в положении 4 соответствующих молекул, значения липофильности уменьшаются, при этом поляризуемость оказывается минимальной у вещества **18**, а дипольный момент – у

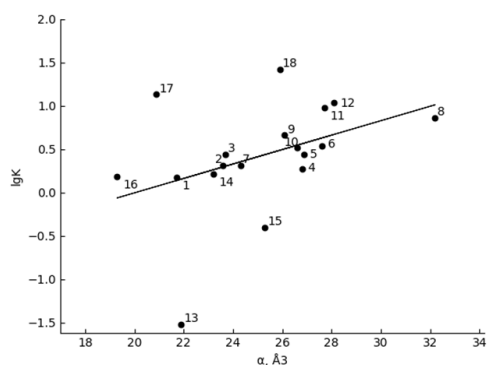


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания исследованных соединений от поляризуемости молекул
Fig. 1. Dependence of the retention factor of the studied compounds on the polarizability of molecules

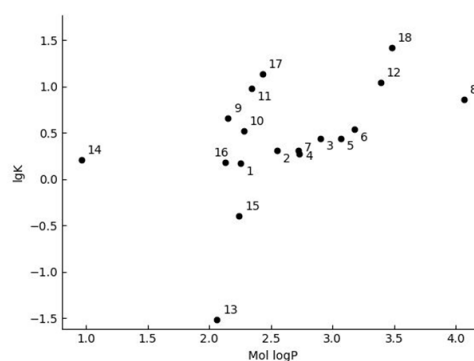


Рис. 2. Зависимость фактора удерживания исследованных соединений от липофильности молекул
Fig. 2. Dependence of the retention factor of the studied compounds on the lipophilicity of the molecules

вещества **8**, в то время как значения фактора удерживания при этом возрастают в последовательности **8**, **12**, **18**. Вероятно, для вещества **8** при хроматографировании преобладающую роль играют взаимодействия карбонильного атома кислорода с компонентами подвижной фазы, несмотря на меньшее значение дипольного момента этого соединения. Сочетание дополнительного атома азота аминокруппы и фенильного радикала в аминокпроизводном **18** значительно увеличивает вклад π -взаимодействий этих молекул с поверхностью ССПС, что приводит к особенно значительному возрастанию значения фактора удерживания ($k=26.3$). Подтверждением данного предположения могут служить значения фактора удерживания для веществ аналогичного строения. Так, для вещества **16** с метильным радикалом в положении 2 фактор удерживания $k=1.50$, для вещества **8** с карбоксиэтилом в положении 4 вместо аминокруппы $k=7.27$.

Иллюстрацией к высказанным предположениям могут служить так же графики, приведенные на рис. 1 и 2. На графике зависимости удерживания от поляризуемости отклоняются от линии тренда точки, соответствующие веществам с карбокси-

и аминокруппами. Расположение этих точек по разные стороны линии тренда косвенно характеризует уже отмеченные особенности этих функциональных групп, приводящих к ослаблению удерживания карбоксипроизводных и его возрастанию для аминокпроизводных. Зависимость удерживания исследованных соединений от липофильности (рис.2) оказывается несколько иной, при этом условно можно выделить две линии тренда, соответствующие веществам, более склонным к взаимодействию с компонентами подвижной фазы (вещества **1-8**), либо способным к взаимодействиям с сорбентом, дополнительным к дисперсионным.

Таким образом, несмотря на симбатность в изменении физико-химических параметров исследованных соединений и их удерживания, строгая пропорциональность при этом отсутствует, поскольку, с одной стороны, удерживание сорбатов осуществляется в соответствии с изменением их физико-химических параметров, а с другой стороны, определяется склонностью молекул этих соединений к конкурентным взаимодействиям с компонентами подвижной фазы. Очевидно, что существенное влияние на удерживание ис-



следованных соединений будет оказывать природа сорбента и состав подвижной фазы, исследование которого составит предмет наших дальнейших исследований.

Заключение

Таким образом, можно заключить, что в целом исследованные производные хинолина и тетрагидрохинолина подчиняются основным закономерностям удерживания в условиях обращеннофазового варианта жидкостной хроматографии, а различия в их сорбируемости при сопоставимых значениях параметров, характеризующих дисперсионные взаимодействия, свидетельствуют либо о наличии взаимодействий с сорбентом, дополнительных к дисперсионным и определяемых структурой сорбатов, либо о преимущественном взаимодействии молекул сорбата с полярными компонентами

Список литературы

1. Joule. J.A., Mills K. Heterocyclic Chemistry. 5th ed.; A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2010. 689 p.
2. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия. 2001. 192.с.
3. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Станкевич Г.С. Биологически активные синтетические органические красители // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 4-33.
4. Nekrasova N.A., Kurbatova S.V. Quantitative structure–chromatographic retention correlations of quinoline derivatives // *Journal of Chromatography A*. 2017. Vol. 1492. P. 55-60.
5. Davankov V.A., Sychov C.S. Piyin M.M., Sochilina K.O. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material: mechanisms of retention // *Journal of Chromatography A*. 2003. Vol. 987. P. 67-75.

элюента, ослабляющем удерживание. Кроме того, в молекулах исследованных соединений присутствуют атомы азота гетероцикла, а также заместители и функциональные группы, результирующее совместное влияние которых может различным образом сказываться на взаимодействии молекул сорбата с сорбентом и элюентом. Очевидно, что накопление подобных данных об особенностях удерживания ароматических гетероциклов будет способствовать успешному решению проблемы установления взаимосвязи между их строением и удерживанием.

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. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: state-of-the-art mini-review. *Reactive and functional polymers*. 2006. Vol. 66. P. 768-779.
7. Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Ильин М.М. Термодинамические характеристики адсорбции 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов из метанольных и водно-метанольных растворов на сверхсшитом полистироле // *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91, № 3. С. 539-543.
8. Сайфутдинов Б.Р. Влияние природы бинарных водно-органических растворителей на термодинамические характеристики адсорбции ароматических соединений на сверхсшитом полистироле // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, № 6. С. 586-592.
9. Земцова М.Н., Головки Ю.А., Грузд Ю.А., Кулемина С.В., М.Р. Баймуратов Синтез конденсированных гетероциклических систем на основе 2-арил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов // *Журнал органической химии*. 2021. Т.57, № 5. С. 728-736.
10. RDKit: Open-source cheminformatics. <http://www.rdkit.org>. n.d.



11. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Зинатне. Рига, 1988. 390 с.

12. Heberger K. Quantitative structure-(chromatographic) retention relationships // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1158. P. 273-305.

13. Kalisz R. Quantitative Structure-Retention Relationships (QSRRs) in Chromatography, Elsevier Inc., 2015.

14. Рыжкин С.А., Курбатова С.В., Земцова М.Н. Особенности сорбции производных хинолина в условиях жидкостной хроматографии // *Журнал физической химии*, 2022. Т. 96, № 10. С. 1506-1512.

15. Савченкова А.С., Курбатова С.В., Земцова М.Н. Особенности сорбции некоторых производных хинолина из водноацетонитрильных растворов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т.14, № 3. С.468-476.

16. Sychov C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A., Sochilina K.O. Elucidation of retention mechanisms on hypercrosslinked polystyrene used as column packing material for high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1030(1-2). P. 17-24.

References

1. Anaya-Esparza L.M., de la Mora Z.V., Vázquez-Paulino O. et al., Bell Peppers (*Capsicum annum* L.) Losses and Wastes: Source for Food and Pharmaceutical Applications. *Molecules*, 2021; 26: 5341. <https://doi.org/10.3390/molecules26175341>

2. Lemos V.C., Reimer J.J., Wormit A., Color for Life: Biosynthesis and Distribution of Phenolic Compounds in Pepper (*Capsicum annum*). *Agriculture*, 2019; 9: 81. <https://doi.org/10.3390/agriculture9040081>

3. Lang Y.-Q., Yanagawa S., Sasanuma T. Orange Fruit Color in Capsicum due to Deletion of Capsanthin-capsorubin Synthesis Gene. *Breeding Sci.*, 2004; 54: 33-39. <https://doi.org/10.1270/jsbbs.54.33>

4. Arimboor R., Natarajan R.B., Menon K.R., Red pepper (*Capsicum annum*) carotenoids as a source of natural food colors: analysis and stability – a review. *J. Food Sci. Technol.*, 2015; 52: 1258-1271. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1260-7>

5. Hassan N.V., Yusof N.A., Yahaya A.E., Carotenoids of Capsicum Fruits: Pigment Profile and Health-Promoting Functional Attributes. *Antioxidants*, 2019; 8: 469. <https://doi.org/10.3390/antiox8100469>

6. Carpentier S., Knaus M., Suh M., Associations between Lutein, Zeaxanthin, and Age-Related Macular Degeneration: An Overview. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2009; 49: 313-326. <https://doi.org/10.1080/10408390802066979>

7. Deineka V.I., Sorokopudov V.N., Deineka L.A. Flowers of marigold (*Tagetes*) species as a source of xanthophylls. *Pharm. Chem. J.*, 2007; 41: 540-542. <https://doi.org/10.1007/s11094-008-0007-z>

8. Deineka V.I., Sorokopudov V.N., Deineka L.A. et al., Studies of Physalis alkekengi L. fruits as a source of xanthophylls. *Pharm. Chem. J.*, 2008; 42: 87-88. <https://doi.org/10.1007/s11094-008-0065-2>

9. Guzman I., Hamby S., Romero J. Variability of carotenoid biosynthesis in orange colored Capsicum spp. *Plant Sci.*, 2010; 179: 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.04.014>

10. Wall M.M., Waddell C.A., Bosland P.W. Variation in β -Carotene and Total Carotenoid Content in Fruits of Capsicum. *Hort. Sci.*, 2001; 36: 746-749. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.36.4.746>

11. Sajilata M.G., Singhal R.S., Kama M.Y. The Carotenoid Pigment Zeaxanthin—A Review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, 2008; 7: 29-49. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2007.00028.x>

12. Zeb A., Murkovic M. Thin-layer chromatographic analysis of carotenoids in plant and animal samples *J. Planar Chromat.*, 2000; 2: 94-103. <https://doi.org/10.1556/JPC.23.2010.2.1>

13. Bunea A., Socaciu C., Pintea A. Xanthophyll Esters in Fruits and Vegetables.



Not. Bot. Horti. Agrobiotech., 2014; 42: 310-324.
<https://doi.org/10.15835/nbha4229700>

14. Wu L., Huang X., Shi K., Tan R. Bioavailability comparison of free and esterified lutein for layer hens. *Braz. J. Poultry*

Sci., 2009; 11: 95-98. <https://doi.org/10.1590/S1516-635X2009000200004>

15. Zenkevich I.G. Application of recurrent relationships in chromatography, *J. Chemometrics*, 2009; 23: 179-187.
<https://doi.org/10.1002/cem.1214>

Информация об авторах / Information about the authors

С.А. Рыжкин – аспирант кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета, Самара, Россия

А.В. Капитонов – студент, кафедра физической химии и хроматографии Самарского университета, Самара, Россия

Е.Е. Финкельштейн – доцент кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета Самара, Россия

С.В. Курбатова – д.х.н., профессор кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета, Самара, Россия

М.Н. Земцова – к.х.н., доцент кафедры органической химии Самарского государственного технического университета (СамГТУ), Самара, Россия

S.A. Ryzhkin – post-graduate student the department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russia

A.V. Kapitonov – graduate student, the department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russia

E.E. Finkelstein – associate prof., Samara University, Samara, Russia

S.V. Kurbatova – professor of the department of physical chemistry and chromatography, PhD, professor, Samara University, Samara, Russia, E-mail: curbatsv@gmail.com

M.N. Zemtsova – Ph.D. (chemistry), associate prof., docent of Organic Chemistry Department, Samara State Technical University, Samara, Russia

Статья поступила в редакцию 19.04.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 19.04.2023; approved after reviewing 28.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11724

Прополис: химический состав, антиоксидантная активность и влияние на здоровье человека

Александр Яковлевич Яшин¹, Нина Ивановна Черноусова²,
Владимир Юрьевич Гуськов³, **Яков Иванович Яшин**

¹Институт аналитической токсикологии, Москва, Россия

²АО НПО «Химвтоматика», Москва, Россия

³Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия, guscov@mail.ru[✉]

Аннотация. Прополис использовался человеком с древнейших времен, был известен в Египте, Греции. Прополис содержит много биологически активных соединений: антиоксидантов флавоноидов, фенольных кислот, витаминов и др. Прополис за счет содержания полифенолов-антиоксидантов обладает высокой антиоксидантной активностью и многими лечебными эффектами: антиканцерогенным, противовирусным, противодиабетическим, антибактериальным. Прополис признан терапевтическим средством с кардиопротекторными, противовоспалительными свойствами. В работе приведены сведения об антиоксидантной активности прополиса из 8 регионов Башкортостана, самой медоносной республики РФ.

Ключевые слова: прополис, химический состав, биологическая и антиоксидантная активность, лечебные действия, анализ ВЭЖХ.

Для цитирования: Яшин А.Я., Черноусова Н.И., Гуськов В.Ю., Яшин Я.И. Прополис: химический состав, антиоксидантная активность и влияние на здоровье человека // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 898-905. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11724>

Original article

Propolis: chemical composition, antioxidant activity and effect on human health

Alexander Ya. Yashin¹, Nina I. Chernousova², Vladimir Yu. Guskov³, **Yakov I. Yashin**

¹Institute of Analytical Toxicology, Moscow, Russia

²AO NPO Khimavtomatika, Moscow, Russia

³Ufa University of science and technology, Ufa, Russia, guscov@mail.ru[✉]

Abstract. Propolis has been used by humans since ancient times, it was known in Egypt and Greece. Propolis contains many biologically active compounds: antioxidants, flavonoids, phenolic acids, vitamins, etc. Due to the content of antioxidant polyphenols, propolis has high antioxidant activity and many therapeutic effects: anti-carcinogenic, antiviral, antidiabetic, antibacterial. Propolis is recognized as a therapeutic agent with cardioprotective, anti-inflammatory properties. The paper provides information on the anti-oxidant activity of propolis from 8 regions of Bashkortostan, the most honey-bearing republic of the Russian Federation.

Keywords: propolis, chemical composition, biological and antioxidant activity, medicinal effects, HPLC analysis.

For citation: Yashin A.Ya., Chernousova N.I., Guskov V.Yu., Yashin Ya.I. Propolis: chemical composition, antioxidant activity and effect on human health. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 898-905. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11724>



Введение

Слово прополис греческого происхождения, про-перед, полис-город, крепость, прополис по-гречески также заделывать, замазывать. В улье прополис используется пчелами как бальзамирующий материал. Прополис - пчелиный клей применяется пчелами для замазывания щелей в улье. Прополис применялся в Древнем Египте жрецами, о полезных свойствах прополиса знали в Греции, Риме. Аристотель, Плиний, Гален писали о медицинских свойствах прополиса. Авиценна в своем трактате «Канон врачебной науки» писал о пользе прополиса. В течение 17-20 веков прополис был популярен в Европе как антибактериальное средство. Во время второй мировой войны прополис использовался как антимикробный препарат. ВОЗ установила, что 70% спиртовой раствор прополиса население может использовать как терапевтическое средство. В Чехословакии в 1971 г. был проведен первый международный симпозиум по применению прополиса в медицине. За последние годы опубликованы десятки обзоров [1-7] и сотни статей о химическом составе, свойствах и лечении прополисом разных болезней [8-54]. Прополис – смолистое вещество, собранное с растений и обработанное секретами желез пчел. Состав прополиса зависит от своеобразия флоры в месте сбора. Каждый вид растения имеет разную смесь фенольных соединений. Биологические свойства конкретного прополиса в сильной степени объясняются присутствием полифенолов-антиоксидантов [1,3,5]. Источники прополиса: тополь, береза, ольха, каштан, бук, хвойные и другие деревья. Прополис имеет разные цвета. Чаще всего прополис имеет желтовато-коричневый цвет, встречается прополис темно-красного, черного, зеленого цветов [10].

Прополис содержит сотни разных соединений. Флавоноиды: кверцетин, ру-

тин, кемпферол, хризин, апигенин, галангин, рамнетин, лутеолин. Фенольные кислоты: кофейная, феруловая, коричная, цикоревая, розмариновая, хлорогеновая, ванилиновая и др. Витамины: В1, В2, В3, В5, В6, С, Е. Микроэлементы: Mg, K, Zn, Fe, Cu, Ca, Ni, Cr и др. До 2018 г в прополисе идентифицировано около 800 соединений. Следует ожидать, что к настоящему времени число соединений, идентифицированных в прополисе, может приближаться к 1000 соединениям. Химическому составу прополиса посвящены десятки работ [12-15]. Анализы проводили [16-19], в основном, хроматографическими методами: ГХ-МС [19], ВЭЖХ-МС [17,18]. Экстракцию проводили разными методами. Определен состав прополиса в разных странах мира с разных континентов: Бразилия, Аргентина, Мексика, Испания, Греция, Кипр, Польша, Италия, Турция, Китай, Япония, Индия, Индонезия, страны Африки и многие другие. Проводили сравнение прополисов разных стран: Китай-Бразилия, Греция-Турция. Измерили общее содержание полифенолов и суммарное содержание флавоноидов в прополисах из следующих стран: Алжир, Аргентина, Бразилия, Китай, Индия, Япония, Южная Корея, Марокко.

Антиоксидантная активность прополиса связана с содержанием полифенолов [11-13], есть прямые измерения, в которых определена прямая корреляция содержания полифенолов и антиоксидантной активности [12]. Опубликованы работы по стандартизации экстрактов прополиса, вышли Гости по прополису в Российской Федерации [51] и в Европейском союзе [52]. Многие страны экспортируют прополис: Бразилия, Аргентина, Канада, страны восточной Европы. Результаты анализа опубликованной литературы за 1990-2018 г.г. приведены в обзоре [20]. Обнаружено 3936 публикаций о прополисе. Выделены для обсуждения 63 статьи (из Европы, Азии, Китая, Южной Америки). Содержание полифенолов в

разных прополисах колебалось в пределах 143-624 мг (стандарт – галловая кислота).

Влияние прополиса на здоровье человека. По лечебным оздоровительным свойствам прополиса опубликовано сотни обзоров и статей. Далее приведем перечень наиболее значимых применений прополиса в медицине: противовирусное (грипп), в последнее время против коронавируса COVID-19 [22, 23, 25], прополис эффективно подавляет бактерии Геликобактер пилори в желудке, они вызывают язву и рак [27-29], по данным доктора А.Л. Мясникова 85% населения нашей страны являются носителями этой бактерии. Прополис обладает противогрибковым, противомикробным, противовоспалительным, антиканцерогенным, противодиабетическим, гепатопротекторным действием. Прополис подавляет сальмонеллу [33]. Прополис подавляет метастазы [44], против диабета [36, 37].

Экспериментальная часть

Определение антиоксидантной активности проводилось амперометрическим методом. Для суммарного определения полифенолов-антиоксидантов наиболее информативным является проточно-инжекционная система с амперометрическим детектором. Для этой системы аттестованы методики как водо-, так и жирорастворимых антиоксидантов [55, 56]. В 2012 г. вышли ГОСТы по определению антиоксидантов этим методом в безалкогольных, алкогольных напитках, овощах, фруктах, ягодах и отдельно в картофеле [57, 58]. Преимуществами амперометрического метода определения антиоксидантной активности являются: высокая селективность – детектируются только антиоксиданты; низкий предел обнаружения – на уровне 10^{-9} - 10^{-12} г; высокая воспроизводимость результатов химического анализа (дозирование проб краном позволяет достичь СКО менее 5%); экспрессность анализа (несколько минут на 1 анализ); анализ проводится в реальном

времени; простота обслуживания; не требуется никаких реактивов, кроме стандартов; прибор портативен, можно проводить анализы в клиниках или на пищевых производствах; низкая стоимость анализа; возможность дифференцировать антиоксиданты по классам. Имеется сертификат об утверждении типа средств измерений №21449 от 31.08.2005 г. Патент №2238555 «Установка для определения суммарной антиоксидантной активности биологически активных соединений».

Измерения выполнены на приборе для определения суммарного содержания антиоксидантов (ССА) в пищевых продуктах, напитках, БАДах, лекарственных препаратах. В приборе создаются условия, при которых селективно определяется только антиоксиданты, другие соединения не мешают их определению.

ССА в прополисе измеряли, используя градуировочный график зависимости выходного сигнала от концентрации широко известного антиоксиданта – галловой кислоты. Для построения градуировочного графика последовательно измеряют сигналы стандартных растворов галловой кислоты с концентрациями 0.2; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0 мг/дм³. После построения градуировочного графика определяют ССА в прополисе.

Для приготовления пробы прополиса точную навеску прополиса (около 0.1 г) помещают в стаканчик вместимостью 100 см³, растворяют его в 30 см³ этилового спирта (70%) и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают. В случае необходимости пробу разбавляют этиловым спиртом. Перед вводом в прибор пробу фильтровую через 0.45 мкм фильтр-насадку на медицинский шприц.

Измерения для меда проводят аналогично измерениям для галловой кислоты, по 5 последовательных измерений каждого из образцов прополиса. За результат принимают среднее арифметическое значение из 5 измерений (относительное

Таблица 1. Суммарное содержание антиоксидантов (ССА) в спиртовых экстрактах прополиса из различных районов Башкортостана

Table 1. The total content of antioxidants (CSA) in alcohol extracts of propolis from various regions of Bashkortostan

№образца	Район происхождения	ССА, мг/г (стандарт – галловая кислота)
1.	Бураевский	57.9
2.	Караидельский	88.1
3.	Национальный парк «АслыКуль»	89.7
4.	Нуримановский	104.6
5.	Бирский	105.9
6.	Караидельский	106.9
7.	Мишкинский	110.2
8.	Архангельский	137.8

СКО не более 5%).

Массовую концентрацию антиоксидантов, эквивалентную галловой кислоты, исследуемого образца определяют по градуировочному графику галловой кислоты.

Расчет ССА проводится по формуле:

$$ССА = \frac{X_{г} \cdot V_{п} \cdot N}{m_{п} \cdot 1000}$$

где $X_{г}$ – величина массовой концентрации антиоксидантов, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; $V_{п}$ – объем раствора (экстракта) анализируемой пробы, см³; $m_{п}$ – навеска анализируемого вещества, г; N – кратность разбавления анализируемого образца. Полученная величина в мг/г показывает, какому количеству мг галловой кислоты соответствует содержание антиоксидантов в 1 грамме прополиса.

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены значения суммарного содержания антиоксидантов (ССА) в спиртовых экстрактах прополиса, полученного в различных районах Республики Башкортостан, а также в национальном парке «АслыКуль». Как видно из полученных данных, наибольшей антиоксидантной активностью обладает прополис, полученный в Архангельском районе. Значение ССА в образцах из Мишкинского, Караидельского и Бирского, а также Нуримановского районов

близки между собой. Это можно объяснить географической близостью данных районов Республики Башкортостан. Можно предположить, что образцы прополиса были получены в близких природных условиях жизнедеятельности пчёл. В то же время, второй образец прополиса из Караидельского района показал на 20% меньшую антиоксидантную активность. Это свидетельствует о возможном разбросе образцов прополиса по антиоксидантной активности даже при наличии географической близости. Наименьшая антиоксидантная активность прополиса наблюдается для образца из Бураевского района. Из полученных данных видно, что антиоксидантная активность прополиса различается внутри одного региона более чем в 2.3 раза. Бураевский район находится вблизи Бирского и Мишкинского районов, что также показывает различие антиоксидантной активности даже у географически близких образцов.

Образец прополиса из Архангельского района с наибольшим значением ССА был проанализирован (рисунок 1) с использованием портативного жидкостного хроматографа «Маэстро Компакт» с амперометрическим детектором. На хроматограмме были идентифицированы некоторые флавоноиды: кемпферол, кризин, акацетин, галангин.

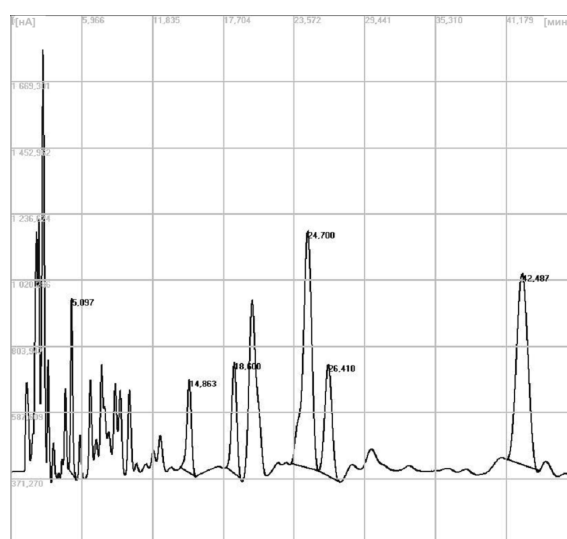


Рис. 1. Хроматограмма спиртового экстракта прополиса из Архангельского района. Хроматограф жидкостный портативный «Маэстро Компакт» с амперометрическим детектором. Колонка: Phenomenex Luna 5u C18(2) 250×4.6 мм. Подвижная фаза: ацетонитрил – 20 мМ КН₂РO₄ (рН 2, Н₃РO₄) (70:30), Скорость потока: 1 см³/мин. Идентифицированные флавоноиды: 1 – кемпферол, 2 – кризин, 3 – акацетин, 4 – галангин

Fig. 1. Chromatogram of alcohol extract of propolis from the Arkhangelsk region. A portable liquid chromatograph "Maestro Compact" with an amperometric detector. Column: Phenomenex Luna 5u C18(2) 250×4.6 mm. Mobile phase: acetonitrile – 20 mM K₂HPO₄ (pH 2, H₃PO₄) (70:30), Flow rate: 1 cm³/min. Identified flavonoids: 1 – kaempferol, 2 – crisine, 3 – acacetin, 4 – galangin

Заключение

В данной краткой статье обсуждены химический состав, антиоксидантная активность и лечебные эффекты прополиса. Показана антиоксидантная активность прополиса из различных районов Республики Башкортостан. Установлено, что наибольшей антиоксидантной активностью обладает образец прополиса, со-

Список литературы/References

1. Bogdanov S. Propolis: composition, health, medicine: A Review, *Bee Prod. Sci.* 2014; 1-40.
2. de Groot A. C. Propolis: a review of properties, applications, chemical composition, contact allergy, and other adverse effects, *Dermatitis*, 2013; 24: 263-282.
3. Anjum S.I., Ullah A., Khan K.A. Composition and functional properties of propolis (bee glue): A review. *Saudi J. Biol. Sci.* 2019; 26: 1695-1703.
4. Pereira R.L.R., Salatino M.L.F., Salatino A. Production of propolis and geopropolis by stingless bees. *MOJ Food Process. Technol.* 2020; 8: 1-3.

бранный в Архангельском районе Республики Башкортостан.

Конфликт интересов

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

5. Stojanovic S., Najman S.J., Bogdanova-Popov B., Najman S.S. Propolis: Chemical Composition, Biological and Pharmacological Activity – A Review. *Acta Med. Median.* 2020; 59: 108-113.
6. Kuropatnicki A.K., Szliszka E., Krol W. Historical aspects of propolis research in modern times. *Evid. Based Complement. Altern. Med.* 2013; 964149.
7. Braakhuis A. Evidence on the health benefits of supplemental propolis. *Nutrients* 2019, 11, 2705.
8. Santos, L.M.; Da Fonseca, M.S.; Sokolonski, A.R.; Deegan, K.R. Propolis: Types, composition, biological activities, and



- veterinary product patent prospecting. *J. Sci. Food Agric.* 2020; 100: 1369-1382.
9. deMendonca I.C.G., Porto I.C.C.D.M., Nascimento T.G.D. Brazilian red propolis: Phytochemical screening, antioxidant activity and effect against cancer cells. *BMC Complement. Altern. Med.* 2015; 15: 357.
10. Andrade J.K.S., Denadai M., de Oliveira C.S., Nunes M.L., Narain N. Evaluation of bioactive compounds potential and antioxidant activity of brown, green and red propolis from Brazilian northeast region. *Food Res. Int.* 2017; 101: 129-138.
11. Masek T., Perin N., Racane L., Cindric M., CipicPaljetak H., Peric M., Matijasic M., Verbanac D., Radic B., Suran J., Starcevic K., Chemical composition, antioxidant and antibacterial activity of different extracts of poplar yypepropolis, *Croat. Chem. Acta*, 2018; 91: 81-88.
12. Lagouri V., Prasianaki D., Krysta F., Antioxidant properties and phenolic composition of Greek propolis extracts, *Int. J. Food Prop.*, 2014; 17: 511-522.
13. Touzani S., Al-Waili N., El Menyiy N., Filipic B., Pereyra A., El Arabi I., Al-Waili W., Lyoussi B., Chemical analysis and antioxidant content of various propolis samples collected from different regions and their impact on antimicrobial activities, *Asian Pac. J. Trop. Med.*, 2018; 11: 436-442.
14. Hegazi A.G., Abd El Hady F.K., Abd Allah F.A. M. Chemical composition and antimicrobial activity of European propolis, *Z. Naturforsch.* 2000; 55: 70-75.
15. Huang S., Zhang C.P., Wang K., Li G.Q., Hu F.L. Recent advances in the chemical composition of propolis. *Molecules.* 2014; 19: 19610-19632.
16. Vivar-Quintana A.M., Gonzalez-Martin M.I., Revilla I., Betances-Salcedo E.V., Determination and quantification of phenolic acids in raw propolis by reversed phase high performance liquid chromatography. Feasibility study for the use of near infrared spectroscopy, *J. Apic. Res.*, 2018; 57: 648-656.
17. Volpi N., Bergonzini G. Analysis of flavonoids from propolis by on-line HPLC-electrospray mass spectrometry, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2006; 42: 354-361.
18. Safti L., Persuri C.Z., Fornal E., Pavlesic T., Paveli S.K. Targeted and untargeted LC – MS polyphenolic profiling and chemometric analysis of propolis from different regions of Croatia, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2019; 165: 162-172.
19. Isidorov V.A., Szczepaniak L., Bakier S., Rapid GC/MS determination of botanical precursors of Eurasian propolis, *Food Chem.* 2014; 142: 101-106.
20. Kasiotis K.M., Anastasiadou P., Papadopoulos A., Machera K. Revisiting Greek propolis: Chromatographic analysis and antioxidant activity study. *PLoS ONE*, 2017: 12.
21. Kasote D.M., Pawar M.V., Bhatia R.S., Nandre V.S., Gundu S.S., Jagtap S.D., Kulkarni M.V. HPLC, NMR based chemical profiling and biological characterisation of Indian propolis. *Fitoterapia.* 2017; 122: 52-60.
22. Refaat H., Mady F.M., Sarhan H.A., Rateb H.S., Alaaeldin E. Optimization and evaluation of propolis liposomes as a promising therapeutic approach for COVID-19. *Int. J. Pharm.* 2021; 592: 120028.
23. Dewi L.K., Sahlan M., Pratami D.K., Agus A., Agussalim, Sabir A. Identifying propolis compounds potential to be covid-19 therapies by targeting sars-cov-2 main protease. *Int. J. Appl. Pharm.* 2021; 13: 103-110.
24. Kwon M.J., Shin H.M., Perumalsamy H., Wang X., Ahn Y.J. Antiviral effects and possible mechanisms of action of constituents from Brazilian propolis and related compounds. *J. Apic. Res.* 2020; 59: 413-425.
25. Silveira M.A.D., De Jong D., Berretta A.A., dos Santos Galvao E.B., Ribeiro J.C., Cerqueira-Silva T., Amorim T.C., da Conceicao L.F.M.R., Gomes M.M.D., Teixeira M.B., Efficacy of Brazilian Green Propolis (EPP-AF®) as an adjunct treatment for hospitalized COVID-19 patients: A randomized, controlled clinical trial. *Biomed. Pharmacother.* 2021; 111526.
26. Ito J., Chang F.R., Wang H.K., Park Y.K., Ikegaki M., Kilgore N., Lee K.H., Anti-AIDS agents. 48. Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferon-related-triterpenoid isolated from Brazilian propolis, *J. Nat. Prod.*, 2001; 64: 1278-1281.
27. Boyanova I., Derejian S., Koumanova B. et al. Inhibition of *Helicobacter pylori* growth in vitro by Bulgarian propolis – preliminary report. *J. Med. Microbiol.* 2009; 52: 417-419.
28. Banskova A.N., Tezuna Y., Adnyana I.K. Hepatoprotective and *Helicobacter pylori* inhibits of constituents from Brazilian propolis. *Phytomedicines*, 2001; 8:16-23.



29. Shapia U.M., Raihau M.J., Isbam M.A., Alam F. Propolis. The future therapy against *Helicobacter pylori* –mediated gastrointestinal diseases. *J. App. Biomedicine*, 2018; 16: 81-99.
30. Wang K., Ping S., Huang S., Hu L., Xuan H., Zhang C., Hu F., Molecular mechanisms underlying the in vitro antiinflammatory effects of a flavonoid-rich ethanol extract from Chinese propolis (poplar type), *Evid. based Complement. Alternat. Med.* 2013; 2013: 81-99.
31. Graikou K., Popova M., Gortzi O., Bankova V., Chinou I., Characterization and biological evaluation of selected Mediterranean propolis samples. Is it a new type?, *LWT Food Sci. Technol.*, 2016; 65: 261-267.
32. Ibrahim R.B., Amin A., Mustafa I.O., Onanuga I.O., Folarin R.O., Balogun W.G. Hepatoprotective and Pancreatoprotective Properties of the Ethanolic Extract of Nigerian Propolis. *J. Intercult. Ethnopharmacol.* 2015; 4: 102-108.
33. Orsi R.O., Fernandes A., Bankova V., Sforcin J.M. The effects of Brazilian and Bulgarian propolis in vitro against *Salmonella Typhi* and their synergism with antibiotics acting on the ribosome. *Nat. Prod. Res.* 2012; 26: 430-437.
34. Castaldo S., Capasso F. Propolis, an old remedy used in modern medicine. *Fitoterapia*, 2002; 73: S1-S6.
35. Al-Ani I., Zimmermann S., Reichling J., Wink M. Antimicrobial Activities of European Propolis Collected from Various Geographic Origins Alone and in Combination with Antibiotics. *Medicines*, 2018; 5: 2.
36. Fukuda T., Fukui M., Tanaka M., Senmaru T., Iwase H., Yamazaki M., Aoi W., Inui, T., Nakamura N., Marunaka Y. Effect of Brazilian green propolis in patients with type 2 diabetes: A double-blind randomized placebo-controlled study. *Biomed. Rep.* 2015; 3: 355-360.
37. Zhao L., Pu L., Wei J., Li J., Wu J., Xin Z., Gao W., Guo C. Brazilian Green Propolis Improves Antioxidant Function in Patients with Type 2 Diabetes Mellitus. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2016; 13: 498.
38. Barlak Y., Deger O., Colak M., Karatayl S.C., Bozday A.M., Yucesan F., Effect of Turkish propolis extracts on proteome of prostate cancer cell line, *Proteome Sci.*, 2011; 9: 74.
39. Sawicka D., Car H., Borawska M.H., Niklinski J., The anticancer activity of propolis, *Folia Histochem. Cytobiol.*, 2012; 24: 25-37.
40. Ait Mouse H., Tilaoui M., Jaafari A., AitM'barek L., Aboufatima R., Abderrahmane C., Ziad A., Evaluation of the In Vitro and In Vivo anticancer properties of Moroccan propolis extracts, *Braz. J. Pharmacogn.*, 2012; 22: 558-567.
41. Orsolice N., Knezevic A.H., Sver L., Terzic S., Basic I., Immunomodulatory and antimetastatic action of propolis and related polyphenolic compounds, *J. Ethnopharmacol.*, 2004; 94: 307-315.
42. Chen C.-N., Weng M.-S., Wu C.-L., Lin J.-K. Comparison of radical scavenging activity, cytotoxic effects and apoptosis induction in human melanoma cells by taiwanese propolis from different sources. *Evid. Based Complement. Altern. Med.*, 2004; 1: 175-185.
43. Al-Waili N., Al-Ghamdi A., Ansari M.J., Al-Attal Y., Salom K. Synergistic effects of honey and propolis toward drug multiresistant *Staphylococcus Aureus*, *Escherichia coli* and *Candida Albicans* isolates in single and polymicrobial cultures. *Int. J. Med.Sci.* 2012; 9: 793-800.
44. Bankova V. Chemical diversity of propolis and the problem of standardization, *J. Ethnopharmacol.*, 2005; 100; 114-117.
45. Sohaimy S.A., Masry S.H.D., Phenolic Content, antioxidant and antimicrobial activities of Egyptian and Chinese propolis, *J. Agric. Sci.*, 2014; 14: 1116-1124.
46. Sun S., He J., Liu M., Yin G., Zhang X. A Great Concern Regarding the Authenticity Identification and Quality Control of Chinese Propolis and Brazilian Green Propolis. *J. Food Nutr. Res.* 2019; 7: 725-735.
47. Sarikaya A.O., Ulusoy E., Ozturk N., Tuncel M., Kolayli S. Antioxidant activity and phenolic acid constituents of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) honey and propolis, *J. Food Biochem.* 2009; 33: 470-481.
48. Bonvehi J.S., Gutierrez A.L., Antioxidant activity and total phenolics of propolis from the basque country (Northeast ern Spain), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011; 88: 1387-1395.
49. Gregoris E., Stevanato R., Correlations between polyphenolic composition and antioxidant activity of Venetian propolis, *Food Chem. Toxicol.*, 2010; 48: 76-82.
50. KzlpnarTemizer I., Guder A., Omurgencyay C., Botanical origin and antioxidant activities of propolis from the Irano-Turanian region, *Istanbul J. Pharm.*, 2017; 47: 107-111.



51. GOST 28886-2019 Propolis. Tekhnicheskie usloviya. Moskva. Standartinform. 2019. (In Russ.)

52. Regulatory Q/A on herbal medicine products (European medicines agency). 2017. (In Russ.)

53. Woźniak M., Mrówczyńska L. Phenolic Profile and Antioxidant Activity of Propolis Extracts From Poland. *Natural Product Communications*. 2019; 14: 1-7.

54. da Silva M., de Moura N.G. et. al. A review of the potential therapeutic and cosmetic use of propolis in topical formulations. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2020; 10(1): 131-141.

55. MVI 31-07 Metodika vypolneniya izmerenij soderzhaniya antioksidantov v napitkah i pishchevyh produktah, biologicheski aktivnyh

dobavkah, ekstraktah lekarstvennyh rastenij amperometricheskim metodom. (In Russ.)

56. MVI 120-08 Metodika vypolneniya izmerenij summarnogo soderzhaniya zhirorastvorimyh antioksidantov v pishchevyh produktah amperometricheskim metodom. (In Russ.)

57. GOST R 54037-2010 Produkty pishchevye. Opredelenie soderzhaniya vodorastvorimyh antioksidantov amperometricheskim metodom v ovoshchah, fruktah, produktah ih pererabotki, alkogol'nyh i bezalkogol'nyh napitkah. (In Russ.)

58. GOST R 54036-2010 Produkty pishchevye. Opredelenie soderzhaniya vodorastvorimyh antioksidantov v klubnyah kartofelya amperometricheskim metodom. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Яшин Александр Яковлевич – к.х.н., старший научный сотрудник ООО «Институт аналитической токсикологии», Москва

Черноусова Нина Ивановна – к.х.н., ведущий инженер ОАО НПО «Химвтоматика», Москва

В.Ю. Гуськов – д.х.н., зав. кафедрой кафедры аналитической химии химического факультета Уфимского университета науки и технологий, Уфа, Россия

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

Chernousova Nina I. – Dr.Sci. (chemistry), Lead Engineer, OAO NPO «Chimavtomatika», Moscow

V.Yu. Gus'kov – Prof., head of the department of Chemistry, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation, E-mail: guscov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12.07.2023; одобрена после рецензирования 09.08.2023; принята к публикации 16.08.2023.

The article was submitted 12.07.2023; approved after reviewing 09.08.2023; accepted for publication 16.08.2023.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 620.193

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11725

Оценка эффективности экстракта из кокосовой пыли в качестве ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне методом масс-спектрометрии

**Као Ньят Линь¹, Дмитрий Сергеевич Шевцов², Нгуен Ван Чи¹,
Нонг Куок Куанг¹, Ирина Владимировна Миненкова³, Фам Тхи Гам⁴,
Нгуен Ань Тьен⁵, Александр Николаевич Зяблов^{2✉}**

¹Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, alex-n-z@yandex.ru✉

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁴Ханойский университет бизнеса и технологий, Ханой, Вьетнам

⁵Хошиминский государственный педагогический университет, Хошимин, Вьетнам

Аннотация. Методом экстракции в этаноле произведено выделение веществ из отходов производства кокосового волокна (кокосовой пыли) в г. Бенче (Вьетнам), в состав которого входят флавоноиды, таннины, полифенолы, сапонины, алкалоиды, флобатаннины и антрахиноны. Наличие перечисленных соединений подтвердили фитохимическим скринингом. По результатам ИК-Фурье спектроскопии подтверждено наличие атомов кислорода и азота в функциональных группах (O–H, N–H, C–O и т.д.) и ароматических колец, характерных для типичных ингибиторов коррозии. С применением метода масс-спектрометрии показано, что в щелочном растворе без хлоридов на поверхности стали Ст3 формируется пассивная пленка на основе FeOOH. Введение NaCl концентрацией 1.00 моль/дм³ приводит к образованию на всей анализируемой поверхности соединений по типу FeCl, FeCl₂Cl⁻ и FeCl₃Cl⁻, при этом пики, характерные для FeOO⁻ не регистрируются. Наибольшая плотность хлоридсодержащих соединений на поверхности стали совпадает с местами образования коррозионных разрушений. Добавка 2.00 г/дм³ экстракта кокосовой пыли в хлоридный раствор предотвращает формирование соединений Fe и Cl на поверхности стали. Регистрируются только пики, характерные для FeOO⁻ и органических фрагментов экстракта, содержащих атомы кислорода.

Сформулировано предположение о потенциальном ингибирующем действии экстракта из кокосовой пыли по отношению к локальной (питтинговой) коррозии низкоуглеродистой стали (Ст3) в водных щелочных растворах, моделирующих поровую жидкость бетона, в присутствии хлоридов. Введение экстракта в количестве 2.00 г/дм³ предотвращает образование питтингов при концентрации хлоридов 1.00 моль/дм³. Для стали без добавки выявлены локальные коррозионные разрушения (различимые при увеличении). Полученные результаты являются основой для дальнейшего изучения защитных свойств экстракта из кокосовой пыли в качестве «зеленого» ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в бетоне в присутствии хлоридов.

Ключевые слова: кокосовая пыль, ингибитор коррозии, стальная арматура, хлориды, масс-спектрометрия.

Для цитирования: Линь К.Н., Шевцов Д.С., Чи Н.В., Куанг Н.К., Миненкова И.В., Гам Ф.Т., Тьен Н.А., Зяблов А.Н. Оценка эффективности экстракта из кокосовой пыли в качестве ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне методом масс-спектрометрии // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 906-914.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11725>



Original article

Evaluation of the efficiency of coconut dust extract as a corrosion inhibitor for steel reinforcement in concrete by mass spectrometry

Cao Nhat Linh¹, Dmitry S. Shevtsov², Nguyen Van Chi¹, Nong Quoc Quang¹, Irina V. Minenkova³, Pham Thi Gam⁴, Nguyen Anh Tien⁵, Alexander N. Zyablov²

¹Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam

²Voronezh State University, Voronezh, Russia, alex-n-z@yandex.ru

³Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia

⁴Hanoi University of Business and Technology, Hanoi, Vietnam

⁵Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract. Ethanol extraction was employed to isolate a range of compounds from waste products derived from coconut fiber production (coconut dust) in Ben Tre, Vietnam. Phytochemical screening confirmed the presence of flavonoids, tannins, polyphenols, saponins, alkaloids, flobatannins, and anthraquinones among the extracted substances. FT-IR spectroscopy analysis supported the identification of oxygen and nitrogen atoms within functional groups (e.g., O–H, N–H, C–O) and aromatic rings, characteristic of typical corrosion inhibitors. Mass spectrometry investigations indicated that when St3 steel was exposed to an alkaline solution lacking chlorides, a passive film composed of FeOOH formed on the surface. However, upon the addition of NaCl at a concentration of 1.00 mol/dm³, FeCl, FeCl₂Cl⁻, and FeCl₃Cl⁻ compounds were detected across the analyzed surface, while peaks corresponding to FeOO⁻ were absent. Remarkably, areas with the highest concentration of particles corresponded to regions exhibiting visible corrosion damage under magnification. The addition of 2.00 g/dm³ of coconut dust extract to the chloride solution prevents the formation of Fe and Cl compounds on the steel surface. Consequently, only peaks characteristic of FeOO⁻ and organic fragments containing oxygen atoms from the extract were observed.

Based on these results, it can be assumed that coconut dust extract has the potential to inhibit local (pitting) corrosion of low-carbon steel (St3) when exposed to aqueous alkaline solutions simulating concrete pore liquid containing chlorides. The addition of 2.00 g/dm³ of the extract has been shown to prevent pitting formation at a chloride concentration of 1.00 mol/dm³. Conversely, in the absence of the extract, visible local corrosion damage was observed upon magnification. These findings provide a basis for further exploration of the protective properties of coconut dust extract as an environment-friendly corrosion inhibitor for mild steel in concrete environments containing chlorides.

Keywords: coconut dust, corrosion inhibitor, steel reinforcement, chlorides, mass spectrometry.

For citation: Linh C.N., Shevtsov D.S., Chi N.V., Quang N.Q., Minenkova I.V., Gam Ph.Th., Tien N.A., Zyablov A.N. Evaluation of the efficiency of coconut dust extract as a corrosion inhibitor for steel reinforcement in concrete by mass spectrometry. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 906-914. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11725>

Введение

Кокосовая пыль является побочным продуктом при переработке кокосового волокна и обладает способностью удерживать значительное количество влаги [1]. Доля пыли в кокосовой скорлупе составляет около 35% от массы сухого остатка. В настоящее время использование кокосовой пыли в хозяйственных целях ограничено. Экономическая ценность кокосовой пыли является самой низкой,

поэтому большая часть пыли выбрасывается. Несколько исследований [2-4] показали, что экстракты кокосовой пыли содержат значительное количество органических соединений, таких как таннины, полифенолы, флавоноиды, сапонины, алкалоиды, и могут потенциально использоваться в качестве ингибиторов коррозии металлов. «Зеленые» ингибиторы коррозии, то есть вещества, получаемые из продуктов и/или отходов раститель-

ного происхождения, широко исследуются, в том числе для защиты стальной арматуры в бетонных конструкциях. Известны работы по оценке эффективности экстрактов из листьев платана остролистного [5], имбиря [6], эвкалипта [7]. Также опубликованы обзорные статьи [8-10], которые подтверждают высокую эффективность «зеленых» ингибиторов коррозии стальной арматуры в бетоне.

Применение физических методов исследования, позволяющих анализировать наличие частиц и их распределение по поверхности (например, масс-спектрокопия), позволяет уточнить данные об образующихся продуктах реакции и оценить влияние потенциальных ингибиторов коррозии [11].

Целью работы было получение и анализ экстракта из кокосовой пыли, а также оценка его эффективности в качестве ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне методом масс-спектрометрии. Данная работа является продолжением теоретического исследования [12], в котором методами квантовохимического моделирования была подтверждена потенциальная возможность применения экстракта в качестве ингибитора коррозии.

Экспериментальная часть

Экстракция из кокосовой пыли. Кокосовая пыль, использованная в данном исследовании, получена на предприятиях по производству кокосового волокна в городе Бенче, Вьетнам. Экстракцию органических соединений из кокосовой пыли проводили следующим образом: 100 г пыли помещали в этанол и выдерживали в течение 48 часов при постоянном перемешивании, после чего раствор фильтровали. Фильтрат, содержащий экстракт целевых веществ, концентрировали с помощью ротационного испарителя и доводили до полного высыхания на водяной бане. В результате получали сухой остаток, который хранился при температуре +5°C [4, 13].

ИК-спектроскопия. Для получения ИК-спектра сухого остатка экстракта кокосовой пыли использовали ИК-Фурье спектрометр TENSOR 27 (Bruker) в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Интерпретацию полученных результатов проводили с использованием ранее опубликованных источников [14].

Приготовление рабочих растворов. Для приготовления рабочих растворов бетонных образцов применяли цемент, песок и воду в соотношении 1:3:0.5 (по массе). Бетонные образцы выдерживали на воздухе в течение 7 дней для полного затвердевания. Затем образцы измельчали в фарфоровой ступке до получения порошка с диаметром частиц 0.2 мм. Контроль размера частиц осуществлялся с использованием сита с подходящими ячейками. Далее порошок бетона сушили до достижения постоянной массы при температуре 105°C. Для получения растворов, имитирующих поровую жидкость бетона, проводили экстракцию из порошка бетона дистиллированной водой в течение 5 часов при постоянном перемешивании и температуре 25°C. Соотношение вода/бетон составило 5:1 по массе. Контроль pH водной экстракции из бетона (pH = 12÷13) осуществляли с помощью портативного pH-метра HI 8314 (Hanna Instruments, Италия) [15].

В качестве объекта исследования использовали пластину на основе низкоуглеродистой стали Ст3. Пластины площадью 1 см² погружали в водную вытяжку из бетона без добавок (образцы «0»), с добавкой 1.00 М NaCl (образцы «1»), а также с добавкой 1.00 моль/дм³ NaCl и экстракта кокосовой пыли с содержанием 2.0 г/дм³ (образцы «2»). Выдерживали в течение трех суток в открытой ячейке, после чего извлекали и сушили в атмосфере азота. Толщина водной вытяжки над рабочей поверхностью составляла 20 мм.

Масс-спектрометрия. Масс-спектрометрические исследования проводили с источником на основе активированной

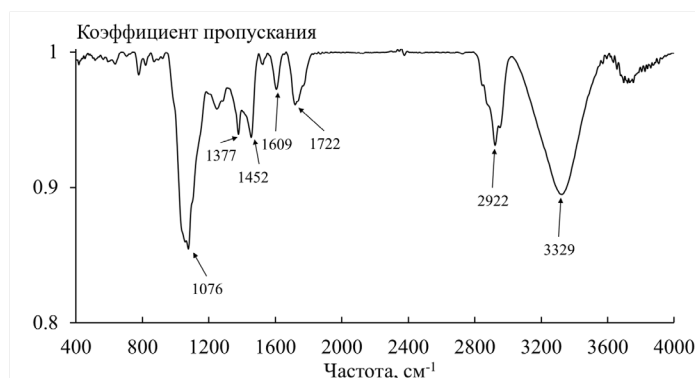


Рис.1. ИК-спектр сухого остатка экстракта из кокосовой пыли
Fig. 1. FTIR spectrum of ethanol extract of coconut dust

поверхностью и матрицей лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оборудованным азотным лазером с длиной волны излучения 337.1 нм. Исследуемый образец стальной пластины закрепляли на специальной плашке и вакуумировали до 10^{-9} атм. Эксперименты проводили в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов в следующих условиях (положительные/отрицательные): напряжение на выталкивающем электроде – 25/20 кВ; доускоряющее напряжение – 21.5/17.5 кВ; напряжение на фокусирующей системе – 10/7.50 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале – 26.40/21 кВ; отражающее напряжение на ионном зеркале – 14.20/11 кВ. Для получения наиболее информативных масс-спектров использовали режим работы лазера: 50 выстрелов с частотой 20 Гц; энергия лазерного импульса составляла 60-80 мкДж. Диапазон получения масс-спектров 20-1000 Да.

Обсуждение результатов

В ходе исследования выполнили фитохимический скрининг экстракта кокосовой пыли. Предварительный качественный анализ позволил обнаружить присутствие следующих соединений: флавоноиды, танины, полифенолы, сапонины, алкалоиды, флобатаннины и антрахиноны [4, 13].

Инфракрасный спектр экстракта кокосовой пыли представлен на рис. 1. Пик

3329 см^{-1} соответствует колебаниям связи О–Н. Появление пика 2922 см^{-1} связано с валентными колебаниями связи С–Н. Экстракт кокосовой пыли также характеризуется полосой 1609 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям групп N–H. Пик 1452 см^{-1} указывает на скелетные колебания связи С–С в бензольном кольце. Пик 1076 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи С–О. Таким образом, экстракты кокосовой пыли содержат атомы кислорода и азота в функциональных группах (О–Н, N–H, С–О и т.д.) и ароматические кольца, что является характерным для типичных ингибиторов коррозии [16].

После извлечения из растворов, цвет поверхности образцов «0» и «1» остался неизменным по сравнению с оригиналом. У поверхности образцов «2» наблюдается светло-желтый оттенок, свидетельствующий о наличии адсорбции ингибитора. На поверхностях данных образцов не обнаружено видимых признаков коррозии.

Для визуализации присутствия хлора на поверхности стали проводили масс-спектрометрический анализ при регистрации отрицательных ионов. Построение диаграммы распределения ионов на исследуемой поверхности осуществлялось с использованием режима регистрации отрицательных ионов. Размер диаграммы составлял 20×20 точек с шагом 500 мкм (1 см^2).

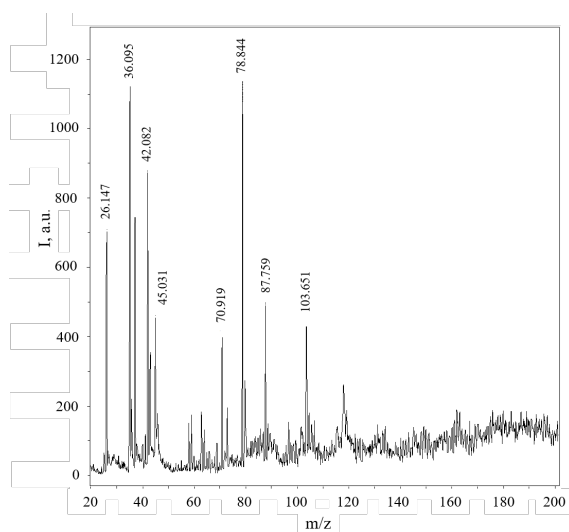


Рис. 2. Масс-спектр отрицательных ионов на поверхности образцов «0»

Fig. 2. Mass spectrum of negative ions on the surface of samples "0"

На масс-спектре образца «0» в режиме регистрации отрицательных ионов не обнаружено ионов хлора (рис. 2). При этом имеет место пик с массой 88 Да, который связан соединениями FeOO^- . Остальные обнаруженные пики можно отнести к технологическим примесям органической природы. Таким образом, отсутствие хлорид-ионов в щелочной среде ($\text{pH}=12\div 13$), приводит к пассивации стали с образованием на ее поверхности защитного слоя оксида железа, что согласуется с ранее опубликованными результатами [17, 18] и диаграммой Пурбе для системы $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ [19].

На рис. 3 представлен масс-спектр образцов «1» в режиме регистрации отрицательных ионов. Пик со значением m/z 35(37) Да соответствует иону хлора. Также на поверхности образцов «1» установлены частицы, характерные для продуктов коррозии стали: 93 Да – FeCl , 162 Да – FeCl_2Cl^- , 198 Да – FeCl_3Cl^- . Показано, что в присутствии хлорид-ионов на поверхности стали Ст3 образуются соединения хлора с железом. Образование данных соединений сопровождается нарушением пассивного состояния и образованием продуктов коррозии, что согласуется с результатами визуального

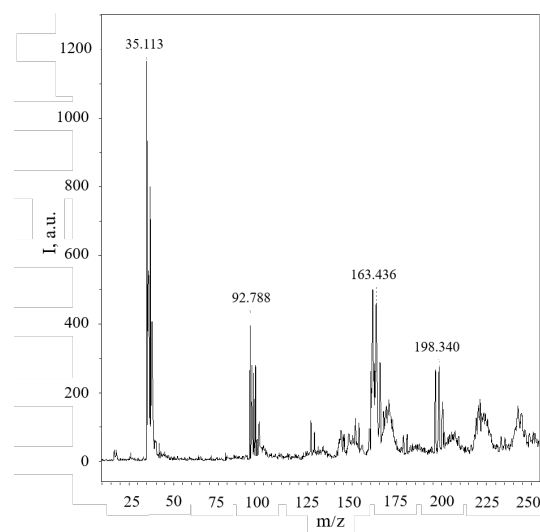


Рис. 3. Масс-спектр отрицательных ионов на поверхности образцов «1»

Fig. 3. Mass spectrum of negative ions on the surface of samples "1"

осмотра образцов «1». Для оценки распределения частиц Cl^- и FeCl_2Cl^- на изучаемых поверхностях построены двумерные диаграммы (рис. 4-5). Показано, что хлорид-ионы равномерно распределены по всей поверхности образцов «1». Соединения FeCl_2Cl^- располагаются локально.

Таким образом, проведение масс-спектрометрического анализа с лазерной десорбцией/ионизацией позволяет проводить оценку присутствия хлорид-ионов в свободной форме и в форме соединений с железом на поверхности низкоуглеродистой стали, а также получать данные о распределении частиц по поверхности. При сопоставлении с результатами анализа контрольных образцов существует возможность идентифицировать области с образованием питтингов, которые не различимы при визуальном осмотре без увеличения.

По сравнению с образцами «1» на поверхности образцов «2» (рис. 6) пики, характерные для соединений FeCl_2Cl^- , FeCl_3Cl^- не наблюдаются. При введении ингибиторов коррозии на поверхности стали Ст3 сохраняется оксидный слой FeOOH (88 Да). На поверхности металла происходит конкурентная адсорбция

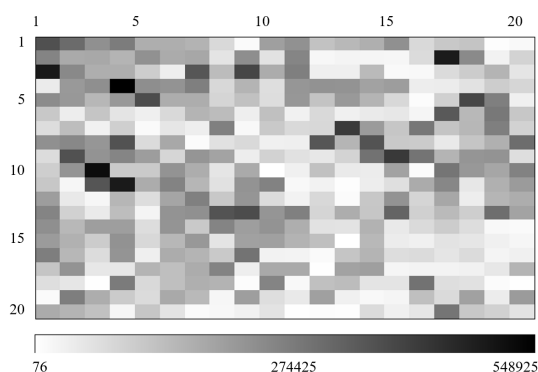


Рис. 4. Двумерная диаграмма распределения Cl^- (35 Да) по поверхности образцов «1», шаг построения 500 мкм
 Fig. 4. 2D distribution diagram of Cl^- (35 Da) on the surface of samples «1», the scanning step – 500 μm

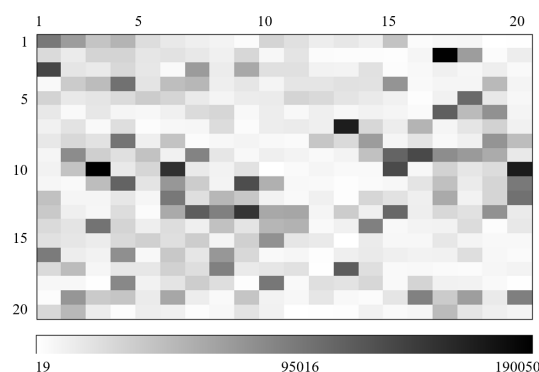


Рис. 5. Двумерная диаграмма распределения FeCl_2Cl^- (162 Да) по поверхности образцов «1», шаг построения 500 мкм
 Fig. 5. 2D distribution diagram of FeCl_2Cl^- (162 Da) on the surface of samples «1», the scanning step – 500 μm

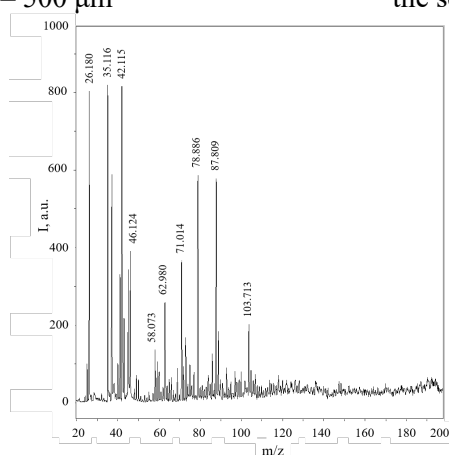


Рис. 6. Масс-спектр отрицательных ионов на поверхности образцов «2»
 Fig. 6. Mass spectrum of negative ions on the surface of samples «2»

между ингибитором и ионами хлорида. При обработке металла экстрактом кокосовой пыли на изучаемой поверхности значительно уменьшается слой коррозионных продуктов. Проявившиеся в масс-спектре образцов «2» пики органической природы технологических примесей (26, 42, 71, 79 и 103 Да) указывают на эффективное действие ингибитора, которое приводит к снижению содержания хлорид-ионов и других продуктов коррозии. Аналогичные пики были отмечены и для контрольных образцов «0».

На поверхности образцов «2», по сравнению с образцами «0», обнаружены дополнительные пики массы 46, 58 и 63 Да.

Эти пики, вероятно, связаны с органическими фрагментами ингибитора, содержащими атомы кислорода.

На исследованной поверхности образцов «2» (рис. 7) выделены участки с наибольшим концентрированием частицы со значением m/z 35 Да – левая верхняя часть диаграммы. По данным Рис. 8 на этих же участках имеет место концентрирование FeOO^- . Таким образом, присутствие ионов хлора не приводит к нарушению пассивного состояния на стали Ст3, что согласуется с результатами визуального осмотра поверхности образцов. Таким образом, применяемый экстракт из кокосовой пыли при содержании 2.0 г/дм³ обеспечивает защиту от коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 в

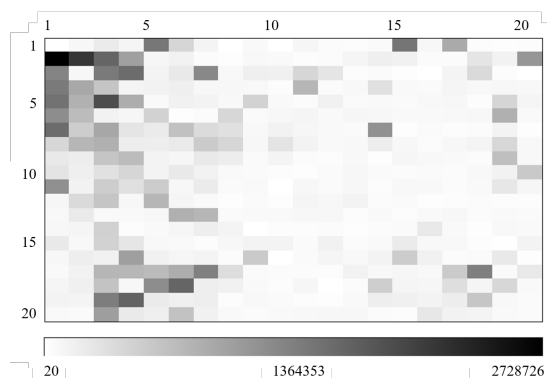


Рис. 7. Двумерная диаграмма распределения Cl^- (35 Да) по поверхности образцов «2», шаг построения 500 мкм
Fig. 7. 2D distribution diagram of Cl^- (35 Da) on the surface of samples “2”, the scanning step – 500 μm

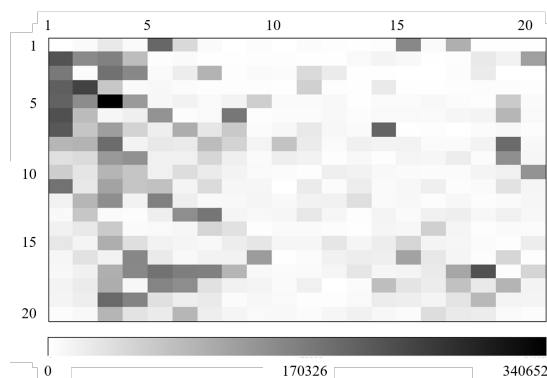


Рис. 8. Двумерная диаграмма распределения FeOO^- (88 Да) по поверхности образцов «2», шаг построения 500 мкм
Fig. 8. 2D distribution diagram of FeOO^- (88 Da) on the surface of samples “2”, the scanning step – 500 μm

водной вытяжке из бетона в присутствии хлоридов концентрацией 1.00 моль/дм³.

Заключение

Анализ ИК-спектра экстракта кокосовой пыли подтвердил присутствие функциональных групп, содержащих атомы кислорода и азота, а также ароматических колец, что является характерным для типичных ингибиторов коррозии.

Результаты анализа масс-спектрометрии позволяют разделить пассивное состояние и локальную активацию. Пассивное состояние (водная вытяжка из бетона без хлоридов) характеризуется образованием частиц FeOO^- . На поверхности стали Ст3 в водной вытяжке из бетона с добавкой 1.00 М NaCl установлено образование продуктов коррозии, в том числе с образованием соединений Fe и Cl. При введении в хлоридсодержащий раствор экстракта из кокосовой пыли concentra-

цией 2.0 г/дм³ реализуется пассивное состояние: соединения Fe и Cl не обнаруживаются на поверхности металла. При этом свободные хлориды присутствуют на поверхности, но не вызывают локальную активацию. Таким образом, экстракт кокосовой пыли может рассматриваться как потенциальный ингибитор коррозии стальной арматуры в бетоне в присутствии хлоридов.

В рамках развития работы, предполагается дальнейшее исследование ингибирующего действия по отношению к коррозии низкоуглеродистой стали на образцах бетонов при действии хлоридов.

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. Tram T.T.N., Yen T.P., Anh T.T. et.al. Somatic embryogenesis of *Polyscias fruticosa* L. Harms via culturing ex vitro leaf explant. *Vietnam Journal of Biotechnology*. 2020; 18(3): 497-506.
2. Singh P., Dubey P., Younis, K. et. al. A review on the valorization of coconut shell waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*.

2022; 1-11. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03001-2>

3. Haryanti P., Poetri R.K. Phytochemical Characteristic and Antimicrobial Activity of Coconut Coir Extract on Various Solvents. *3rd International Conference on Sustainable Agriculture for Rural Development (ICSARD 2022)*. 2023; 169-182. <https://doi.org/10.2991/978-94-6463-128-919>



4. Umoren S.A., Eduok U.M., Israel A.U. et. al. Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions. *Green chemistry letters and Reviews*. 2012; 5(3): 303-313. <https://doi.org/10.1080/17518253.2011.625980>
5. Liu Q., Song Z., Han H. et. al. A novel green reinforcement corrosion inhibitor extracted from waste Platanus acerifolia leaves. *Construction and Building Materials*. 2020; 260: 119695. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119695>
6. Liu Y., Song Z., Wang W. et. al. Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of cleaner production*. 2019; 214: 298-307. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.299>
7. Al-Akhras N., Mashaqbeh Y. Potential use of eucalyptus leaves as green corrosion inhibitor of steel reinforcement. *Journal of Building Engineering*. 2021; 35: 101848. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101848>
8. Asmara Y.P., Kurniawan T., Sutjipto A.G.E. et.al. Application of plants extracts as green corrosion inhibitors for steel in concrete-A review. *Indonesian Journal of Science and Technology*. 2018; 3(2): 158-170. <https://doi.org/10.17509/ijost.v3i2.12760>
9. Asaad M.A., Hussein M.N., Alkadhimi A.M. et. al. Commercial and green corrosion inhibitors for reinforced concrete structures: A Review. *International Journal of Current Science Research and Review*. 2021; 4(2): 89-99. <https://doi.org/10.47191/ijcsrr/V4-i2-04>
10. Abdulrahman A.S., Mohammad I., Mohammad S.H. Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review. *Scientific Research and Essays*. 2011; 6(20): 4152-4162. <https://doi.org/10.5897/SRE11.1051>
11. Abd El-Raouf M., Khamis E.A., Abou Kana M.T.H. et. al. Electrochemical and quantum chemical evaluation of new bis(coumarins) derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of Molecular Liquids*. 2018; 255: 341-353. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.148>
12. Cao Nhat Linh, Shevtsov D.S., Nguyen Van Chi et. al. Evaluation of the applicability of an extract from the waste during coconut fiber processing as a corrosion inhibitor of steel reinforcement in concrete. *Butlerov Communications*. 2022; 72(11): 30-35. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-72-11-30> (Russian)
13. Ramesh T., Chauhan D.S., Quraishi M.A. Coconut Coir Dust Extract (CCDE) as green corrosion inhibitor for rebar' steel in concrete environment. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2021; 10(2): 618-633. <http://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-9>
14. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. Moscow. High school. 1971. 264 p. (in Russ.)
15. Cao Nhat Linh, Nguyen Van Chi, Nong Quoc Quang et. al. Detection of chlorine ions on the surface of reinforcement steels after contact with the model environment by mass spectrometry. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022; 65(6): 6-11. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6520> (in Russ.)
16. Gerengi H., Sahin H.I. Schinopsis lorenzii extract as a green corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012; 51(2): 780-787. <http://dx.doi.org/10.1021/ie201776q>
17. Li X., Liu J., Wang J. et. al. Microstructure of passive film on steel in synthetic concrete pore solution in presence chloride and nitrite. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2019; 14: 8624-8638. <https://doi.org/10.20964/2019.09.43>
18. Hou D., Zhang K., Hong F. et. al. The corrosion deterioration of reinforced passivation film: The impact of defects. *Applied Surface Science*. 2022; 582: 152408. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152408>



19. Misawa T. The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25C. *Corrosion Science*. 1973; 13(9): 659-676.

[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(73\)80037-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(73)80037-X)

10.1016/S0010-

Информация об авторах / Information about the authors

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

Д.С. Шевцов – М.н.с. Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет, Воронеж

Нгуен Ван Чи – к.т.н., исследователь, Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

Нонг Куок Куанг – к.т.н., исследователь, Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

И.В. Миненкова – к.х.н., младший научный сотрудник лаборатории физикохимических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

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

Нгуен Ань Тьен – к.х.н., заведующий кафедрой неорганической химии, Хошиминский государственный педагогический университет, Хошимин, Вьетнам

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

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

D.S. Shevtsov – J.R. at the Laboratory of Organic Additives for Chemical and Electrochemical Deposition of Metals and Alloys Used in the Electronics Industry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: shevtsov@chem.vsu.ru

Nguyen Van Chi – Ph.D., Researcher, Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam, e-mail: nguyenvanchirvtc@gmail.com

Nong Quoc Quang – Ph.D., Researcher, Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam, e-mail: nquocquang5@gmail.com

I.V. Minenkova – Ph.D., Junior Researcher of Laboratory of Physicochemical Principles of Chromatography and Chromatography-Mass Spectrometry, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, e-mail: irina.vl.minenkova@mail.ru

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

Nguyen Anh Tien – Ph.D. in Chemistry, Chief of Inorganic Chemistry Department, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam, e-mail: tienna@hcmue.edu.vn

A.N. Zyablov – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 28.06.2023; одобрена после рецензирования 07.11.2023; принята к публикации 15.11.2023.

The article was submitted 28.06.2023; approved after reviewing 07.11.2023; accepted for publication 15.11.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11726

Хроматографическое разделение продуктов рециклизации итаконового ангидрида 5-амино-1-фенилпиразолами

**Яна Юрьевна Шмойлова¹✉, Юрий Александрович Ковыгин¹,
Хидмет Сафарович Шихалиев¹, Андрей Сергеевич Дмитренко²**

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, shmoilovay@gmail.com✉

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва, Россия

Аннотация. Важную роль в создании всего многообразия современных физиологически активных соединений играет синтез сложно построенных полизамещённых молекул – аналогов природных веществ. Эффективные методы дизайна предполагают существенное увеличение молекулярной сложности при минимальном числе стадий. Однако зачастую такой подход включает сложные процессы с участием полифункциональных реагентов, которые, в конечном счете, могут привести к трудноразделимым смесям целевого соединения и ряда побочных продуктов, как нежелательных, так и перспективных. Данная проблема остаётся весьма существенной и при конструировании различных полизагетеросистем, в том числе с пиразолопиридиновым скелетом, являющимся одним из распространенных фрагментов в структурах природных и синтетических биологически активных соединений. Поэтому актуальной задачей является разработка эффективных методов разделения подобных смесей и очистки целевых соединений. В настоящее время для её решения применяется колоночная хроматография – один из важнейших методов разделения жидких или твердых смесей органических веществ в препаративном масштабе. В данной работе исследованы реакции итаконового ангидрида с замещёнными 5-амино-1-фенилпиразолами, предложен хроматографический способ разделения альтернативных продуктов взаимодействия и их идентификация.

Ключевые слова: препаративная колоночная хроматография, итаконовый ангидрид, 5-аминопиразол, тетрагидропиразолопиридин.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003

Для цитирования: Шмойлова Я.Ю., Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С., Дмитренко А.С. Хроматографическое разделение продуктов рециклизации итаконового ангидрида 5-амино-1-фенилпиразолами // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 915-923.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11726>

Original article

Chromatographic separation of itaconic anhydride recycling products with 5-amino-1-phenylpyrazoles

Yana Yu. Shmoilova¹✉, Yuri A. Kovygin¹, Khidmet S. Shikhaliev¹, Andrey S. Dmitrenok²

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

²Institute of Organic Chemistry. N. D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences (IOC RAS), Moscow, Russia

Abstract. An important role in the creation of the entire variety of modern physiologically active compounds is played by the synthesis of complexly constructed poly-substituted molecules – analogues of natural substances. Effective design methods involve a significant increase in molecular complexity with a minimum



number of stages. However, such an approach often involves complex processes involving multifunctional reagents, which, ultimately, can lead to difficult-to-separate mixtures of the target compound and a number of by-products, both undesirable and promising. This problem remains very significant in the design of various polyazaheterosystems, including those with a pyrazolopyridine skeleton, which is one of the most common fragments in the structures of natural and synthetic biologically active compounds. Therefore, an urgent task is to develop effective methods for the separation of such mixtures and purification of target compounds. Currently, column chromatography is used to solve it, which is one of the most important methods for separating liquid or solid mixtures of organic substances on a preparative scale. In this paper, the reactions of itaconic anhydride with substituted 5-amino-1-phenylpyrazoles are investigated, a chromatographic method for separating alternative interaction products and their identification is proposed.

Keywords: preparative column chromatography, itaconic anhydride, 5-aminopyrazole, tetrahydropyrazolopyridine.

Acknowledgments: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2022-2024, project no. FZGU-2022-0003

For citation: Shmoylova Ya.Yu., Kovygin Yu.A., Shikhaliev Kh.S., Dmitrenok A.S. Chromatographic separation of itaconic anhydride recycling products with 5-amino-1-phenylpyrazoles. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 915-923. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11726>

Введение

Важную роль в создании всего многообразия современных физиологически активных соединений играет синтез сложно построенных полизамещённых молекул – аналогов природных веществ. Эффективные методы дизайна предполагают существенное увеличение молекулярной сложности при минимальном числе стадий. Однако зачастую такой подход включает сложные процессы с участием полифункциональных реагентов, которые, в конечном счете, могут привести к трудноразделимым смесям целевого соединения и ряда побочных продуктов, как нежелательных, так и перспективных. Данная проблема остаётся весьма существенной и при конструировании различных полиазагетеросистем, в том числе с пиразолопиридиновым скелетом, являющимся одним из распространённых фрагментов в структурах природных и синтетических биологически активных соединений [1-3]. Поэтому, актуальной задачей является разработка эффективных методов разделения подобных смесей и очистки целевых соединений. В настоящее время для её решения применяется колоночная хроматография – один из важнейших методов разделения жидких или твердых смесей органических веществ в препаративном масштабе.

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность одностадийного разделения многокомпонентных смесей. Также, неоспоримым преимуществом этого метода, является возможность идентификации компонентов анализируемой смеси и их количественная оценка любыми химическими, физическими и физико-химическими методами.

В данной работе нами исследованы реакции итаконового ангидрида с замещёнными 5-амино-1-фенилпиразолами, предложен хроматографический способ разделения альтернативных продуктов взаимодействия и их идентификация.

Теоретическая часть

Известно, что бициклические производные на основе аминопиразолов проявляют различные виды биологической активности, обладая при этом низкой токсичностью [1-6]. Так, среди производных пиразоло[3,4-*b*]пиридина обнаружены антагонисты аденозиновых рецепторов A1 и ингибиторы киназы гликогенсинтазы-3 (GSK-3), что объясняет их противовоспалительную, противовирусную и противораковую активность. Кроме того, производные пиразоло[3,4-*b*]пиридина находят применение в терапии ВИЧ,



болезни Альцгеймера, наркомании, бесплодия [7-9].

Наиболее распространенный метод синтеза пиразоло[3,4-*b*]пиридинов является гетероциклизация аминопиразолов с дикарбонильными соединениями, например, β -дикетонами или производными ацетоуксусного эфира [10]. Имеются данные о конденсации аминопиразолов с арилиденпировиноградными кислотами, бензилиденновыми производными малондинитрилла [11] или метоксиметиленовыми [12] и бензилиденновыми производными кислоты Мелдрума [13].

Стоит отметить, что в условиях проведения большинства этих реакций может образовываться ряд побочных продуктов, как нежелательных, так и перспективных, что очевидно затрудняет процесс выделения целевых компонентов. Кроме того, одной из ключевых проблем конструирования указанной бициклической системы остается выбор доступного субстрата, обладающего большими препаративными возможностями. Поэтому актуальными являются задачи связанные с поиском новых синтетических подходов к построению пиразоло[3,4-*b*]пиридиновой системы и разработкой эффективных методов разделения, образующихся в ходе реакций смесей.

Ранее нами было показано, что 5-аминопиразол хемоселективно взаимодействует с *N*-арилитаконимидами, приводя к образованию *N*-ариланилидов пиридопиразолилуксусных кислот [14]. Введение в эту реакцию итаконового ангидрида, также являющегося производным итаконовой кислоты, весьма интересно с практической точки зрения. Это обусловлено, в частности, тем, что гетарилуксусные кислоты представляют собой перспективные билдинг-блоки для комбинаторной химии, поскольку карбоксильная группа обладает широкими возможностями для функционализации. Следует также отметить, что некоторые полиазагетероциклы, содержащие в качестве

функциональных групп, в том числе, карбоксильную группу, применяются в качестве добавок в процессах электрохимического меднения [15, 16].

Известно, что итаконовый ангидрид вступает во взаимодействие с сероуглеродом и первичными аминами [17] с получением (4-оксо-1,3-тиазинан-5-ил)уксусных кислот [18]. Реакция нитрокетонаминов с итаконовым ангидридом, приводит к образованию пиридо[1,2-*a*]-конденсированных уксусных кислот [19]. Синтез ряда 2-оксо-(1,2,3,4-тетрагидропиридин-3-ил)уксусных кислот осуществлен взаимодействием итаконового ангидрида с ациклическими и циклическими α -оксо- и α -нитро-*N,S*- и *-N,N*-кетенами [20]. Маршрут этих взаимодействий включает присоединение бинуклеофила по реакции Михаэля к экзоциклической двойной связи ангидрида с последующим внутримолекулярным ацилированием, приводящим к соответствующим гетарилуксусным кислотам.

В рамках продолжения исследований рециклизаций производных итаконовой кислоты при их взаимодействии с различными бинуклеофилами, целью настоящей работы является разработка методики синтеза 2-(3-*R*-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)уксусных кислот на основе рециклизации итаконового ангидрида аминопиразолом, их очистки, а также идентификация возможных побочных соединений.

Экспериментальная часть

Смесь 0.02 моля соответствующего 5-аминопиразола **1a-e** и 0.02 моля итаконового ангидрида **2** и 5 см³ уксусной кислоты кипятили в течение 2-4 часов. Выпавший осадок фильтровали и сушили. Полученную смесь соединений **3a-e** и **4a-e** разделяли и очищали с помощью препаративной колоночной хроматографии. Для этого смесь растворяли в 10 см³ смеси хлороформ – метанол (30:1) и наносили на флэш-колонку диаметром 40

мм, с высотой слоя сорбента 50 мм. В качестве неподвижной фазы (НФ) использовался силикагель фракции 60-200 мкм, в качестве подвижной фазы (ПФ) сначала применялась смесь хлороформ – метанол (30:1, скорость элюирования 1.6 см³/мин), затем после элюирования примесей из колонки выходил имид **4** (скорость элюирования 1.2 см³/мин), целевое вещество **3** смывалось метанолом. Растворитель упаривали при пониженном давлении, получая чистые вещества. В качестве основных продуктов были выделены замещенные кислоты **3а-е**, альтернативными соединениями являлись соответствующие 3-метил-1-(3-*R*-1-фенил-1*H*-пиразол-5-ил)-1*H*-пиррол-2,5-дионы **4а-е**. Выходы компонентов составляли 40% и 20% соответственно.

Для проведения анализа методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовалась ПФ состава хлороформ – метанол (30:1) или метанол. Компоненты ПФ смешивались непосредственно перед анализом, время насыщения камеры составляло 10 минут. Пробоподготовка заключалась в растворении 400 мкг анализируемого образца в 0.5 см³ метанола. Хроматографирование проводилось на пластинках для ТСХ TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck, США). Объем пробы – 1.0 мкл. Время анализа 10 минут. Для проявления хроматографических зон пластину помещали в УФ камеру. Все используемые растворители имели степень чистоты «хч».

¹H ЯМР спектры были зарегистрированы на спектрометре Bruker AV 400 (Германия) (400 МГц) при нормальных условиях в растворах DMSO-D₆. ВЭЖХ МС анализ проводился на приборе Agilent Technologies 1260 infinity (США) с масс-детектором Agilent 6230 TOF LC/MS (времяпролетный детектор масс высокого разрешения, производства США), метод ионизации – двойное электрораспыление (dual-ESI). Запись и регистрация сигналов проводилась в положительной полярности; небулайзер (N₂) 20 psig, газ-осушитель (N₂) 6 мл/мин,

325°C; диапазон обнаружения масс составляет 50-2000 Дальтон. Напряжение на капилляре 4.0 кВ, фрагментаторе +191 В, скиммере +66 В, OctRF 750 В. Условия хроматографирования: колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6x50 мм; 2.7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил/вода (0.1% муравьиной кислоты); скорость потока 0.4 см³/мин. Программное обеспечение для обработки результатов исследований – MassHunter Workstation/Data Acquisition V.06.00. Температуры плавления определены на аппарате Stuart SMP30 (Великобритания).

*(3-фенил-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)-уксусная кислота (3а)*. Выход 60%, т.пл. 160-162 °С. ¹H ЯМР спектр, δ, м.д.: 12.35 (1*H*, уш. с, COOH); 10.71 (1*H*, с, NH); 7.03-7.94 (м, 10*H*, Ar); 3.10 (дд, 1*H*, CH₂CO, *J* 6.9, 14.6 Hz); 2.98-3.03 (м. 1*H*, CH₂CONH); 2.83 - 2.90 (м. 1*H*, CH) 2.75 (дд, 1*H*, CH₂CO, *J* 5.8, 16.8 Hz); 2.51 - 2.54 (м. 1*H*, CH₂CONH); ¹³C ЯМР спектр, δ, м.д. : 173.1; 171.6; 146.9; 139.3; 137.9; 133.0; 129.3; 128.7; 127.9; 127.3; 126.4; 123.1; 99.5; 37.4; 34.1; 23.4. Найдено *m/z* 347.3710 [M+H]⁺. C₂₀H₁₇N₃O₃. Вычислено *m/z* 347.3710 [M+H]⁺.

*1-(1,3-дифенил-1*H*-пиразол-5-ил)-3-метил-1*H*-пиррол-2,5-дион (4а)*. Выход 20%, т.пл. 175-177 °С. ¹H ЯМР спектр, δ, м.д.: 7.38-7.89 (м, 10*H*, Ar); 7.10 (1*H*, с, CH); 6.87 (1*H*, с, C(4)H); 2.05 (3*H*, с, CH₃); ¹³C ЯМР спектр, δ, м.д. : 169.6; 168.5; 150.77; 147.10; 137.9; 132.2; 130.6; 129.6; 128.9; 128.6; 128.4; 128.3; 125.22; 123.3; 104.5; 10.9. Найдено *m/z* 329.2604 [M+H]⁺. C₂₀H₁₅N₃O₂. Вычислено *m/z* 329.2601 [M+H]⁺.

*3-метил-1-(3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-yl)-1*H*-пиррол-2,5-дион (4b)*. Выход 18%, т.пл. 160-162 °С. ¹H ЯМР спектр, δ, м.д.: 7.26-7.46 (м, 5*H*, Ar); 6.84 (1*H*, с, CH); 6.40 (1*H*, с, C₄H); 2.28 (3*H*, с, CH₃); 2.02 (3*H*, с, CH₃); ¹³C ЯМР спектр, δ, м.д.: 169.8; 168.7; 148.7; 147.00; 138.0; 129.5; 128.5; 127.9; 123.0; 106.8; 13.8; 11.0. Найдено *m/z* 267.2904 [M+H]⁺.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$. Вычислено m/z 267.2903 $[M+H]^+$.

1-(3-(4-фторфенил)-1-фенил-1H-пиразол-5-ил)-3-метил-1H-пиррол-2,5-дион (4c). Выход 20%, т.пл. 180-182 °С. 1H ЯМР спектр, δ , м.д.: 7.10-7.96 (м, 9H, Ar); 6.72 (1H, с. CH); 6.46 (1H, с, C_4H); 2.12 (3H, с, CH_3); ^{13}C ЯМР спектр, δ , м.д.: 169.8; 168.7; 148.7; 147.00; 138.0; 129.5; 128.5; 127.9; 123.0; 106.8; 13.8; 11.0. Найдено m/z 347.3404 $[M+H]^+$. $C_{20}H_{14}FN_3O_2$. Вычислено m/z 267.2903 $[M+H]^+$.

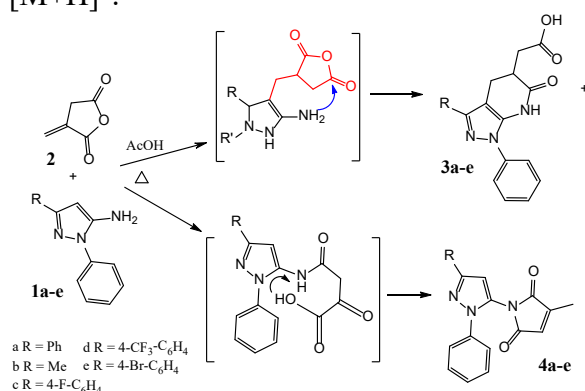


Схема 1. Целевая реакция процесса.
Scheme 1. Target reaction of the process.

3-метилен-1-(1-фенил-3-(4-(трифторметил)фенил)-1H-пиразол-5-ил)пирролидин-2,5-дион (4d). Выход 15%, т.пл. 170-172 °С. 1H ЯМР спектр, δ , м.д.: 7.26-8.16 (м, 9H, Ar); 6.77 (1H, с. CH); 6.51 (1H, с, C_4H); 2.11 (3H, с, CH_3); . Найдено m/z 397.35 $[M+H]^+$. $C_{20}H_{14}FN_3O_2$. Вычислено m/z 267.2903 $[M+H]^+$.

Обсуждение результатов

Ранее установлено, что взаимодействие итаконимидов с 5-аминопиразолами протекает при кипячении реагентов в уксусной кислоте [14] и приводит к тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]пиридинам. В аналогичных условиях нами была проведена реакция 5-амино-1-фенил-3R-пиразола с итаконовым ангидридом. Маршрут взаимодействия компонентов, очевидно включает первоначальное присоединение по реакции Михаэля C-нуклео-

фильного центра пиразола по активированной кратной связи итаконового ангидрида с последующим внутримолекулярным N-ацилированием с рециклизацией в тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин **3a-e**. Альтернативным процессом, вероятно, является ацилирование исходного аминопиразола **1a-e** по NH_2 -реакционному центру с образованием пирролдионов **4a-e**. Структуры полученных соединений были охарактеризованы с использованием данных ЯМР- 1H ЯМР- ^{13}C и двумерной ЯМР-спектроскопии, а также методом PCA (рис. 1-2.)

Структура соединений **3a-e** убедительно подтверждается данными двумерной спектроскопии НМВС. Атом углерода карбоксильной группы имеет четкие кросс-пики с двумя протонами, очевидно, принадлежащими к одной экзоциклической метиленовой группе. В то же время карбонильный углерод лактамной группы имеет перекрестные пики и с экзо- и с эндо-метиленовыми протонами, что однозначно указывает на наличие в продукте реакции фрагмента тетрагидропиридин-2-он-уксусной кислоты.

ВЭЖХ МС анализ образовавшегося осадка (рис. 3) показал, что, кроме основных соединений **3a** и **4a** (рис. 4-5) в нём содержится 6-7% примесей неустановленной структуры.

Попытка разделить два мажорных соединения **3a** и **4a** путем перекристаллизации из изопропилового спирта или диоксана приводила лишь к снижению доли основных веществ и увеличению концентрации примесей.

Методом ТСХ установлено, что при применении в качестве ПФ смеси хлороформ – метанол (30:1) хроматографические зоны пиримидинкарбоновых кислот находятся на линии старта, тогда как значения R_f соединения **4** составляет 0.67 ± 0.02 , а неидентифицированных примесей - 0.96 ± 0.03 . При элюировании этих

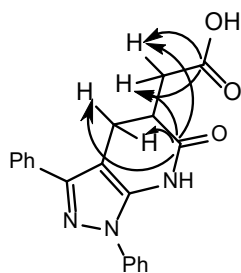


Рис. 1. Наиболее значимые взаимодействия в спектрах НМВС 3а.
 Fig. 1. The most significant interactions in the spectra of HMBC 3a.

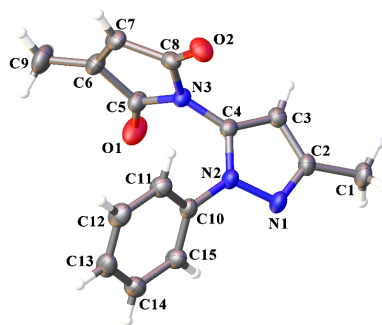


Рис. 2. Общий вид соединения 5b в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний $p = 50\%$
 Fig. 2. General view of compound 5b in the representation of atoms by ellipsoids of thermal vibrations $p = 50\%$

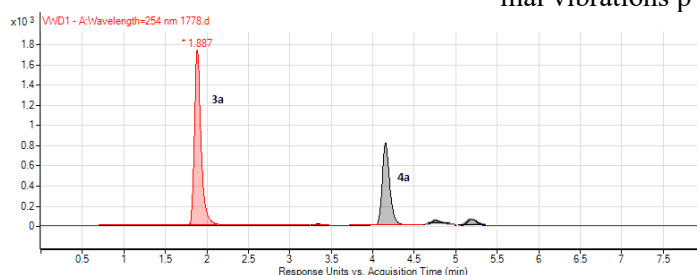


Рис. 3. Хроматограмма ВЭЖХ-МС осадка.
 Fig. 3. Chromatogram of HPLC-MS sediment.

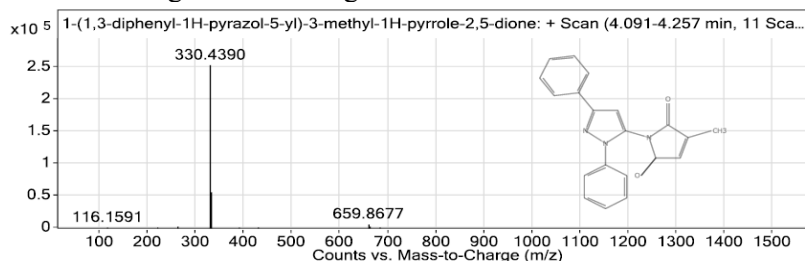


Рис.4. Масс-спектр 3-фенил-1-(5-метил-2-фенил-2Н-пиразол-3-ил)-пиррол-2,5-диона 4а.
 Fig.4. Mass spectra of 3-phenyl-1-(5-methyl-2-phenyl-2H-pyrazole-3-yl)-pyrrole-2,5-dione 4a.

соединений метанолом хроматографические зоны примесей размываются по линии фронта растворителя, а хроматографические зоны кислот имеют значение $R_f > 0.8$.

На основании полученных хроматографических данных можно предположить, что значительная разница R_f кислоты, имиды и содержащихся в них примесей свидетельствует о целесообразности применения колоночной хроматографии для очистки полученных веществ.

Найдено, что применение силикагеля в качестве НФ на колонке диаметром 40 мм и высотой слоя сорбента 50 мм позволяет

индивидуализировать полученные пиразолопиримидинкарбоновые кислоты и имиды. Для этого, после нанесения на сорбент раствора разделяемой смеси в смеси хлороформ – метанол (30:1) вымывали примеси элюентом того же состава, до отсутствия ее наличия в пробе (контроль по ТСХ), затем концентрацию метанола в элюенте повышали (30:3) и промывали колонку до отсутствия соединения **4** в пробе, затем смывали целевой продукт метанолом. При этом установлено, что для очистки соединения **3** расход смеси хлороформ – метанол (30:1) со

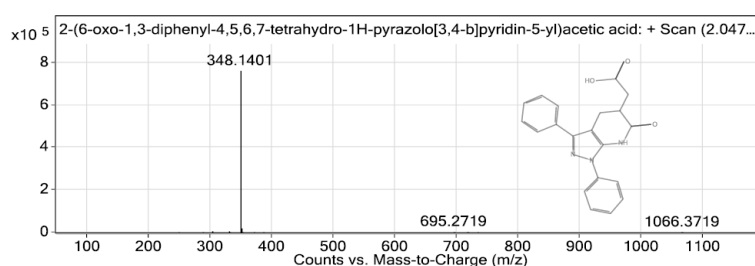


Рис. 5. Масс-спектр (3-фенил-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин-5-ил)-уксусной кислоты 3а.

Fig. 5. Mass spectra (3-phenyl-6-oxo-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-yl)-acetic acid 3a.

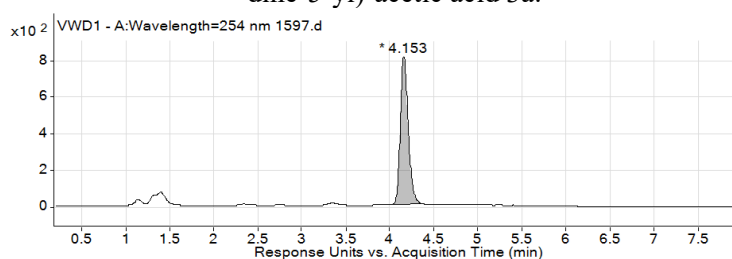


Рис. 6. Хроматограмма ВЭЖХ-МС 3-фенил-1-(5-метил-2-фенил-2H-пиразол-3-ил)-пиррол-2,5-диона 4а, после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Fig. 6. HPLC-MS chromatogram of 3-phenyl-1-(5-methyl-2-phenyl-2H-pyrazole-3-yl)-pyrrole-2,5-diana 4a, after purification by column chromatography on silica gel

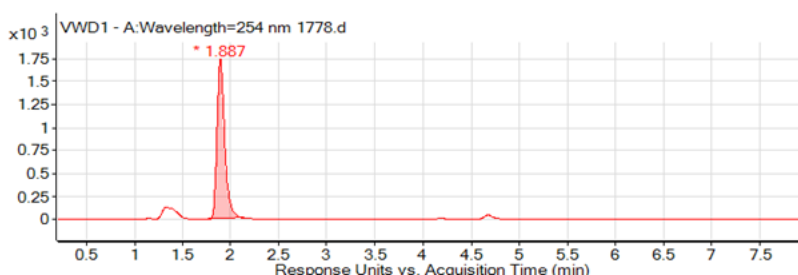


Рис. 7. Хроматограмма ВЭЖХ-МС (3-фенил-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин-5-ил)-уксусной кислоты 3а, после очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Fig. 7. HPLC-MS chromatogram (3-phenyl-6-oxo-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-yl)-acetic acid 3a, after purification by column chromatography on silica gel.

ставил 80 см³, смеси хлороформ – метанол (30:3) составил около 120 см³, метанола 80 см³. Примеры результатов ВЭЖХ анализа очищенных таким образом веществ приведены на рис. 6-7.

Заключение

Таким образом, разработан препаративный метод синтеза и хроматографической очистки 2-(3-R-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин-5-ил)уксусных кислот на ос-

нове рециклизации итаконового ангидрида 5-аминопиразолом. Установлена структура альтернативных соединений 3-метил-1-(3-R-1-фенил-1H-пиразол-5-ил)-1H-пиррол-2,5-дионов.

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. Witherington J., Bordas V., Garland S. L., Hickey D. M., Ife R. J., Liddle J., Ward R. W. 5-Aryl-pyrazolo [3, 4-b] pyridines: potent inhibitors of glycogen synthase kinase-3 (GSK-3). *Bioorganic and medicinal chemistry letters*. 2003; 13(9): 1577-1580.
2. Chavva K., Pillalamarri S., Banda V., Gautham S., Gaddamedi J., Yedla P., Banda N. Synthesis and biological evaluation of novel alkyl amide functionalized trifluoromethyl substituted pyrazolo[3,4-b]pyridine derivatives as potential anti-cancer agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013; 23(21): 5893-5895. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.08.089>
3. Ghaedi A., Bardajee G.R., Mirshokrayi A., Mahdavi M., Shafiee A., Akbarzadeh T. Facile, novel and efficient synthesis of new pyrazolo[3,4-b]pyridine products from condensation of pyrazole-5-amine derivatives and activated carbonyl groups. *RSC advances*. 2015; 5(109): 89652-89658. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.08.089>
4. Selleri S., Bruni F., Costagli C., Costanzo A., Guerrini G., Ciciani G. Martini C. Synthesis and benzodiazepine receptor affinity of pyrazolo [1, 5-a] pyrimidine derivatives. 3. New 6-(3-thienyl) series as $\alpha 1$ selective ligands. *Journal of medicinal chemistry*. 2003; 46(2): 310-313.
5. Gavrin L.K., Lee A., Provencher B.A., Massefski W.W., Huhn S.D., Ciszewski G.M., McKew J.C. Synthesis of pyrazolo [1,5- α] pyrimidinone regioisomers. *The Journal of Organic Chemistry*. 2007; 72(3): 1043-1046. <https://doi.org/10.1021/jo062120g>
6. Moy F.J., Lee A., Gavrin L.K., Xu Z.B., Sievers A., Kieras E., Tsao D.H. Novel synthesis and structural characterization of a high-affinity paramagnetic kinase probe for the identification of non-ATP site binders by nuclear magnetic resonance. *Journal of medicinal chemistry*. 2010; 53(3): 1238-1249. <https://doi.org/10.1021/jm901525b>
7. Morley A.D., Pugliese A., Birchall K., Bower J., Brennan P., Brown N., Wyatt P.G. Fragment-based hit identification: thinking in 3D. *Drug Discovery Today*. 2013; 18(23): 1221-1227. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2013.07.011>
8. Paterson I., Anderson E.A. The renaissance of natural products as drug candidates. *Science*. 2005; 310(57): 451-453. <https://doi.org/10.1126/science.1116364>
9. Cuenda A., Sanz-Ezquerro J.J. p38 γ and p38 δ : from spectators to key physiological players. *Trends in biochemical sciences*. 2017; 42(6): 431-442.
10. Emelina E.E., Petrov A.A., Firsov A.V.A. 5-Aminopyrazoles in the synthesis of heterocycles. Intermediates of the reaction of 5-aminopyrazoles with trifluoroacetylacetone. *Journal of Organic Chemistry*. 2003; 39(2): 299-301.
11. Chebanov V.A., Saraev V.E., Desenko S.M., Chernenko V.N., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Kappe C.O. One-pot, multicomponent route to pyrazoloquinolizinones. *Organic Letters*. 2007; 9(9): 1691-1694. <https://doi.org/10.1021/ol0704111>
12. Quiroga J., Hormaza A., Insuasty B., Saitz C., Cañete A., Jullian, C. Synthesis of pyrazolo[1,5-a]pyrimidines in the reaction of 5-amino-3-arylpyrazoles with methoxymethylene meldrum's acid derivatives and thermolysis of their pyrazolylaminomethylene derivatives. *Journal of heterocyclic chemistry*. 1998; 35(1): 61-64. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570350112>
13. Quiroga J., Insuasty B., Hormaza A., Cabildo P., Claramunt R. M., Elguero, J. Synthesis, Molecular Structure and Tautomerism of 1(2)H-Dihydropyrazolo[3,4-b]pyridin-6-ones. *Heterocyclic Communications*. 1999; 5(2): 115-122.
14. Shmoylova Y.Y., Kovygin Y.A., Koshcheleva E.A., Shikhaliev K.S., Ledenyova I.V., Prezent M.A. Efficient synthesis of tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridines based on the cyclization of N-arylitaconimides with aminopyrazoles. *Mendeleev Communications*. 2022; 32(5): 688-690. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.041>
15. Li J., Zhou G., Hong Y., Wang C., He W., Wang S., Chen Y., Wen Z., Wang Q. Copolymer of pyrrole and 1, 4-butanediol diglycidyl as an efficient additive leveler for through-hole copper electroplating. *ACS Omega*. 2020; 5: 4868-4874. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03691>
16. Yang S., Thacker Z., Allison E., Bennett M., Cole N., Pinhero P. Electrodeposition of copper for three-dimensional metamaterial fabrication. *ACS Appl mater interfaces*. 2017; 9(46): 40921-40929. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b04721>
17. Yavari I., Sirouspour M., Souri S. One-pot synthesis of functionalized 4-oxo-2-thioxo-1, 3-thiazinanes from primary amines, CS 2, and itaconic anhydride. *Molecular diversity*. 2010;



14(55): 611-615. [https://doi.org/S0040-4020\(99\)00386-5](https://doi.org/S0040-4020(99)00386-5)

18. Medway A.M., Sperry J., Heterocycle construction using the biomass-derived building block itaconic acid. *Green Chemistry*. 2014; 16(4): 2084-2101. <https://doi.org/10.1039/C4GC00014E>

19. Alizadeh A., Zarei A., Rezvanian A. One-Pot Synthesis of 4-(2,3-dihydro-2-hydroxy-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl)-substituted 1-aryl-1H-pyrazole-3-carboxylates via a tandem three-

component reaction. *Helvetica Chimica Acta*. 2012; 95(2): 278-281. <https://doi.org/10.1002/hlca.201100317>

20. Chakrabarti S., Panda K., Misra N. C., Ila H., Junjappa H. Aza-annulation of polarized N, S-and N, N-ketene acetals with itaconic anhydride: Synthesis of novel functionalized 1,2,3,4-tetrahydro-2-pyridones and related azabicycles. *Synlett*. 2005; 9: 1437-1441. <https://doi.org/10.1055/s-2005-868491>

Информация об авторах / Information about the authors

Я.Ю. Шмойлова – аспирант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Ю.А. Ковыгин – к.х.н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Х.С. Шихалиев – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.С. Дмитренко – к.х.н., руководитель Центра коллективного пользования Института органической химии РАН (ЦКП ИОХ РАН), Москва, Россия

Ya.Yu. Shmoylova – postgraduate, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, E-mail: shmoylovay@gmail.com

Yu.A. Kovygin – Ph.D, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, E-mail: kovygin@chem.vsu.ru

Kh.S. Shikhaliev – grand Ph.D, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, E-mail: shikh1961@yandex.ru

A.S. Dmitrenok – Ph.D, Head of the ZIOC Shared research facility center, Moscow, Russia, E-mail: dmr@ioc.ac.ru

Статья поступила в редакцию 13.06.2023; одобрена после рецензирования 25.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 13.06.2023; approved after reviewing 25.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2:577.322

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11727

Адсорбционная иммобилизация ферментов на альгинатах: свойства и применение препаратов на их основе. Краткий обзор

Мария Сергеевна Лавлинская^{1,2✉},

Андрей Викторович Сорокин^{1,2}, **Юрий Федорович Зуев**³,

Марина Геннадьевна Холявка^{1,2}, **Валерий Григорьевич Артюхов**¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, maria.lavlinskaya@gmail.com✉

²Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

³Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

Аннотация. Несмотря на широкое применение ферментов в различных отраслях промышленности, в первую очередь – в пищевой, кожевенной, фармацевтике, косметологии и биомедицине, их низкая стабильность и отсутствие возможности многократного использования обуславливают ограничения их использования. Иммобилизация ферментов, т.е. ограничение степеней свободы их молекул путем фиксации на каком-либо носителе, может способствовать преодолению этих ограничений. Однако взаимодействия с носителем и техника иммобилизации могут влиять на каталитическую способность энзимов. В настоящей работе мы ставим перед собой цель кратко обобщить информацию о способах иммобилизации ферментов на альгиновой кислоте и ее производных и сфокусироваться на адсорбционной иммобилизации и применении таких иммобилизованных на альгинатах ферментных препаратов. Альгиновая кислота представляет собой неразветвленный гетерогенный сополимер, состоящий из 1,4-связанных остатков β -D-маннуроносовой кислоты и α -L-гулууроносовой кислоты. Иммобилизация ферментов на альгинатных носителях часто приводит к улучшению их стабильности и позволяет многократно использовать биокатализаторы. Адсорбция ферментов на матрицах альгиновой кислоты и ее производных является эффективным процессом в плане выхода иммобилизации, т.е. доля адсорбированного на носителе белка часто превышает 50%. Доступность, биосовместимость, устойчивость к микробной контаминации, нетоксичность и низкая стоимость делают этот полисахарид перспективным кандидатом для использования в качестве носителя для ферментов. Кроме того, собственная биологическая активность альгиновой кислоты обеспечивает ее перспективность как компонента для создания биокатализаторов медицинского или пищевого назначения. Композиты, полученные из природного альгината путем и их комбинации с другими материалами как органическими, так и неорганическими, открывают множество новых сфер применения иммобилизованных ферментов. В работе рассмотрены возможности применения иммобилизованных на альгинате или композитах ферментов, широко используемых в пищевой промышленности. В заключительной части статьи представлены основные выводы, а также обсуждены ограничения промышленного применения альгинатных носителей и возможные способы их решения.

Ключевые слова: альгиновая кислота, иммобилизация ферментов, носители для иммобилизации.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-64-10020.

Для цитирования: Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г., Артюхов В.Г. Адсорбционная иммобилизация ферментов на альгинатах: свойства и применение препаратов на их основе. Краткий обзор // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 924-937. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11727>



Original article

Adsorption immobilization of enzymes on alginates: properties and use of drugs based on them. Short review

Maria S. Lavlinskaya^{1,2}✉, Andrey V. Sorokin^{1,2}, Yuriy F. Zuev³,
Marina G. Holyavka^{1,2}, Valery G. Artyukhov¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, maria.lavlinskaya@gmail.com ✉

²Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

³Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

Abstract. Despite the widespread use of enzymes in various industries, primarily in food industry, leather, pharmaceuticals, cosmetology and biomedicine, their low stability and lack of reusability limit their use. Immobilization of enzymes, i.e. limitation of the degrees of freedom of their molecules by fixing them on some carrier can help overcome these limitations. However, interactions with the support and immobilization technique can affect the catalytic ability of enzymes. In this study, we briefly summarized the information on methods for immobilizing enzymes on alginic acid and its derivatives and focused on adsorption immobilization and the use of such enzyme preparations immobilized on alginates. Alginic acid is an unbranched heterogeneous copolymer consisting of 1,4-linked β -D-mannuronic acid and α -L-guluronic acid residues. Immobilization of enzymes on alginates often improves their stability and allows the reuse of biocatalysts. The adsorption of enzymes on alginic acid matrices and its derivatives is an effective process in terms of immobilization yield, i.e. the proportion of protein adsorbed on the carrier often exceeds 50%. Availability, biocompatibility, resistance to microbial contamination, non-toxicity and low cost make this polysaccharide a promising candidate for use as an enzyme carrier. In addition, the intrinsic biological activity of alginic acid makes it promising as a component for the creation of biocatalysts for medical or food purposes. Composites obtained from natural alginate by and their combination with other materials, both organic and inorganic, open up many new applications for immobilized enzymes. The study examines the possibilities of using enzymes immobilized on alginate or composites, widely used in the food industry. The final part of the article presents the main conclusions and also discusses the limitations of the industrial application of alginate carriers and possible ways to solve them.

Keywords: alginic acid, enzyme immobilization, immobilization carriers.

Acknowledgments: the work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation, project No. 23-64-10020.

For citation: Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Zuev Yu.F., Holyavka M.G., Artyukhov V.G. Adsorption immobilization of enzymes on alginates: properties and use of drugs based on them. Short review. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 924-937. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11727>

Введение

Ферменты – это природные биокатализаторы, широко используемые в биотехнологии и различных областях промышленности. Они имеют ряд преимуществ над химическими катализаторами, среди которых: высокая селективность и активность при более низких значениях pH и температуры, а также низкий уровень потребления энергии во время проведения реакции. Благодаря этому они могут широко использоваться в промышленном

масштабе, однако, как и многие биологические объекты, ферменты имеют ряд недостатков, среди которых – низкая стабильность в органических растворителях и при высоких температурах [1]. Кроме того, растворимые формы энзимов нельзя использовать многократно и затруднительно удалять из реакционной среды по завершении реакции, а изменение значений pH в ходе протекания процесса может привести к их инактивации или денатурации. С помощью иммобилизации можно оптимизировать эксплуатационные характеристики биокатализаторов,

так как в результате взаимодействия с носителем ферменты становятся более стабильными и пригодными для использования в системе органических растворителей.

Техники, применяемые для иммобилизации ферментов, можно разделить на три основные группы:

- ферменты связывают с носителем путем химических или физических взаимодействий;
- ферменты включают внутрь неорганической или органической матрицы;
- молекулы ферментов соединяют («сшивают») между собой химическими связями [2].

Процесс иммобилизации биокатализаторов на носителях повышает их стабильность, специфичность, предоставляет возможность повторного использования и упрощает процесс отделения от реакционной среды [3]. Еще одним важным преимуществом иммобилизованных ферментов является тот факт, что их можно использовать в реакциях, проводимых в неводных средах [4]. Носители различной природы используются для иммобилизации ферментов, но особое место среди них занимают полисахариды и продукты их модификации [5-14]. Альгиновая кислота и ее производные являются перспективными материалами для иммобилизации ферментов с целью получения оптимальных каталитических характеристик для практического применения.

Альгиновая кислота – линейный гетерогенный полисахарид, выделяемый из многих видов водорослей в форме натриевой соли, и состоящий из остатков β-D-маннурановой кислоты (M-звенья) и α-L-гулурановой кислоты (G-звенья), соединенных 1,4-гликозидными связями. Звенья в цепи располагаются таким образом, что образуются блоки трех типов: полиM, полиG и полиMG, распределение и соотношение которых зависит от типа продуцента [15]. Благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам,

альгиновая кислота и ее производные могут применяться для иммобилизации ферментов. Например, из полисахарида получают гранулы или гидрогели, в которые можно включить [16] или инкапсулировать [17] ферменты. Кроме того, альгиновая кислота и ее производные обладают собственной биологической активностью, например, повышают иммунитет и стимулируют процессы регенерации тканей [18], поэтому их использование в качестве носителей ферментов может усилить действие энзима не только как биокатализатора, но и как биологически активного вещества. Альгиновая кислота нетоксична, биосовместима, а ее доступность делает этот полисахарид перспективным материалом для получения ферментных препаратов [19]. Более того, альгиновая кислота способна образовывать устойчивые гели в мягких условиях путем сшивания двухвалентными катионами, например, ионами кальция, и эти гидрогели могут также выступать в качестве носителя для иммобилизации ферментов. Различные производные альгината имеют широкий диапазон молекулярных масс, что делает их перспективными материалами для использования в качестве носителей ферментов в иммобилизованных препаратах, полученных с использованием различных техник иммобилизации.

В настоящей работе мы ставим перед собой цель кратко обобщить информацию о способах иммобилизации ферментов на альгиновой кислоте и ее производных и сфокусироваться на адсорбционной иммобилизации и применении таких иммобилизованных на альгинатах ферментных препаратов.

Способы иммобилизации ферментов на альгинатах и их производных

Для фиксации фермента на носителе используются различные техники, но на альгинатных полимерах иммобилизация ферментов чаще всего осуществляется путем включения в матрицу носителя,



инкапсуляции или адсорбции на поверхности.

Иммобилизация путем включения в матрицу носителя. В процессе включения биокатализаторы поглощаются матрицей, например гелем альгината натрия, и диспергируются в матрице, обеспечивая доступ субстратов и возможность отвода продуктов. Ферменты могут быть распределены в геле, гранулах, частицах или слоях материала и при этом не образуются ковалентные связи между белковыми молекулами и носителем, но обеспечивается более высокая стабильность ферментов [20].

Альгинат кальция предложен для иммобилизации фермента липазы. Для этого раствор, содержащий альгинат натрия и липазу, по каплям добавляли в раствор, содержащий ионы Ca^{2+} . Фермент включался в сшитые альгинатные гранулы, при этом отмечается, что больший размер гранул снижает эффективность иммобилизации, а полученный ферментный препарат более стабилен по сравнению с растворимой формой [21]. Аналогичным способом была иммобилизована липаза, продуцируемая представителями рода *Arthrobacter*. Иммобилизация приводила к гиперактивации фермента, и полученный эффект сохранялся в течение десяти циклов использования [22]. Иммобилизация α -амилазы в гранулах альгината кальция приводила к снижению удельной активности фермента до 1764 ед/мг, что составляет 76% по сравнению с его растворимой формой. Полученный препарат был более стабилен: температурные и рН-оптимумы для свободной α -амилазы составили 54°C и 5.5, а для иммобилизованного фермента – 60°C и 6.0 [23].

В таблице 1 представлены данные о ферментах, иммобилизованных путем включения в альгинатные носители.

Инкапсуляция в производные альгиновой кислоты. В этом подходе фермент иммобилизуют, заключая его в мембранный материал, называемый капсулой.

Это рентабельный и простой метод иммобилизации, особенно для ферментов, состоящих из нескольких субъединиц [30]. Имеются сообщения о широком спектре ферментов, иммобилизованных с использованием этого подхода. Инвертазу, выделяемую из *Saccharomyces cerevisiae*, иммобилизовали в альгинатных капсулах. В результате процесса оптимумы каталитической активности энзима не изменялись, однако, иммобилизованная инвертаза была более стабильной при высоких значениях рН и температуры [31]. Исследование возможности многократного использования и длительного хранения осуществлено для β -глюкуронидазы, иммобилизованной методом инкапсуляции в альгинатных гранулах. Иммобилизация проходила в два этапа: на первом β -глюкуронидаза была предварительно адсорбирована на карбонате кальция, который затем инкапсулировали в альгинат натрия. Показано, что подобный биокатализатор может использоваться в течение семи циклов с потерей активности в пределах 20% и храниться в течение 27 дней с сохранением 67% активности [32]. Альгинат кальция был предложен для совместного инкапсулирования двух ферментов – глюкозооксидазы и каталазы. В результате исследования установлено, что ингибирование энзимов наблюдается как для альгинатных гранул, так и для капсул. Однако в случае использования капсул глюкозооксидаза показала более высокую эффективность, чем при применении гранул, что было связано с влиянием структуры капсулы на конформацию фермента [33].

В таблице 2 представлены данные о ферментах, иммобилизованных путем инкапсуляции в альгинатные носители.

Иммобилизация адсорбционным методом. В этом процессе ферменты адсорбируются на поверхности носителя и за счет этого повышается их стабильность [41]. Адсорбционная иммобилизация является самым простым и доступным способом

Таблица 1. Ферменты, иммобилизованные методом их включения в альгинатные носители
 Table 1. Enzymes immobilized by the entrapment method in alginate carriers

Фермент	Носитель	Каталитическая активность и преимущества иммобилизованной формы фермента	Потенциальное применение	Ссылка на источник
Тирозиназа	Альгинат меди	67% от активности свободного фермента, расширенный рН-диапазон работы фермента, повышенная стабильность и возможность многократного использования	Реактор для биосинтеза леводопа	[24]
Пектиназа	Альгинат кальция	Повышенная стабильность фермента с потерей только 20 % активности после трех циклов использования; повышенная стабильность при хранении	Снижение вязкости и мутности соков	[25]
Уреаза и глутаминдегидрогеназа	Альгинат натрия	Снижение степени ингибирования ионами тяжелых металлов	Обнаружение ионов меди(II) и ртути(II)	[26]
Пероксидаза соевых бобов	Альгинат кальция	Повышенная стабильность	Очистка сточных вод от азокрасителей	[27]
Лакказа	Альгинат кальция и альгинат меди	Повышенная термостабильность и расширение рН-оптимума действия	Очистка сточных вод от красителей текстильной промышленности	[28]
Аспарагиназа	Альгинат кальция	Повышенная стабильность при хранении	Биосенсор для определения концентрации L-аспарагина	[29]

получения иммобилизованных ферментов, обеспечивая при этом получение препарата, отвечающего всем требованиям для практического применения: повышенной стабильностью, расширенными рН- и температурными оптимумами, возможностью многократного использования. Для получения иммобилизованного биокатализатора адсорбционным методом достаточно нанести на твердую подложку раствор целевого фермента, высушить при неденатурирующих условиях (обычно в токе воздуха при 20-30°C) и смыть несвязанный белок. Промывные воды можно повторно использовать для получения новых партий биокатализаторов. Адсорбция фермента проис-

ходит за счет образования между молекулами белка и поверхностью носителя водородных связей, Ван-дер-Ваальсовых, гидрофобных, электростатических и прочих слабых взаимодействий. Отсутствие прочных связей между компонентами ферментного препарата приводит к смыванию энзима в процессе эксплуатации биокатализатора. Однако в настоящее время ввиду простоты аппаратного оснащения процесса получения адсорбционно-иммобилизованных ферментов, а также отсутствия необходимости использовать дополнительные компоненты, например, токсичные активаторы носителя, этот метод является самым распространенным для получения промышленно-значимых биокатализаторов.

Таблица 2. Ферменты, иммобилизованные методом их инкапсуляции в альгинатные носители
 Table 2. Enzymes immobilized by the encapsulation method in alginate carriers

Фермент	Носитель	Каталитическая активность и преимущества иммобилизованной формы фермента	Потенциальное применение	Ссылка на источник
Глюкозооксидаза	Альгинат кальция	Снижение интенсивности вымывания фермента	Исследование процессов диффузии фермента из капсулы	[33]
		Сохранение 68% и 92% активности свободного фермента при pH 3.0 и 4.0 соответственно, возможность использования до семи раз	Получение вин с меньшим содержанием этанола	[34]
Уреаза	Хитозан, покрытый альгинатом кальция	Снижает интенсивность деградации при воздействии протеаз	Защита от гидролиза химотрипсином	[35]
α -Химотрипсин	Альгинат натрия	Повышение физиологической активности до 70%	Адресная доставка фермента	[36]
Глюкоамилаза	Композит альгината и бентонита	Сохранение до 52% активности и возможность использования до семи раз	Гидролиз корней маниоки для получения глюкозы	[37]
Липаза	Альгинат кальция	Возможность использования в течение четырех циклов без вымывания фермента	Переэтерификация жиров	[38]
Лакказа	Композит альгината и углерода	Повышенная емкость по отношению к ферменту, увеличение периода полужизни	Производство биодизеля	[39]
Рибонуклеаза	Альгинатные гидрогели, сшитые ионами Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+}	Пролонгированное действие высвобождение в течение 48 ч в количестве около 70%	Адресная доставка фермента в ЖКТ для терапии аденокарциномы двенадцатиперстной кишки	[40]

Кроме того, для нивелирования проблем вымывания белка предлагается использовать смеси альгинатных носителей с другими полимерами [4]. Например, для иммобилизации Mn-пероксидазы, продуцируемой *Ganoderma lucidum*, использовали смесь альгината натрия и поливинилового спирта. Полученный биокатализатор можно было использовать до шести

раз с сохранением активности на уровне 60% в реакциях обесцвечивания сандаловых красителей [42].

При адсорбционной иммобилизации β -галактозидазы – фермента, имеющего потенциальное применение в пищевой промышленности и медицине, на альгинате натрия повышается его термоста-

бильность, а также расширяется рН-оптимум действия в сторону как кислых, так и щелочных значений. Кроме того, иммобилизованная форма фермента способствует быстрому и эффективному выделению биокатализатора из реакционной среды, избегая загрязнения конечного продукта [43]. Адсорбционная иммобилизация лизоцима на композитном носителе на основе альгината кальция и оксида графена повышает стабильность фермента. Носитель получали путем внедрения наночастиц оксида графена в раствор альгината натрия, который затем «сшивали» ионами кальция. Стоит отметить, что в результате взаимодействия лизоцима с носителем возможность его многократного использования увеличилась в четыре раза по сравнению с нативным [44]. Кураяма Ф. и соавторы иммобилизовали формиатдегидрогеназу на кремниевом полимере, содержащем включения альгинат-аниона. Водные растворы альгината натрия и 3-аминопропилтриэтоксисилана смешивали, после чего образовавшийся композит помещали в раствор хлорида кальция. Затем на поверхность полученного носителя адсорбировали формиатдегидрогеназу. Выявлено, что гибридный ферментный препарат сохранял высокую активность в течение девяти циклов использования [45].

Для иммобилизации танназы на гранулах, полученных из смеси хитина и альгината натрия, предложен адсорбционный метод. Биокатализатор выделяли из *Bacillus subtilis*, после чего иммобилизовали путем инкубации в течение 4 часов в дисперсии, содержащей альгинат натрия, хлорид кальция и хитин. Выход иммобилизации по белку составил 82%, а каталитическая активность – 67% от величины, характерной для нативного фермента. После иммобилизации ферментный препарат мог храниться до трех месяцев при 4°C с сохранением 83% каталитической активности. Кроме того, после десяти циклов использования иммобили-

зованная танназа проявляла 79% активности [46]. Схожий подход предложен для адсорбционной иммобилизации пектиназы, выделенной из *Aspergillus niger*. Адсорбционную иммобилизацию фермента осуществляли на хитине, покрытом альгинатом натрия. В ходе исследования были выявлены оптимальные условия процесса: рН 4.5, время инкубации 2 ч и концентрация белка 85 мкг/см³. Выход иммобилизации по белку составил 70%, иммобилизованный фермент сохранил 60% исходной активности. Термостабильность иммобилизованной пектиназы повысилась на 10°C, а полученный препарат был в 10 раз более устойчив к термической обработке при 50°C по сравнению с нативным ферментом. При этом смещения рН-оптимума не происходило. Полученный биокатализатор сохранял 50% исходной каталитической активности после девяти циклов повторного использования. Достигнутые параметры препарата способствуют его внедрению в технологии производства соков [47]. Получены препараты пектиназы, иммобилизованной на пористых композитных гранулах из гидроксипатита и альгината кальция. При оптимальных параметрах иммобилизации, составляющих 40°C и рН 4.0, концентрации белка 5.2 ед/дм³ и времени реакции 4 ч, пектиназа проявляла самую высокую ферментативную активность (8995 ед/мг) и выход иммобилизации по белку (91%). Термическая стабильность и чувствительность к рН иммобилизованной пектиназы была выше, чем у свободного фермента. Свободная и иммобилизованная пектиназы в течение 30 суток хранения сохраняли 20 и 50% их исходной активности соответственно. Таким образом, предложенные композитные гранулы могут быть перспективным носителем для эффективной иммобилизации промышленно важных ферментов [48].

Ковалентная иммобилизация. В этом методе иммобилизации молекулы фермента фиксируются на носителе за счет



образования ковалентных связей, получаемых с использованием бифункционального сшивающего агента – активатора носителя. В результате этого минимизируется вымывание белка из ферментного препарата и повышается его стабильность. Однако из-за наличия «жесткой» ковалентной связи между носителем и ферментом, часто наблюдается резкое снижение каталитической активности последнего. Кроме того, метод требует использования дополнительных компонентов – активаторов носителя, что приводит к удорожанию процесса, часто используют токсичные соединения, что накладывает ограничения на сферы применения получаемого ферментного препарата [49].

Пероксидазу хрена иммобилизовали на гранулах, полученных из смеси поливинилового спирта и альгината натрия в присутствии нитрата натрия в качестве активатора матрицы. Иммобилизованный фермент продемонстрировал улучшение термической стабильности и был пригоден для многократного использования. Результаты этого исследования показали, что пероксидазу хрена, иммобилизованную на полученных гранулах, можно использовать в качестве экономичного и экологичного катализатора в биотехнологии и промышленности, например, для очистки промышленных сточных вод, содержащих красители [50].

Применение ферментов, иммобилизованных на альгинатах, в пищевой промышленности

Различные типы ферментов используются в пищевой промышленности для увеличения срока годности продуктов питания и ускорения процессов их производства. Одними из наиболее часто применяемых энзимов являются пектиназы, выступающие в качестве агентов для осветления фруктовых соков. Например, иммобилизованная на композите из альгината и оксида графена пектиназа обладает повышенной каталитической актив-

ностью, а возможность ее повторного использования увеличивается до шести раз при потере начальной активности всего на 27%. рН- и температурный оптимумы для иммобилизованного фермента были смещены к 4.0 и на 10°C соответственно, по сравнению со свободной пектиназой. Кроме того, иммобилизация привела к повышению термоустойчивости и стабильности при хранении [51].

Зерна обжаренного кофе содержат большое количество токсичного акриламида, удаляемого из продукта путем его обработки акриламидазой. В связи с этим были изучены каталитические свойства и влияние иммобилизации на альгинатных гранулах, покрытых хитозаном, на активность акриламидазы, выделенной из *Cupriavidus oxalaticus* ICTDB921. При создании носителя полисахариды сшивались между собой лимонной кислотой, а фермент иммобилизовали ковалентно с использованием активаторов 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида гидрохлорида и *N*-гидроксисукцинимидом. После иммобилизации термо- и рН-стабильность ферментного препарата повышались, а биокатализатор был пригоден для многократного использования [52].

Арауджиин, являющийся протеазой растительного происхождения, иммобилизовали методом включения в альгинатную матрицу. Каталитические свойства полученного препарата изучались в водных и органических средах. Показано, что полученный биокатализатор характеризуется повышенными термоустойчивостью и стабильностью при хранении: после выдерживания в течение 45 суток при 4°C наблюдалась потеря только 5% от начальной активности. Иммобилизованный арауджиин сохраняет каталитическую активность в более широком интервале значений рН, диапазон рабочих температур повышается до 70°C, также наблюдается снижение чувствительности биокатализатора к изменениям в рН и ионной силе раствора. В неводных средах

фермент показал высокую эффективность при получении пептидов, используемых в пищевой промышленности [53].

Исследование влияния иммобилизации на β -глюкозидазу показало, что полученный биокатализатор эффективен в более широком диапазоне температур и pH среды. Кроме того, он способен модулировать окраску сока сахарного тростника за счет гидролиза входящих в его состав углеводов [54].

Ограничения в использовании альгинатов в качестве матриц для иммобилизации ферментов

Как уже отмечалось ранее, альгиновая кислота – растительный и нетоксичный биополимер [55], широко используемый в промышленности, выделяется, в основном, из морских водорослей класса *Rhaeorhysae*. Однако получаемый полисахарид может содержать различные токсичные загрязнители, абсорбированные из окружающей среды, и для последующего использования альгината в пищевой промышленности или медицине требуется тщательная очистка сырья [49].

Кроме того, несмотря на гелеобразующие свойства альгинатов [56, 57], значительно расширяющих способы проведения иммобилизации, линейные альгинаты, например, альгинат натрия, легко подвергаются деструкции в кислой или щелочной среде, а также при замораживании или нагревании, что может приводить к недостаточной механической прочности разрабатываемых биокатализаторов для промышленного использования [49]. Тем не менее, при сочетании методов глубокой очистки сырья, модификации альгинатов и различных техник иммобилизации ферментов, можно успешно преодолевать возникающие ограничения.

Заключение и перспективы использования

Использование альгинатов в качестве подложек для иммобилизации биоката-

лизаторов является развивающейся областью с огромными перспективами для разработки уникальных и сложных функциональных ферментов, обладающих повышенной каталитической активностью, возможностью многократного использования и стабильностью при хранении. Иммобилизованные ферменты могут обеспечить рентабельное использование дорогостоящих биокатализаторов за счет повышения их операционной стабильности и модулирования каталитических свойств. Однако, несмотря на некоторые успехи в этой области, требуется больше исследований, направленных, в первую очередь, на решение проблем низкой механической прочности альгинатных носителей и вымываемости нековалентно связанного белка с поверхности подложки.

Перспективным направлением здесь видится развитие способов и технологий получения композитов на основе альгинатов. Сочетание полисахарида с другими органическими или неорганическими, в том числе наноматериалами с требуемыми механическими характеристиками, может улучшить свойства полученных гибридных ферментных препаратов. Например, иммобилизация хлорофилла I и липазы на магнитном альгинатном носителе или каталазы методом инкапсуляции в композите наноразмерного Fe_3O_4 -альгината показали, что ферментативная активность, термостабильность и устойчивость к изменениям pH повышаются после взаимодействия, а биокатализаторы пригодны для многократного использования [58, 59].

Для уменьшения интенсивности процессов вымывания ферментов и повышения выхода иммобилизации по белку также предложены различные модификации альгината, включающие использование других биополимеров или механизмов удерживания ферментов [60]. Например, являясь полианионом, альгинат может образовывать устойчивые полиэлектролитные комплексы. Было показано,

что электростатические взаимодействия между липазой и альгинатом приводят к увеличению ее стабильности и каталитической способности, повышая стерическую доступность активного центра фермента для субстрата [61].

Таким образом, альгинаты, их производные и композиты на их основе являются многообещающими материалами для получения эффективных носителей для ферментов, однако, к настоящему моменту существует еще ряд нерешенных задач, таких как низкая механическая

прочность носителей и вымываемость нековалентно связанного белка, препятствующих широкому внедрению альгинатных подложек в промышленность.

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. Min K., Yoo Y.J., Recent progress in nanobiocatalysis for enzyme immobilization and its application, *Biotechnol. Bioproc., E*; 2014. 19: 553-567. <https://doi.org/10.1007/s12257-014-0173-7>
2. Jesionowski T., Zdarta J., Krajewska B., Enzyme immobilization by adsorption: a review, *Adsorption*, 2014; 20: 801-821. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9623-y>
3. Garcia-Galan C., Berenguer-Murcia A., Fernandez-Lafuente R., Rodrigues R.C., Potential of Different Enzyme Immobilization Strategies to Improve Enzyme Performance, *Adv. Synth. Catal.*, 2011; 353: 2885-2904. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100534>
4. Datta S., Christena L.R., Rajaram Y.R.S., Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials, 2013; 3 *Biotech.*, 3: 1-9. <https://doi.org/10.1007/s13205-012-0071-7>
5. Sorokin A.V., Goncharova S.S., Lavlinskaya M.S., Holyavka M.G., Faizullin D.A., Zuev Y.F., Kondratyev M.S., Artyukhov V.G., Complexation of Bromelain, Ficin, and Papain with the Graft Copolymer of Carboxymethyl Cellulose Sodium Salt and *N*-Vinylimidazole Enhances Enzyme Proteolytic Activity, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023; 24: 11246. <https://doi.org/10.3390/ijms241411246>
6. Sorokin A.V., Goncharova S.S., Lavlinskaya M.S., Holyavka M.G., Faizullin D.A., Kondratyev M.S., Kannykin S.V., Zuev Y.F., Artyukhov V.G., Carboxymethyl Cellulose-Based Polymers as Promising Matrices for Ficin Immobilization, *Polymers*, 2023; 15: 649. <https://doi.org/10.3390/polym15030649>
7. Holyavka M.G., Goncharova S.S., Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S., Redko Y.A., Faizullin D.A., Baidamshina D.R., Zuev Y.F., Kondratyev M.S., Kayumov A.R., Artyukhov V.G., Novel Biocatalysts Based on Bromelain Immobilized on Functionalized Chitosans and Research on Their Structural Features, *Polymers*, 2022; 14: 5110. <https://doi.org/10.3390/polym14235110>
8. Olshannikova S.S., Malykhina N.V., Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Yudin N.E., Vyshkvorkina Y.M., Lukin A.N., Holyavka M.G., Artyukhov V.G. Novel Immobilized Biocatalysts Based on Cysteine Proteases Bound to 2-(4-Acetamido-2-sulfanilamide) Chitosan and Research on Their Structural Features, *Polymers*, 2022; 14: 3223. <https://doi.org/10.3390/polym14153223>
9. Sorokin A.V., Olshannikova S.S., Lavlinskaya M.S., Holyavka M.G., Faizullin D.A., Zuev Y.F., Artukhov V.G., Chitosan Graft Copolymers with *N*-Vinylimidazole as Promising Matrices for Immobilization of Bromelain, Ficin, and Papain, *Polymers*, 2022; 14: 2279. <https://doi.org/10.3390/polym14112279>
10. Malykhina N.V., Olshannikova S.S., Holyavka M.G., Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S., Artukhov V.G., Faizullin D.A., Zuev Y.F., Preparation of Ficin Complexes with Carboxymethylchitosan and *N*-(2-Hydroxy)Propyl-3-Trimethylammoniumchitosan and Studies of Their Structural Features, *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2022; 48(Suppl 1): S50-S60. <https://doi.org/10.1134/S1068162022060176>
11. Red'ko Y.A., Ol'shannikova S.S., Holyavka M.G., Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Artukhov V.G., Development of a Method for Obtaining Bromelain Associates with Chitosan Micro- and Nanoparticles, *Pharm. Chem. J.*,



- 2022; 56: 984-988.
<https://doi.org/10.1007/s11094-022-02737-5>
12. Sorokin A.V., Olshannikova S.S., Malykhina N.V., Sakibaev F.A., Holyavka M.G., Lavlinskaya M.S., Artukhov V.G., Acyl-Modified Water-Soluble Chitosan Derivatives as Carriers for Adsorption Immobilization of Pepsin, *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2022; 48: 310-320. <https://doi.org/10.1134/S1068162022020212>
13. Ol'shannikova, S.S., Red'ko, Y.A., Lavlinskaya, M.S., Sorokin A.V., Holyavka M.G., Artukhov V.G., Preparation of Pepsin Complexes with Chitosan Microparticles and Evaluation of Their Stability Using the Enzyme Activity Level, *Pharm. Chem. J.*, 2022; 55: 1240-1244. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02564-8>
14. Makshakova O.N., Bogdanova L.R., Makarova A.O., Kusova, A.M., Ermakova, E.A., Kazantseva M.A., Zuev, Y.F., κ -Carrageenan Hydrogel as a Matrix for Therapeutic Enzyme Immobilization, *Polymers*, 2022; 14: 4071. <https://doi.org/10.3390/polym14194071>
15. Bilal M., Iqbal H.M.N., Naturally-derived biopolymers: Potential platforms for enzyme immobilization, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019; 130: 462-482. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.152>
16. Anwar A., Qader S.A.U., Raiz A., Iqbal S., Azhar A., Calcium alginate: a support material for immobilization of proteases from newly isolated strain of *Bacillus subtilis* KIBGE-HAS, *World Appl. Sci. J.*, 2009; 7(10): 1281-1286.
17. Zhao F., Li H., Wang X., Wu L., Hou T., Guan J., Jiang Y., Xu H., Mu X., CRGO/alginate microbeads: an enzyme immobilization system and its potential application for a continuous enzymatic reaction, *J. Mater. Chem. B*, 2015; 3: 9315-9322. <https://doi.org/10.1039/C5TB01508A>
18. Raus R.A., Wan Nawawi W.M.F., Nasaruddin R.R., Alginate and alginate composites for biomedical applications, *Asian J. Pharm. Sci.*, 2021; 16(3): 280-306. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2020.10.001>
19. Broderick E., Lyons H., Pembroke T., Byrne H., Murray B., Hall M., The characterisation of a novel, covalently modified, amphiphilic alginate derivative, which retains gelling and non-toxic properties, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006; 298(1): 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.026>
20. Imam H.T., Marr P.C., Marr A.C., Enzyme entrapment, biocatalyst immobilization without covalent attachment, *Green Chem.*, 2021; 23: 4980-5005. <https://doi.org/10.1039/D1GC01852C>
21. Won K., Kim S., Kim K.-J., Park H.W., Moon S.-J., Optimization of lipase entrapment in Ca-alginate gel beads, *Process Biochem.*, 2005; 40(6): 2149-2154. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.014>
22. Bhushan B., Pal A., Jain V., Improved Enzyme Catalytic Characteristics upon Glutaraldehyde Cross-Linking of Alginate Entrapped Xylanase Isolated from *Aspergillus flavus* MTCC 9390, *Enzyme Res.*, 2015; 2015: 210784. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/210784>
23. Siva Sai Kumar R., Vishwanath K.S., Singh S.A., Rao A.G.A, Entrapment of α -amylase in alginate beads: Single step protocol for purification and thermal stabilization, *Process Biochem.*, 2006; 41(11): 2282-2288. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.028>
24. Munjal N., Sawhney S.K., Stability and properties of mushroom tyrosinase entrapped in alginate, polyacrylamide and gelatin gels, *Enzyme Microbiol. Technol.*, 2002; 30(5): 613-619. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(02\)00019-4](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(02)00019-4)
25. de Oliveira R.L., Dias J.L., da Silva O.S., Porto T.S., Immobilization of pectinase from *Aspergillus aculeatus* in alginate beads and clarification of apple and umbu juices in a packed bed reactor, *Food Bioprod. Process.*, 2018; 109: 9-18, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.02.005>
26. Rodriguez B.B., Bolbot J.A., Tothill, I.E., Urease-glutamic dehydrogenase biosensor for screening heavy metals in water and soil samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004; 380: 284-292. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2704-0>
27. Tummino M.L., Tolardo V., Malandri M., Sadraei R., Magnacca G., Laurenti E., A Way to Close the Loop: Physicochemical and Adsorbing Properties of Soybean Hulls Recovered After Soybean Peroxidase Extraction, *Front. Chem.*, 2020; 8: 763. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00763>
28. Bagewadi Z.K., Mulla S.I., Ninnekar H.Z., Purification and immobilization of laccase from *Trichoderma harzianum* strain HZN10 and its application in dye decolorization, *J. Gen. Eng. Biotechnol.*, 2017; 15(1): 139-150. <https://doi.org/10.1016/j.jgeb.2017.01.007>
29. Kumar L., Kumar P., Kar M., Influence of Mn substitution on crystal structure and magnetocrystalline anisotropy of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_4$, *Appl. Nanosci.*, 2013;



- 3: 75-82. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0071-2>
30. Minter S. Enzyme Stabilization and Immobilization. *Methods in Molecular Biology*, vol 1504. Humana Press, New York, NY., 2017, 324 p.
31. Tanriseven A., Doğan S., Immobilization of invertase within calcium alginate gel capsules, *Process Biochem.*, 2011; 36(11): 1081-1083. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00146-7)
32. Li J., Jiang Z., Wu H., Long L., Jiang Y., Zhang L., Improving the recycling and storage stability of enzyme by encapsulation in mesoporous CaCO₃-alginate composite gel, *Compos. Sci. Technol.*, 2009; 69(3-4): 539-544. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.11.017>
33. Blandino A., Macías M., Cantero D., Glucose oxidase release from calcium alginate gel capsules, *Enzyme Microbiol. Technol.*, 2000; 27(3-5): 19-324. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00204-0](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00204-0)
34. Ruiz E., Busto M.D., Ramos-Gómez S., Palacios D., Pilar-Izquierdo M.C., Ortega N., Encapsulation of glucose oxidase in alginate hollow beads to reduce the fermentable sugars in simulated musts, *Food Biosci.*, 2018 24: 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.06.004>
35. DeGroot A.R., Neufeld R.J., Encapsulation of urease in alginate beads and protection from α -chymotrypsin with chitosan membranes, *Enzyme Microbiol. Technol.*, 2001; 29(6-7): 321-327. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00393-3](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00393-3)
36. Tiourina O.P., Sukhorukov G.B., Multi-layer alginate/protamine microsized capsules: encapsulation of α -chymotrypsin and controlled release study, *Int. J. Pharm.*, 2002; 242 (1-2): 155-161. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00140-0)
37. Rahim S.N.A., Sulaiman A., Hamzah F., Hamid K.H.K., Rodhi M.N.M., Musa M., Edama N.A., Enzymes Encapsulation within Calcium Alginate-clay Beads: Characterization and Application for Cassava Slurry Saccharification, *Procedia Eng.*, 2013; 68: 411-417. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.200>
38. Yadav G.D., Jadhav S.R., Synthesis of reusable lipases by immobilization on hexagonal mesoporous silica and encapsulation in calcium alginate: Transesterification in non-aqueous medium, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005; 86(1-3): 215-222. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.018>
39. Khani Z., Jolival C., Cretin M., Tingry S., Innocent C., Alginate/carbon composite beads for laccase and glucose oxidase encapsulation: application in biofuel cell technology. *Biotechnol. Lett.*, 2006; 28: 1779-1786. <https://doi.org/10.1007/s10529-006-9160-1>
40. Bogdanova L.R., Zelenikhin P.V., Makarova A.O., Zueva O.S., Salnikov V.V., Zuev Y.F., Ilinskaya O.N., Alginate-Based Hydrogel as Delivery System for Therapeutic Bacterial RNase, *Polymers*, 2022; 14: 2461. <https://doi.org/10.3390/polym14122461>
41. Guisan J., Bolivar J., López-Gallego F., Rocha-Martín J. Immobilization of Enzymes and Cells. *Methods in Molecular Biology*, vol 2100. Humana, New York, NY., 2020, 457 p.
42. Bilal M., Asgher M. Sandal reactive dyes decolorization and cytotoxicity reduction using manganese peroxidase immobilized onto polyvinyl alcohol-alginate beads. *Chem. Central J.*, 2015; 9: 47. <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0125-0>
43. Souza C.J.F., Garcia-Rojas E.E., Favaro-Trindade C.S., Lactase (β -galactosidase) immobilization by complex formation: Impact of biopolymers on enzyme activity, *Food Hydrocolloids*, 2018; 83: 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.044>
44. Li J., Ma J., Chen S., Huang Y., He J., Adsorption of lysozyme by alginate/graphene oxide composite beads with enhanced stability and mechanical property, *Material. Sci. Eng. C*, 2018; 89: 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.03.023>
45. Kurayama F., Bahadur N.M., Furusawa T., Sato M., Suzuki N., Facile preparation of aminosilane-alginate hybrid beads for enzyme immobilization: Kinetics and equilibrium studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020; 150: 1203-1212. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.130>
46. Jana A., Halder S.K., Ghosh K., Paul T., Vagvolgyi C., Mondal K.C., Mohapatra P.K.D., Tannase Immobilization by Chitin-Alginate Based Adsorption-Entrapment Technique and Its Exploitation in Fruit Juice Clarification, *Food. Bioprocess. Technol.*, 2015; 8: 2319-2329. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1586-9>



47. Ramirez H.L., Briones A.I., Úbeda J., Arevalo M., Immobilization of pectinase by adsorption on an alginate-coated chitin support, *Biotechnol. Appl.* 2013; 30(2): 101-104.
48. Qi D., Gao M., Li X., Lin J., Immobilization of Pectinase onto Porous Hydroxyapatite/Calcium Alginate Composite Beads for Improved Performance of Recycle, *ACS Omega*, 2020; 5(32): 20062–20069. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01625>
49. Jana S., Alginate Biomaterial. Springer, Singapore, 2023, 425 p.
50. Bilal M., Rasheed T., Iqbal H.M.N., Hu H., Wang W., Zhang X., Novel characteristics of horseradish peroxidase immobilized onto the polyvinyl alcohol-alginate beads and its methyl orange degradation potential, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017; 105: 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.042>
51. Dai X.-Y., Kong L.-M., Wang X.-L., Zhu Q., Chen K., Zhou T., Preparation, characterization and catalytic behavior of pectinase covalently immobilized onto sodium alginate/graphene oxide composite beads, *Food Chem.*, 2018; 253: 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.157>
52. Bedade D.K., Sutar Y.B., Singhal R.S., Chitosan coated calcium alginate beads for covalent immobilization of acrylamidase: Process parameters and removal of acrylamide from coffee, *Food Chem.*, 2019; 275, 2019: 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.090>
53. Quiroga E., Illanes C.O., Ochoa N.A., Barberis S., Performance improvement of araujiain, a cystein phytoprotease, by immobilization within calcium alginate beads, *Process Biochem.*, 2011; 6(4): 1029-1034. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.012>
54. Keerti, Gupta A., Kumar V., Dubey A., Verma A.K., Kinetic Characterization and Effect of Immobilized Thermostable β -Glucosidase in Alginate Gel Beads on Sugarcane Juice, *Int. J. Schol. Not.*, 2014; 2014: 178498. <https://doi.org/10.1155/2014/178498>
55. Mushollaeni W., Supartini N., Rusdiana E., Toxicity Test of Alginate from Sargassum and Padina on the Liver of Mice, *Food Public Health*, 2014; 4(4): 204-208. <https://doi.org/10.5923/j.fph.20140404.05>
56. Makarova A.O., Derkach S.R., Khair T., Kazantseva M.A., Zuev Y.F., Zueva, O.S., Ion-Induced Polysaccharide Gelation: Peculiarities of Alginate Egg-Box Association with Different Divalent Cations, *Polymers*, 2023; 15: 1243. <https://doi.org/10.3390/polym15051243>
57. Zueva O.S., Khair T., Derkach S.R., Kazantseva M.A., Zuev Y.F., Strontium-Induced Gelation of Sodium Alginate in the Presence of Carbon Nanotubes: Elemental Analysis and Gel Structure. *J. Compos. Sci.*, 2023; 7: 286. <https://doi.org/10.3390/jcs7070286>
58. Yang C.-H., Yen C.-C., Jheng J.-J., Wang C.-Y., Chen S.-S., Huang P.-Y., Huang K.-S. Shaw J.-F., Immobilization of *Brassica oleracea* Chlorophyllase 1 (BoCLH1) and *Candida rugosa* Lipase (CRL) in Magnetic Alginate Beads: An Enzymatic Evaluation in the Corresponding Proteins. *Molecules*, 2014; 19: 11800-11815. <https://doi.org/10.3390/molecules190811800>
59. Kumar A., Bilal M., Ferreira L.F.R., Kumaru M., Microbial Biomolecules: Emerging Approach in Agriculture, Pharmaceuticals, and Environmental Management, Academic Press, Chennai, India, 2023, 540 p.
60. Chaudhari S.A., Kar J.R., Singhal R.S., Immobilization of proteins in alginate: functional properties and applications, *Curr. Org. Chem.*, 2015; 19(17): 1732–1754. <https://doi.org/10.2174/1385272819666150429232110>
61. Tielen P., Kuhn H., Rosenu F., Jaeger K.-E., H.-C. Flemming, Wingender J., Interaction between extracellular lipase LipA and the polysaccharide alginate of *Pseudomonas aeruginosa*, *BMC Microbiol.*, 2013; 13(1): 1-12. <https://doi.org/10.1186/1471-2180-13-159>

Информация об авторах / Information about the authors

М.С. Лавлинская – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж; старший научный сотрудник НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

M.S. Lavlinskaya – PhD (Chem), Senior Researcher, Department of Biophysics and Biotechnology, Voronezh State University, Voronezh; Senior Researcher of Bioresource Potential of the Seaside Territory Laboratory, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com



А.В. Сорокин – младший научный сотрудник кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж; младший научный сотрудник НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

Ю.Ф. Зуев – д.х.н., проф., руководитель лаборатории биофизической химии наносистем, Казанский институт биохимии и биофизики, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

М.Г. Холявка – д.б.н., доц., профессор кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж; профессор кафедры «Физика» Севастопольского государственного университета, Севастополь, Россия

В.Г. Артюхов – д.б.н., проф., заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

A.V. Sorokin – Junior Researcher, Department of Biophysics and Biotechnology, Voronezh State University, Voronezh; Junior Researcher of Bioresource Potential of the Seaside Territory Laboratory, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, e-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

Yu. F. Zuev – Doctor of Science (Chem), professor, Head of The Laboratory of Biophysical Chemistry of Nanosystems, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia, e-mail: yufzuev@mail.ru

M.G. Holyavka – Doctor of Science (Biol), professor, Department of Biophysics and Biotechnology, Voronezh State University, Voronezh, professor of Physics Department, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, e-mail: holyavka@rambler.ru

V.G. Artyukhov – Doctor of Science (Biol), professor, Head of the Biophysics and Biotechnology Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: artyukhov@bio.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 29.07.2023; одобрена после рецензирования 04.09.2023; принята к публикации 06.09.2023.

The article was submitted 29.07.2023; approved after reviewing 04.09.2023; accepted for publication 06.09.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ


Научная статья

УДК 544.23.022.346: 544.723.5

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11728

Влияние дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционного суперабсорбента на основе хитозана

Андрей Викторович Сорокин, Мария Сергеевна Лавлинская 

Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, maria.lavlinskaya@gmail.com 

Аннотация. Композиционные суперабсорбенты, сочетающие в себе как акрилатные, так и биодegradуемые звенья, являются более экологичными продуктами по сравнению с полностью синтетическими аналогами, однако их равновесная степень набухания, Q_e , как правило, ниже, чем у последних. В связи с чем поиск новых подходов по увеличению этого параметра является актуальной задачей современной химии. Перспективным способом решения этой задачи представляется использование пластификаторов – низкомолекулярных соединений, повышающих сегментарную и молекулярную подвижность макромолекул. Целью настоящей работы является исследование влияния присутствия дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционных суперабсорбентов, содержащих хитозан. Дибутилсебагинат известен как пластификатор многих промышленно значимых полимеров, в том числе, производных целлюлозы, а также является менее токсичным по сравнению с часто применяемыми фталатами. Радиальной осадительной полимеризацией с веществным иницированием получены суперабсорбенты на основе акриловой кислоты и акриламида, содержащие 10 % масс. хитозана с различными молекулярными массами: 20, 200 и 600 кДа. Структура получаемых суперабсорбентов подтверждена методом ИК-Фурье-НПВО-спектроскопии, а морфология их поверхностей изучена растровой электронной микроскопией. Найдено, что с повышением молекулярной массы используемого полисахарида наблюдается снижение равновесной степени набухания образующегося композиционного суперабсорбента в дистиллированной воде. В случае набухания в 0.15 М растворе NaCl происходит резкое снижение значений Q_e . Присутствие дибутилсебагината повышает равновесную степень набухания в дистиллированной воде суперабсорбентов, полученных на основе хитозана с молекулярными массами 200 и 600 кДа. Повышение значений Q_e коррелирует с величиной молекулярной массы полисахарида: чем она выше, тем ярче выражен эффект присутствия дибутилсебагината. Исследование кинетики набухания суперабсорбентов показало, что вне зависимости от присутствия дибутилсебагината процесс является двухстадийным: наблюдается этап быстрой и медленной сорбции воды. С использованием математических кинетических моделей показано, что набухание контролируется хемосорбцией, а на медленной стадии набухания существенную роль играет диффузия молекул воды внутри фазы суперабсорбента. Таким образом, использование дибутилсебагината – перспективный подход к повышению равновесной степени набухания композиционных суперабсорбентов на основе хитозана с молекулярной массой более 200 кДа.

Ключевые слова: композиционные суперабсорбенты, хитозан, дибутилсебагинат, пластификация, кинетика набухания, равновесная степень набухания.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030 Севастопольского государственного университета, стратегический проект № 3. Данные ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Сорокин А.В., Лавлинская М.С. Влияние дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционного суперабсорбента на основе хитозана // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 938-947. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11728>



Original article

The influence of dibutyl sebacate on the sorption properties of a composite superabsorbent based on chitosan

Andrey V. Sorokin, Maria S. Lavlinskaya[✉]

Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, maria.lavlinskaya@gmail.com[✉]

Abstract. Composite superabsorbents, combining both acrylate and biodegradable units, are more environmentally friendly products compared to fully synthetic analogues, however, their equilibrium degree of swelling Q_e , usually, lower than the latter. Therefore, the search for new approaches to increase this parameter is an urgent task of modern chemistry. A promising way to solve this problem seems to be the use of plasticizers - low-molecular compounds that increase the segmental and molecular mobility of macromolecules. The purpose of this study was investigation of the effect of the presence of dibutyl sebacate on the sorption properties of composite superabsorbents containing chitosan. Dibutyl sebacate is known as a plasticizer for many industrially important polymers, including cellulose derivatives, and is also less toxic than commonly used phthalates. Superabsorbents based on acrylic acid and acrylamide containing 10 wt.% chitosan with different molecular weights: 20, 200, and 600 kDa were obtained by radical precipitation polymerization with substance initiation. The structure of the resulting superabsorbents was confirmed by FTIR spectroscopy, and the morphology of their surfaces was studied by scanning electron microscopy. With an increase in the molecular weight of the polysaccharide used, a decrease in the equilibrium degree of swelling of the resulting composite superabsorbent in distilled water was observed. In the case of swelling in a 0.15 M NaCl solution, a sharp decrease in Q_e values occurred. The presence of dibutyl sebacate increased the equilibrium degree of swelling in distilled water of superabsorbents obtained based on chitosan with molecular weights of 200 and 600 kDa. The increase in Q_e values correlated with the molecular weight of the polysaccharide: the higher it was, the more pronounced was the effect of the presence of dibutyl sebacate. A study of the swelling kinetics of superabsorbents showed that, regardless of the presence of dibutyl sebacate, the process is two-stage: a stage of fast and slow water sorption was observed. Using mathematical kinetic models, it was shown that swelling was controlled by chemisorption, and at the slow stage of swelling, the diffusion of water molecules inside the superabsorbent phase played a significant role. Thus, the use of dibutyl sebacate is a promising approach to increasing the equilibrium degree of swelling of composite superabsorbents based on chitosan with a molecular weight of more than 200 kDa.

Keywords: composite superabsorbents, chitosan, dibutyl sebacate, plasticization, swelling kinetics, equilibrium degree of swelling.

Acknowledgments: the study was supported by the Priority-2030 program of Sevastopol State University, strategic project No. 3. IR spectroscopy and scanning electron microscopy data were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

For citation: Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S. The influence of dibutyl sebacate on the sorption properties of a composite superabsorbent based on chitosan. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 938-947. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11728>

Введение

Мировое изменение климата не проходит бесследно для Российской Федерации. Так многие южные европейские регионы РФ всегда славились своими плодородными землями, способными вырастить огромное количество промышленно значимых сельскохозяйственных культур. Однако малоснежные зимы, длительные летние засухи, ветровая эрозия и рост антропогенного воздействия приводят к значительному ухудшению качества

почвы, что негативно сказывается и на эффективности хозяйственной деятельности человека. Согласно Доктрине продовольственной безопасности Российской Федерации следует защищать и сохранять сельскохозяйственные угодья от водной и ветровой эрозии, а также опустынивания. Обеспечить выполнение указанных критериев может внедрение в агротехнологии суперабсорбентов – полимерных материалов, способных поглощать, удерживать и контролируемо высвобождать жидкости, прежде всего –

воду, в количествах, в сотни раз превосходящих их собственную массу [1].

Одним из важнейших параметров, обеспечивающих возможность практического использования суперабсорбентов, является равновесная степень набухания суперабсорбента Q_e – максимальное количество жидкости, которое может поглотить полимер [2]. На величину этого параметра оказывают влияние различные факторы, среди которых среда набухания и состав суперабсорбента [3]. Так, например, известно, что для композиционных суперабсорбентов, включающих в состав различные полисахариды, наблюдается значительное снижение равновесной степени набухания с увеличением доли этого компонента [4, 5]. Этот факт может значительно сузить возможности применения композиционных суперабсорбентов, являющихся более экологичными продуктами, масштабное использование которых сопровождается меньшей экологической нагрузкой на окружающую среду, по сравнению с аналогами, не содержащими биodeградируемых углеводных фрагментов. В связи с этим поиск способов увеличения равновесной степени набухания композиционных суперабсорбентов является актуальной задачей современной химии полимеров.

Анализ литературных данных на обозначенную выше тему позволил выявить ряд подходов, используемых для увеличения водопоглощающей способности суперабсорбентов. Так, Кабири и соавторы [6] предложили подход, заключающийся в развитии поверхности суперабсорбента на основе акриловой кислоты путем введения порогенов – гидрокарбоната натрия, ацетона или их смеси – для придания суперабсорбенту пористой структуры. В результате показано, что такая модификация приводит к увеличению скорости набухания образцов суперабсорбентов и повышению равновесной степени набухания на 10 %. Однако подобный подход не обеспечивает значительного увеличения целевого параметра,

и, кроме того, может негативно сказываться на механической прочности суперабсорбентов, что также является важным параметром для их промышленного использования.

В предыдущей нашей работе мы показали, что внесение 5% масс. дибутилсукцината в композиционные суперабсорбенты, содержащие 10 или 20% масс. натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, приводит к повышению равновесной степени набухания до 51% [5]. Подобный эффект достигается за счет подавления возможности образования дополнительных поперечных водородных связей между фрагментами карбоксиметилцеллюлозы, акриламида и акриловой кислоты – эффект пластификации. Кроме того, стоит отметить, что предложенный пластификатор – дибутиловый эфир алифатической янтарной кислоты – характеризуется значительно более низкой токсичностью по сравнению с традиционно широко применяемыми ароматическими фталатами. Рассмотренные аспекты позволяют использовать предложенный подход для дальнейшего масштабирования как исследований, так и синтеза суперабсорбирующих полимеров.

В настоящем исследовании мы хотим расширить спектр используемых для синтеза суперабсорбентов с улучшенной влагопоглощающей способностью полисахаридов и пластификаторов. В связи с чем целью настоящей работы является исследование влияния присутствия дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционных суперабсорбентов, содержащих хитозан.

Экспериментальная часть

В работе использован хитозан с молекулярными массами 20, 200 и 600 кДа, степень деацетилирования – 0.73-0.78 (ЗАО «Биопрогресс», РФ). Акриловая кислота (extra pure, > 98%, Sigma Aldrich) дистиллировалась в вакууме непосредственно перед синтезом суперабсорбентов ($T_{кип} = 45^\circ\text{C}/15 \text{ мм.рт.ст.}$). Акриламид,



N,N-метилден-бис-акриламид, персульфат калия (все extra pure, >98%, Sigma Aldrich) очищались перекристаллизацией из воды. Ледяная уксусная кислота, обезвоженный изопропиловый спирт и гидроксид калия (ч.д.а., ООО «Вектон») использовались для растворения хитозана и пост-синтетической обработки суперабсорбентов. Бутанол-1 и себаценовая кислота (х.ч., ООО «Вектон») использовались в синтезе дибутилсебацата без дополнительной очистки. Дибутилсебацат (ДБС) получали согласно методике, представленной в [7].

Синтез суперабсорбентов осуществляли по следующей методике: 0.440 г хитозана помещали в термостатируемый реактор, снабженный холодильником, механической мешалкой и линией подачи азота для дегазации, и растворяли при интенсивном перемешивании в 50 см³ 2%-ной масс. уксусной кислоты. Затем в реактор вносили раствор, содержащий 10 мл воды, 3.000 г акриловой кислоты, 1.000 г акриламида, 0.044 г персульфата калия и 0.022 г *N,N*-метилден-бис-акриламида, и выдерживали при 80°C в течение 2 ч. Полученный продукт растирали с 1.63 г гидроксида калия, растворенном в 10 см³ дистиллированной воды, погружали в изопропиловый спирт и оставляли в течение суток для удаления растворимых соединений и избытка воды, перемалывали с 2 (0.088 г) или 5 (0.220 г)% масс. дибутилсебацата, и сушили в вакууме до постоянной массы. После сушки выход продуктов составлял 87-92%. Полученные суперабсорбенты не растворялись в воде, этаноле, изопропиловом спирте и ацетоне. Полиакрилатный образец сравнения получали аналогичным способом, за исключением внесения хитозана в реакционную массу.

Для подтверждения структуры полученных суперабсорбентов использовали метод ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приборе Bruker Vertex 70

(Bruker Optics GmbH), оснащенным НПВО-приставкой Platinum с призмой из селенида цинка. Диапазон регистрации составлял 400-4000 см⁻¹, разрешение – 2 см⁻¹, съемка осуществлялась в течение 4 циклов по 32 сканирования каждый. Полученные результаты обрабатывали с помощью ПО Omnic 9.0.

Для исследования морфологии поверхности синтезированных суперабсорбентов использовали метод растровой электронной микроскопии. Микрофотографии получали на приборе JEOL JSM-6380LV (JEOL), образцы перед исследованием напыляли золотом, толщина покрытия составляла 10 нм.

Исследование кинетики набухания и определение величины равновесной степени набухания осуществляли в дистиллированной воде (рН=6.5±0.3) или в 0.15 М растворе NaCl согласно методике, представленной в [8]. Равновесную степень набухания, Q_e , или степень набухания в момент времени t , Q_t , рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_1 и m_0 – массы набухшего и сухого образцов, г, соответственно. Эксперимент для каждого образца повторялся трижды. Полученные результаты обрабатывали с помощью ПО MS Excel, и представляли в виде значения ± стандартное отклонение, рассчитав из результатов трех независимых экспериментов ($n=3$, $P=0.95$).

Для исследования механизма набухания суперабсорбентов результаты экспериментов по кинетике набухания обрабатывали с помощью известных математических моделей:

кинетическая модель набухания псевдопервого порядка [9]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \quad (2)$$

кинетическая модель набухания псевдодвухго порядка [10]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (3)$$

модель Ритгера-Пеппаса [11]:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} = k \times t^n, \quad (4)$$

или в логарифмической форме:

$$\ln F = \ln Q_t - \ln Q_e = \ln k + n \ln t, \quad (5)$$

где k_1 или k_2 – константа скорости набухания модели псевдопервого или псевдодвухго порядка, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; F – фракционная степень набухания в момент времени t ; k – структурный параметр, n – степенной показатель, отражающий тип диффузии.

Для определения коэффициента диффузии использовали метод кратковременной аппроксимации [12], который применим только на ранних стадиях набухания, не превышающих 60% от равновесного значения. Для сферических частиц коэффициент диффузии, D , $\text{см}^2/\text{мин}$, рассчитывается по формуле [13]:

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}}, \quad (6)$$

где r – радиус частицы, см. Величина тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах $Q_t/Q_e - t^{1/2}$, соответствует значению коэффициента диффузии.

Обсуждение результатов

Синтез суперабсорбентов на основе хитозана. Суперабсорбенты с различным содержанием полисахарида получали свободнорадикальной осадительной полимеризацией в водной среде при температуре 80°C с использованием вещества инициирования. В качестве источника биodeградируемых звеньев был выбран хитозан – модифицированный полисахарид, получаемый деацетилированием природного хитина. Представляет собой статистический линейный сополимер D -глюкозамина и N -ацетил- D -глюкозамина, соединенных между собой $1,4$ - β -гликозидными связями. Соотношения реагирующих компонентов были выбраны на основе ранее проведенного исследования [4] как обеспечивающие максимальную величину равновесной степени набухания.

Механизм образования пространственной структуры суперабсорбента

можно описать следующим образом: в результате термического распада инициатора персульфата калия образуются сульфат-ионы-радикалы, превращающиеся в гидроксид-радикалы после контакта с водой и после взаимодействующие с амино- и гидроксильными группами хитозана. В результате этого процесса образуются макрорадикалы, которые хаотично взаимодействуют с сомономерами акриловой кислотой и акриламидом, образуя привитые цепи на полисахаридных макромолекулах, и сшивающим агентом N,N -метилден-бис-акриламидом. Обрыв растущих цепей происходит преимущественно за счет рекомбинации, формирующей пространственную сетку полимера (схема 1).

Типичный ИК-спектр суперабсорбента на основе хитозана (рис. 1) содержит следующие характеристические полосы пропускания: при 1121 и 1162 см^{-1} , отвечающие колебаниям пиранозного цикла, включая неразрешившиеся моды колебаний C-OH и C-O-C , и гликозидной связи фрагментов хитозана соответственно; полосы при 1397 и 1456 см^{-1} , описывающие симметричные и асимметричные колебания диссоциированных карбоксильных групп остатков акриловой кислоты; при 1556 и 1662 см^{-1} – амид II и амид I остатков акриламида, сшивающего агента и хитозана, при 2923 и 3195 см^{-1} , отражающие колебания метиленовых групп и ассоциированных гидроксильных групп остатков хитозана и связанных с полимером молекул воды [14, 15]. В ИК-спектрах образцов, содержащих дибутилсебацат, появляется новая полоса пропускания в области 1736 см^{-1} – валентные колебания $-\text{COO}-$ сложного эфира [16].

Исследование морфологии поверхности образцов показало (рис. 2), что введение хитозана приводит к образованию более развитой поверхности. Для синтетического акрилатного суперабсорбента характерна гладкая поверхность с явно выраженными слоистыми следами сколов, в

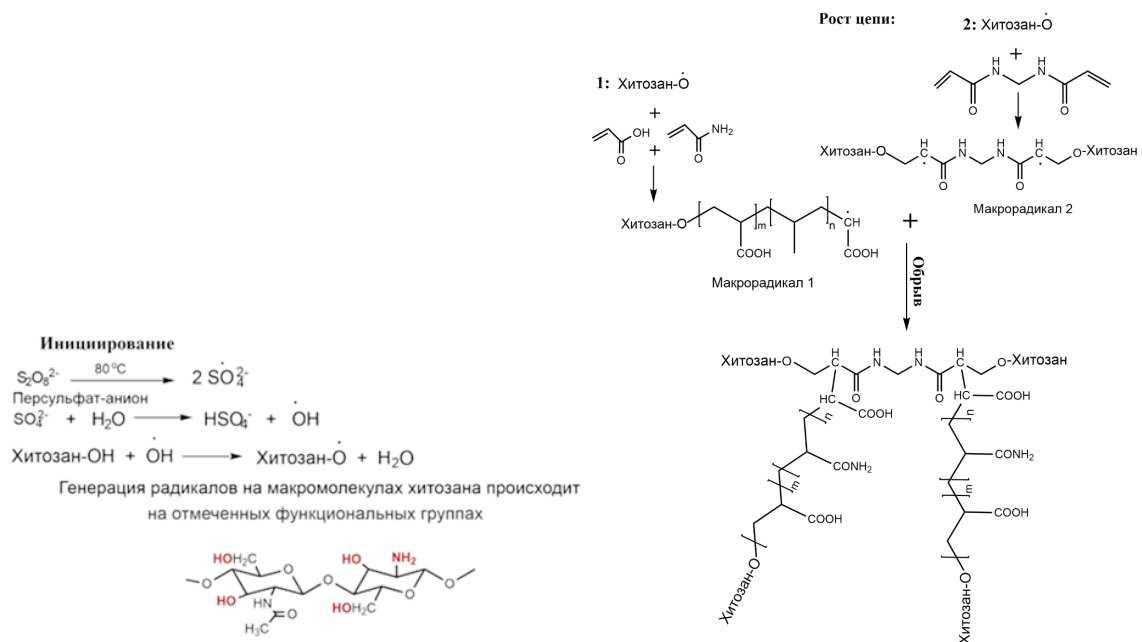


Схема 1. Предполагаемый механизм процесса образования композиционного суперабсорбента.
 Scheme 1. The possible mechanism of the superabsorbent formation

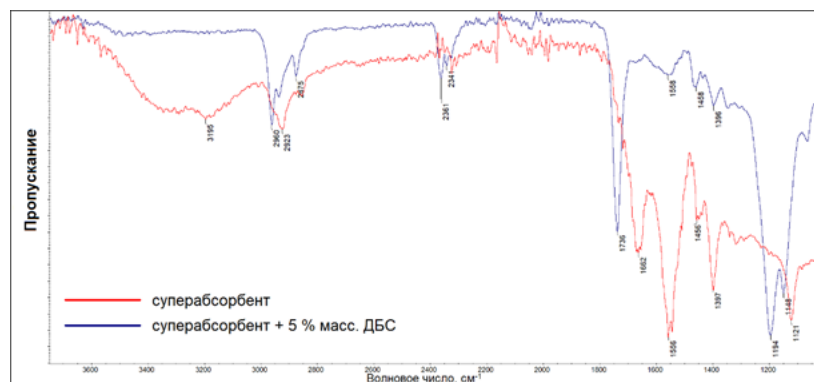


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных суперабсорбентов
 Fig. 1. The FTIR spectra of the superabsorbents obtained

то время как композиционные полимеры, содержащие хитозан, имеют поверхность, покрытую системой углублений и выступов. Изменение морфологии поверхности хитозансодержащих суперабсорбентов по сравнению с акрилатным аналогом указывает на включение хитозана в состав композиционного суперабсорбента.

Сорбционные свойства композиционных суперабсорбентов. Известно, что способность к набуханию суперабсорбирующих полиэлектролитов определяется не только их составом, но и средой набухания, в первую очередь – величиной

ионной силы раствора [17]. Значения равновесной степени набухания определяли в дистиллированной воде и растворе хлорида натрия (табл. 1). Как видно из представленных данных, величина Q_e уменьшается с увеличением величины молекулярной массы хитозана вне зависимости от присутствия дибутилсебагината (ДБС). Для образцов, полученных с использованием хитозана с молекулярной массой (ММ) 20 кДа (ХТ320, где число после дефиса – массовый процент содержания ДБС), присутствие добавки не оказывает значительного влияния на равно-

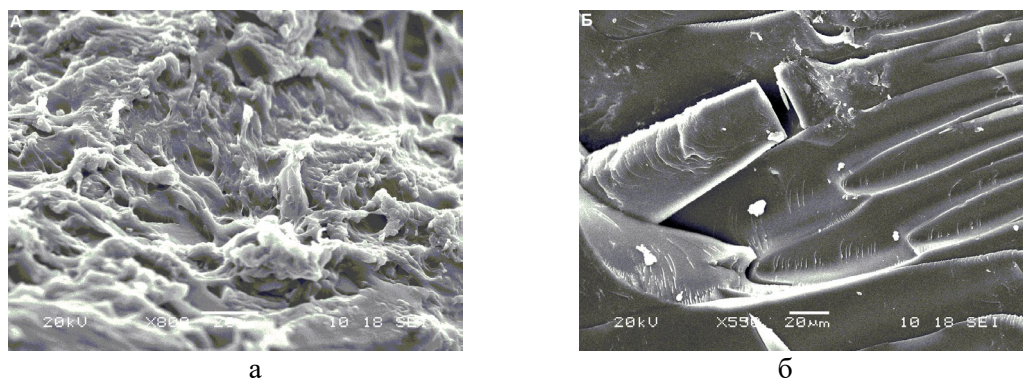


Рис. 2. Микрофотографии поверхности суперабсорбентов: а – содержащих 10 % масс. хитозана, б – акрилатного суперабсорбента

Fig. 2. The SEM images of the chitosan-based (A) and acrylate (B) superabsorbents

Таблица 1. Величины равновесной степени набухания композиционных суперабсорбентов в различных средах.

Table 1. Equilibrium swelling ratio values of the superabsorbents obtained.

№ п/п	Образец	Равновесная степень набухания, Q_e	
		Дистиллированная вода	0.15 М NaCl
1	ХТ320-0	520±6	57±0.9
2	ХТ320-2	526±5	55±0.2
3	ХТ320-5	524±7	56±0.6
4	ХТ3200-0	340±9	49±0.4
5	ХТ3200-2	412±4	53±0.3
6	ХТ3200-5	385±7	51±0.3
7	ХТ3600-0	314±6	43±0.2
8	ХТ3600-2	389±5	50±0.4
9	ХТ3600-5	400±5	51±0.5

весную степень набухания. Для полимеров, синтезированных на основе хитозана с ММ 200 кДа (образцы ХТ3200), наблюдается увеличение значений равновесной степени набухания при внесении ДБС. Такое же поведение характерно и для суперабсорбентов, полученных с хитозаном с ММ 600 кДа (образцы ХТ3600), причем для последних эффект наиболее выражен: при внесении 5% масс. дибутилсебагината величина Q_e увеличивается на 27%.

Значения равновесной степени набухания суперабсорбентов в растворе электролита значительно ниже значений, достигаемых в дистиллированной воде вне зависимости от присутствия ДБС. Этот ожидаемый результат объясняется снижением осмотического давления в фазе

суперабсорбента, а также эффектом электростатического экранирования ионов [18].

На рис. 3 представлена зависимость степени набухания от времени контакта суперабсорбентов с дистиллированной водой – кинетика сорбции. Кинетические кривые, полученные для всех образцов, имеют схожую форму: на них можно выделить две стадии – быстрое и медленное набухание, после которого происходит достижение равновесия.

Для уточнения механизма взаимодействия суперабсорбентов с водой и влияния присутствия дибутилсебагината на этот процесс, эти результаты были обработаны с помощью математических кинетических моделей набухания (рис. 4). Для обработки выбраны образцы ХТ3600-0 и

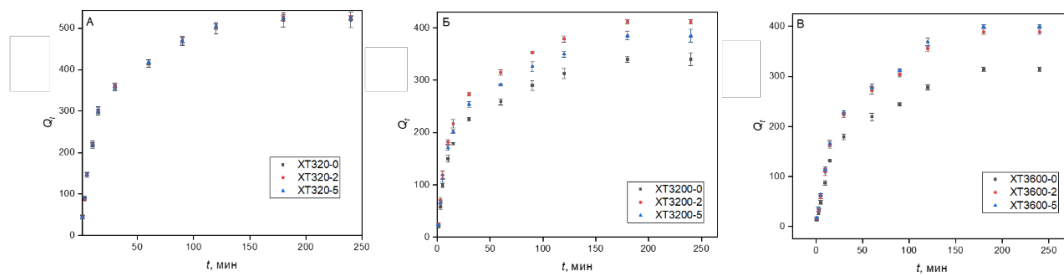


Рис. 3. Кинетические кривые набухания суперабсорбентов, полученных на основе хитозана с молекулярной массой 20 кДа (А), 200 кДа (Б) и 600 кДа (В). Эксперименты проведены в дистиллированной воде.

Fig. 3. The swelling kinetic profiles of superabsorbents based on chitosan with molecular weight of 20 kDa (A), 200 kDa (B), and 600 kDa (C). The results were obtained in distilled water.

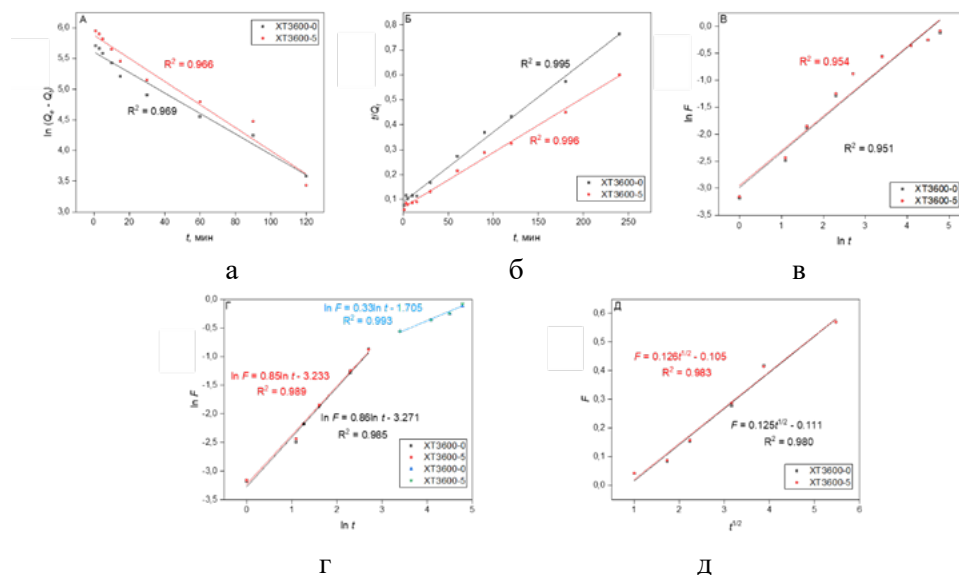


Рис. 4. Обработка экспериментальных данных по кинетике набухания математическими моделями: а – модель псевдопервого порядка; б – модель псевдовторого порядка; в – модель Ритгера-Пеппаса; г – модель Ритгера-Пеппаса, примененная отдельно для быстрой и медленной стадий сорбции; д – определение коэффициента диффузии методом краткосрочной аппроксимации.

Fig. 4. Processing of the experimental data by the kinetic mathematical models: а is pseudo-first-order model; б is pseudo-second-order model; в is Ritger-Peppas model; г is Ritger-Peppas model applied separately for both fast and slow sorption stages; д is diffusion coefficient evaluation.

ХТ3600-5, для которых эффект присутствия ДБС выражен наиболее ярко. На основании величины коэффициента детерминации R^2 выбиралась модель, наиболее адекватно описывающая процесс сорбции воды. Установлено, что для обоих образцов, т.е. вне зависимости от присутствия дибутилсебацата, такой является модель псевдовторого порядка ($R^2 > 0.99$). Эта модель основана на концепции хемо-

сорбции, таким образом, можно заключить, что именно этот фактор контролирует набухание синтезированных суперабсорбентов.

Способ проникновения молекул воды в фазу суперабсорбента также может оказывать влияние на набухающую способность полимера. Для того чтобы выявить тип диффузии воды, модель Ритгера-Пеппаса была отдельно применена к быстрой и медленной стадиям сорбции (рис. 4г).

Графически найденные значения степенного показателя n для обоих полимеров на этапе быстрой сорбции отвечают условию $0.5 < n < 1$, что соответствует аномальной или нефиковской диффузии, при которой скорость релаксации полимерной сетки и скорость диффузии молекул воды внутри нее практически равны [19]. При переходе к медленной стадии сорбции, значение n изменяется ($n < 0.5$), что указывает на процесс псевдофиковской диффузии, при котором скорость релаксации полимерной сетки значительно ниже скорости диффузии молекул воды. Подобное поведение характерно для полимеров с высокой степенью ионизации [20]. Таким образом, можно заключить, что на медленной стадии сорбции диффузия молекул воды внутрь полимерной фазы также оказывает значительное влияние на процесс набухания суперабсорбентов. Также стоит отметить, что внесение дибутилсебацата не оказывает влияния на тип диффузии.

На рис. 4д представлены зависимости фракционного набухания суперабсорбентов от $t^{1/2}$, необходимые для расчета коэффициента диффузии методом краткосрочной аппроксимации. Результаты определения значения величины D коррелируют с результатами, полученными в ходе обработки экспериментальных данных, и показывают практически равные значения коэффициента диффузии (0.125

и 0.126 см²/мин для образцов ХТ3600-0 и ХТ3600-5 соответственно) на этапе быстрой сорбции для обоих рассматриваемых суперабсорбентов.

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что повышение молекулярной массы хитозана, используемого при синтезе композиционного суперабсорбента, приводит к снижению равновесной степени набухания последнего. Внесение дибутилсебацата повышает значения Q_e для полимеров, полученных на основе хитозана со значениями молекулярных масс 200 и 600 кДа и не оказывает влияния на суперабсорбент, синтезированный на основе хитозана с молекулярной массой 20 кДа. Для всех полученных суперабсорбентов характерен двухстадийный механизм набухания, контролируемый хемосорбцией воды, однако, на второй стадии – медленное набухание – возрастает влияние диффузии воды.

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. Li S., Gang C., Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts, *J. Clean. Prod.*, 2020; 251: 119669. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119669>
2. Ahmed E.M., Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *J. Adv. Res.*, 2015; 6: 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
3. Ganji F., Farahani S.V., Vasheghani-Farahani E., Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review, *Iran. Polym. J.*, 2010; 19: 375-398.

4. Sorokin A., Lavlinskaya M., Synthesis of the superabsorbents enriched in chitosan derivatives with excellent water absorption properties, *Polym. Bull.*, 2022; 79: 407-427. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03521-9>
5. Sorokin A., Sukhanov P., Popov V., Kannykin S., Lavlinskaya M., A new approach to increasing the equilibrium swelling ratio of the composite superabsorbents based on carboxymethyl cellulose sodium salt, *Cellulose*, 2022; 29: 159-173. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04326-3>
6. Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Novel approach to highly porous superabsorbent hydrogels: synergistic effect of porogens on porosity and swelling rate, *Polym. Int.*



- 2003; 52; 1158-1164.
<https://doi.org/10.1002/pi.1218>
7. Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S., Olshannikova S.S., Holyavka M.G. Patent RF, № 2778234, 2022. (In Russ.)
8. Borsagli F.G.L.M., Ciminelli V.S.T., Ladeira C.L., Haas D.J., Lage A.P., Mansur H.S., Multi-functional eco-friendly 3d scaffolds based on n-acyl thiolated chitosan for potential absorption of methyl orange and antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*, *J. Env. Chem. Eng.*, 2019; 7: 103286. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103286>
9. Revellame E.D., Fortela D.L., Sharp W., Hernandez R., Zappi M.E., Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Eng. Technol.*, 2020; 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
10. Ho Y., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 1999; 34; 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
11. Peppas N.A., Khare A.R., Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1993; 11: 1-35. [https://doi.org/10.1016/0169-409X\(93\)90025-Y](https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90025-Y)
12. Olad A., Zebhi H., Salari D., Mirmohseni A., Reyhanitabar A., A promising porous polymer-nanoclay hydrogel nanocomposite as water reservoir material: synthesis and kinetic study, *J. Porous Mater.*, 2018; 25: 665-675. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0479-x>
13. Ritger P.L., Peppas N.A., A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *J. Control. Release*, 1987; 5: 37-42. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90035-6](https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90035-6)
14. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K., Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018; 115: 754-761. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.072>
15. Liu X., Li X., Lu Z., Miao X., Feng Y., Modified acrylic-based superabsorbents with hydrophobic monomers: synthesis, characterization and swelling behaviors, *J. Polym. Res.*, 2010; 18: 897-905. <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9487-0>
16. Arokiaraj R.G., Raju R., Ravikumar S., Sivakumar K., Bhanuprakash P., Pandiyan V., Excess thermodynamic properties and FTIR studies of binary mixtures of aniline with esters at different temperatures, *Chem. Data Collect.*, 2022; 37: 100807. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100807>
17. Richbourg N.R., Peppas N.A., The swollen polymer network hypothesis: Quantitative models of hydrogel swelling, stiffness, and solute transport, *Prog. Polym. Sci.*, 2020; 105: 101243. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101243>
18. Mahon R., Balogun Y., Oluyemi G., Njuguna J., Swelling performance of sodium polyacrylate and poly (acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt, *SN Appl. Sci.* 2020; 2: 17.
19. Peppas N.A., Brannon-Peppas L., Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods, *J. Food Eng.* 1994; 22: 189-210. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85861-037-5.50015-1>
20. Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A., Dynamic swelling behaviour of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003; 89: 1606-1613. <https://doi.org/10.1002/app.12337>

Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Сорокин – младший научный сотрудник НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет; Севастополь, Россия

М.С. Лавлинская – к.х.н., старший научный сотрудник НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет; Севастополь, Россия

A.V. Sorokin – Junior Researcher of Bioresource Potential of Seaside territory Laboratory, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, e-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

M.S. Lavlinskaya – PhD (Chem), Senior Researcher of Bioresource Potential of Seaside territory Laboratory, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

Статья поступила в редакцию 23.03.2023; одобрена после рецензирования 01.08.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 23.03.2023; approved after reviewing 01.08.2023; accepted for publication 02.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 631.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11729

Сорбция лабильных гумусовых веществ структурно-агрегатными фракциями эродированных черноземов

Аркадий Игоревич Громовик[✉],

Надежда Сергеевна Горбунова, Татьяна Анатольевна Девятова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, agrom.ps@mail.ru[✉]

Аннотация. Эрозионные процессы являются главной причиной деградации черноземов, которая происходит в основном в результате потери почвами органического вещества и ухудшения структурно-агрегатного состояния. Основная часть органического углерода ($C_{орг.}$) сосредоточена в макроагрегатах, поэтому деструкция макроагрегатных фракций является главной причиной потерь $C_{орг.}$ при развитии эрозионных процессов. Способность почв сохранять водоустойчивую структуру обусловлена сорбцией в них гумусовых веществ, обладающих амфифильными свойствами. В наибольшей степени такими свойствами обладают молодые фракции лабильных гумусовых веществ (ЛГВ), находящиеся в адсорбированном состоянии в микроагрегатах. Следовательно, количественное содержание ЛГВ в структурно-агрегатных фракциях является надежным индикатором их противоэрозионной устойчивости. Целью исследований являлось оценить роль адсорбированных ЛГВ в структурно-агрегатных фракциях черноземов в отношении их противоэрозионной устойчивости.

Задачи: провести полевые исследования эродированных черноземов; произвести отбор почвенных образцов и провести в них ряд лабораторных исследований по выявлению сорбционных свойств структурно-агрегатных фракций в отношении Сорг. и ЛГВ; доказать, что сорбция ЛГВ структурно-агрегатными фракциями играет существенную роль в сохранении водопрочной структуры черноземов.

Установлено, что в эродированных черноземах происходит деградация структурно-агрегатного состояния, сопровождающаяся ухудшением микроструктурности, снижением количества мезоагрегатов и коэффициента структурности, а также утратой водопрочной структуры. Показано, что сорбция ЛГВ структурно-агрегатными фракциями играет существенную роль в сохранении водопрочной структуры черноземов. Установлено, что главную роль в сорбции Сорг. играют мезоагрегаты размером 5-1 мм, которые быстро утрачиваются почвой при развитии эрозионных процессов.

Ключевые слова: сорбция, структурно-агрегатные фракции, лабильное.

Для цитирования: Громовик А.И., Горбунова Н.С., Девятова Т.А. Сорбция лабильных гумусовых веществ структурно-агрегатными фракциями эродированных черноземов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 948-957. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11729>

Original article

Sorption of labile humus substances by structural-aggregate fractions of eroded chernozems

Arkady I. Gromovik[✉], **Nadezhda S. Gorbunova, Tatyana A. Devyatova**

Voronezh State University, Voronezh, Russia, agrom.ps@mail.ru[✉]

Abstract. Erosion processes are the main cause of degradation of chernozems, which occurs mainly as a result of the loss of soil organic matter and deterioration of the structural and aggregate state. The main part of organic carbon ($C_{org.}$) is concentrated in macroaggregates, therefore the destruction of macroaggregate fractions is the main cause of loss of $C_{org.}$ during the development of erosion processes. The ability of soils to maintain a water-resistant structure is due to the sorption of humus substances, which have amphiphilic properties in them. To



the greatest extent, such properties are possessed by young fractions of labile humus substances (LHS), present in an adsorbed state in microaggregates. Consequently, the quantitative content of LHS in structural-aggregate fractions is a reliable indicator of their anti-erosion resistance.

The goal of the research was the evaluation of the role of adsorbed LHS in the structural-aggregate fractions of chernozems in relation to their anti-erosion resistance.

Objectives: conduct field research of eroded chernozems; to select soil samples and conduct a series of laboratory studies of these samples for identification of the sorption properties of structural-aggregate fractions in relation to C_{org} and LHS; to prove that the sorption of LHS by structural-aggregate fractions plays a significant role in maintaining the water-resistant structure of chernozems.

It has been established that in eroded chernozems there is a degradation of the structural-aggregate state, accompanied by deterioration of microstructure, a decrease in the number of mesoaggregates and the coefficient of structure, as well as the loss of a water-resistant structure. It has been shown that the sorption of LHS by structural-aggregate fractions plays a significant role in maintaining the water-stable structure of chernozems. It was established that the main role in the sorption of C_{org} belongs to mesoaggregates with the size of 5-1 mm, which quickly lost by the soil during the development of erosion processes.

Keywords: sorption, structural-aggregate fractions, labile.

For citation: Gromovik A.I., Gorbunova N.S., Devyatova T.A. Sorption of labile humus substances by structural-aggregate fractions of eroded chernozems. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 948-957. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11729>

Введение

В условиях склонового типа местности, черноземы могут быть подвержены плоскостному смыву в результате развития эрозионных процессов [1-4]. По этой причине актуальной задачей является поиск новых подходов к выявлению и предотвращению деградации черноземов в результате эрозии [5-7]. Доля деградированных земель в ЦФО составляет около 165.7 тыс. га [8], при этом на эродированные почвы в Центральном Черноземье приходится примерно 30% [9]. Поэтому вопрос противоэрозионной защиты почв стоит остро.

Эрозионные процессы являются главной причиной деградации черноземов, которая происходит в основном в результате потери почвами органического вещества и ухудшения структурно-агрегатного состояния. Водоустойчивость структурно-агрегатных фракций обусловлена сорбцией в них C_{org} . На сегодняшний день вопрос взаимосвязи органического вещества почв с их структурно-агрегатным состоянием является дискуссионным.

Некоторые зарубежные ученые отмечают, что главная роль в аккумуляции C_{org} принадлежит макроагрегатам [10, 11]. Следовательно деструкция макроаг-

регатных фракций является главной причиной потерь C_{org} при развитии эрозионных процессов. Снижение доли крупных структурно-агрегатных фракций сопровождается обеднением почв потенциально-минерализуемым органическим веществом. При этом формирование крупных агрегатов лежит в основе почвенной секвестрации углерода [12]. Количество C_{org} возрастает с увеличением крупности водопрочных агрегатов. Утрата органического углерода в основном связана с разрушением макроагрегатов [13]. В результате утраты структурно-агрегатного состояния макроагрегаты диспергируются [11]. В результате деструкции свежее органическое вещество подвергается деполимеризации и разделяется на фрагменты разного размера, биомолекулы и частицы. В почве в свободном состоянии находится лишь малая часть органического вещества, основная же его доля связана с минеральной частью почвы [3]. Исследования зарубежных ученых [14] показывают, что почвенные фракции с высокой долей аллофанов больше всего аккумулируют C_{org} , в то время как фракции с высокой долей смектита имеют широкий диапазон сорбции C_{org} , а высокое содержание в составе

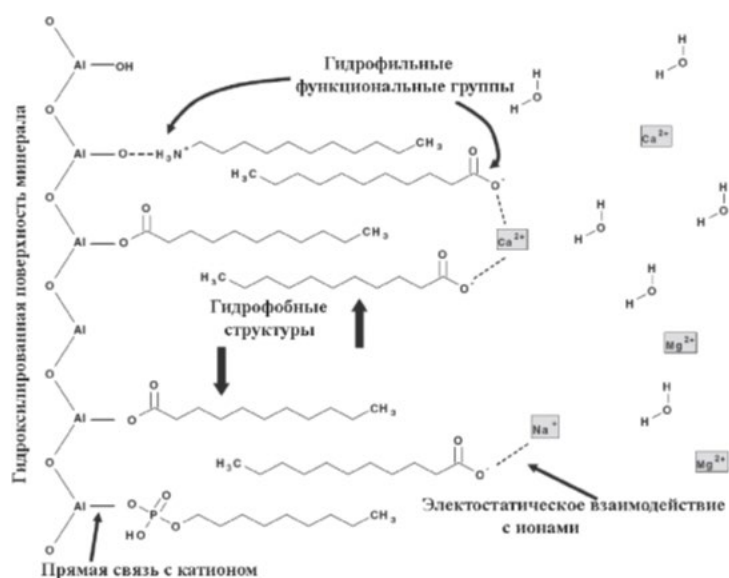


Рис. 1. Модель образования супрамолекулярного агрегата гуминовых веществ на поверхности минерала, предложенная Wershaw (1999)

Fig. 1. The model of the formation of a supramolecular aggregate of humic substances on the surface of a mineral, proposed by Wershaw (1999)

фракций коалинита резко снижает содержание $S_{орг}$. В конечном счете, сорбционная способность глинистых минералов почвы в отношении органического вещества зависит от ее гранулометрического состава, химических и биологических свойств, а также других факторов [3].

Водоустойчивость почвенных структурно-агрегатных фракций обусловлена, главным образом, сорбцией гумусовых веществ с амфифильными свойствами [15]. Одним из важных условий формирования органоминеральных комплексов является амфифильная природа органических веществ, которые содержат как гидрофобные, так и гидрофильные компоненты [16-18]. В жидкой среде амфифильные молекулы стабилизируются, образуя агрегаты. В почвенных же условиях эти молекулы формируют объединения мембраноподобных пленок, которые покрывают минеральные частицы [19]. На рисунке 1 представлена бислойная модель минерально-гуминового комплекса, предложенная Wershaw (1999), где гидрофильные части амфифильных биомолекул взаимодействуют с поверхностью минеральных частиц, а гидрофобные части защищены от полярной водной

связи вторым слоем амфифильного органического вещества. Гидрофобные части молекул слагают внутренний слой двухслойной мембраны, а гидрофильные – внешний слой. Гидрофобные области молекул внутреннего слоя обладают некоторой подвижностью и представляют собой аморфную фазу.

Kleber с соавторами [20] предложили новую многослойную модель органического вещества почвы. Согласно предложенной модели на химически активных поверхностях минеральных частиц происходит самосборка в агрегатоподобные структуры нерастворимых биомолекул органических веществ. В контактной зоне полярные функциональные группы амфифильных биомолекул взаимодействуют в результате лигандного обмена с однокоординированными гидроксильными группами, а возникающие гидрофобные взаимодействия в присутствии белковых материалов усиливают прочность сцеплений, создаваемых электростатическими связями (рис. 2). Гидрофобные части амфифильных молекул в предложенной модели также защищены от полярной водной связи. Прочность присоединения компонентов в гидрофобной зоне слабее, чем в

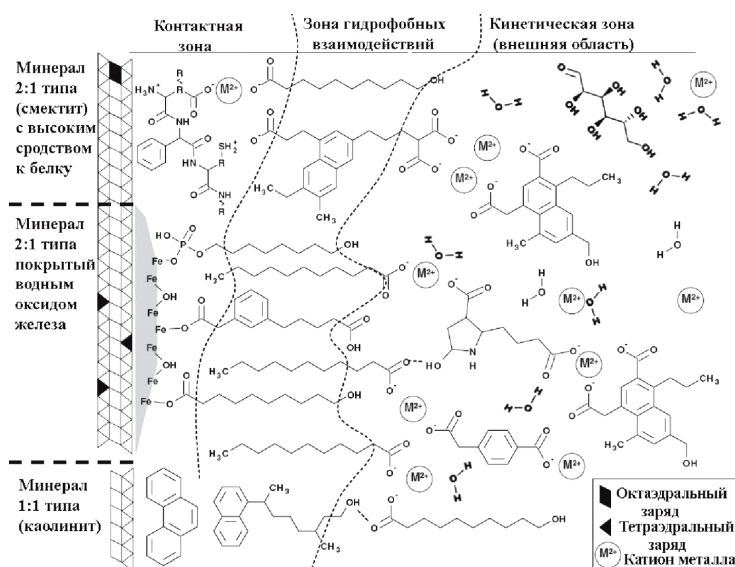


Рис. 1. Модель образования трехслойного супрамолекулярного ансамбля гуминовых веществ на поверхности минералов, предложенная Kleber и др. (2007)

Fig. 2. The model for the formation of a three-layer supramolecular ensemble of humic substances on the surface of minerals, proposed by Kleber et al. (2007)

контактной зоне, из-за чего они легче обмениваются с почвенным раствором. Органический материал в кинетической зоне слабо удерживается катионными мостиками и водородными связями, поэтому может обмениваться с окружающим почвенным раствором и имеет короткое время существования.

Таким образом, соединяясь друг с другом за счет гидрофобного связывания амфифильными гумусовыми веществами, тонкие ЭПЧ размером <0.01 мм формируют водоустойчивые структурно-агрегатные фракции [13, 16, 21, 22]. В наибольшей степени такими гидрофобными свойствами обладают молодые фракции лабильных гумусовых веществ, находящиеся в адсорбированном состоянии в микроагрегатах [21]. Следовательно, количественное содержание ЛГВ в структурно-агрегатных фракциях является надежным индикатором их противоэрозийной устойчивости.

Целью исследований являлось оценить роль адсорбированных ЛГВ в структурно-агрегатных фракциях черноземов в отношении их противоэрозийной устойчивости.

Задачи: провести полевые исследования эродированных черноземов; произвести отбор почвенных образцов и провести в них ряд лабораторных исследований по выявлению сорбционных свойств структурно-агрегатных фракций в отношении $S_{орг}$ и ЛГВ; доказать, что сорбция ЛГВ структурно-агрегатными фракциями играет существенную роль в сохранении водопроходной структуры черноземов.

Экспериментальная часть

Полевые работы проводились в Рамонском районе Воронежской области на базе ФГУП им. А.Л. Мазлумова. Объектом исследований послужила catena юго-западной экспозиции, длина которой составляла 1500 м, а крутизна 5° . Почвенные разрезы закладывались на водораздельном участке, в верхней и средней части склона cateny. Почвы классифицировали согласно классификации почв СССР (1977) [23] и WRB (2014) [24].

В качестве объектов исследований выступили выщелоченные черноземы (Voronian Chernozems Pachic по WRB-2014). Почвы водораздела относятся к малогумусным среднемощным видам. В верхней и средней частях склона почвы

Таблица 1. Результаты гранулометрического (над чертой) и микроагрегатного (под чертой) составов выщелоченных черноземов (n=6)

Table 1. Results of granulometric (above the line) and microaggregate (below the line) compositions of leached chernozems (n=6)

Глубина, см	Содержание фракций ($\bar{x} \pm s_{\bar{x}}$), % (размер частиц, мм)		Фактор дисперсности ($\bar{x} \pm s_{\bar{x}}$)	Фактор структурности ($\bar{x} \pm s_{\bar{x}}$)
	<0.001	<0.01		
Водораздел				
0-10	<u>20.0±0.3</u>	<u>42.7±1.0</u>	28±2	50±4
	5.5±0.1	21.1±0.4		
20-30	<u>22.2±0.2</u>	<u>43.9±1.1</u>	26±3	52±3
	5.8±0.2	19.9±0.3		
Верхняя часть склона				
0-10	<u>18.2±0.4</u>	<u>33.5±0.9</u>	42±3	37±5
	7.7±0.2	23.0±0.2		
20-30	<u>19.7±0.6</u>	<u>34.4±1.0</u>	39±2	39±4
	7.7±0.3	23.2±0.4		
Средняя часть склона				
0-10	<u>21.5±0.4</u>	<u>30.2±1.2</u>	48±4	34±2
	10.4±0.4	17.7±0.5		
20-30	<u>21.4±0.6</u>	<u>32.8±1.0</u>	40±3	36±3
	8.5±0.3	21.9±0.4		

относятся к слабо- и среднесмытым разновидностям. Все исследованные почвы характеризуются среднесуглинистым гранулометрическим составом.

В отобранных почвенных образцах выполнялись следующие виды анализов по соответствующим методикам: углерод органических соединений почвы ($C_{орг}$) по Тюрину в модификации Симакова; лабильные гумусовые вещества (ЛГВ) извлекались из почвы пирофосфатной вытяжкой (0.1 М $Na_2P_2O_7$) при pH 7.0 ед. с последующим определением в ней углерода лабильных гумусовых веществ ($C_{лгв}$) по Тюрину; содержание гумуса определяли расчетным методом с использованием коэффициента 1.724 [25]. Был определен ряд физических свойств почв: гранулометрический состав почвы определялся методом пипетки по Качинскому с предварительной обработкой образцов пирофосфатом натрия, в качестве диспергатора ЭПЧ; микроагрегатный состав определялся методом Качинского; структурно-агрегатный состав методом сухого и мокрого просеивания по Саввинову; расчетным методом определяли фактор

дисперсности (по Качинскому), фактор структурности (по Вадюниной), коэффициент структурности ($K_{стр.}$) и критерий водопрочности (АФИ). В полученных при сухом просеве структурно агрегатных фракциях (>10, 10-5, 5-1, 1-0.25 и <0.25 мм) определяли $C_{орг}$ и ($C_{лгв}$). Полученные результаты были обработаны статистически в программе Microsoft Excel 2010.

Обсуждение результатов

Содержание ЭПЧ >0.01 мм (физическая глина) в исследуемых почвах составляет от 30.2 до 43.9%, что позволяет классифицировать их как среднесуглинистые.

По результатам микроагрегатного анализа лучшей микроструктурой характеризуются черноземы не подверженные эрозии (водораздельная часть катены), в которых фактор дисперсности составляет 28% (табл. 1). В эродированных разновидностях этот показатель возрастает до 42-48%. Следовательно микроструктура этих почв менее прочная. Наибольшей способностью к оструктуриванию обладают

Таблица 2. Результаты структурно-агрегатного анализа (сухое просеивание – над чертой; мокрое – под чертой) выщелоченных черноземов (n=6)

Table 2. Results of structural-aggregate analysis (dry sifting – above the line; wet sifting – below the line) of leached chernozems (n=6)

Глубина, см	Содержание фракций ($\bar{x} \pm s_x$). % (размер. мм)					K _{стр.}	АФИ, %
	>10	10-5	5-1	1-0.25	<0.25		
$(\bar{x} \pm s_x)$							
Водораздел							
0-10	<u>28.0±1.6</u> -	<u>15.0±0.8</u> -	<u>42.5±1.3</u> 34.4±1.0	<u>7.0±0.4</u> 32.6±1.0	<u>7.5±0.6</u> 33.0±1.1	1.80±0.3	466±4
20-30	<u>35.9±1.3</u> -	<u>18.0±0.6</u> -	<u>34.4±1.1</u> 40.6±1.2	<u>7.6±0.3</u> 34.2±0.9	<u>4.1±0.5</u> 25.2±1.4	1.50±0.4	450±5
Верхняя часть склона							
0-10	<u>54.2±1.5</u> -	<u>14.4±0.9</u> -	<u>16.7±1.0</u> 16.0±1.1	<u>7.8±0.6</u> 28.4±1.0	<u>6.9±0.5</u> 55.6±1.2	0.64±0.4	364±8
20-30	<u>35.4±1.2</u> -	<u>14.6±1.0</u> -	<u>32.3±1.2</u> 17.6±0.9	<u>9.5±0.4</u> 37.0±0.8	<u>8.2±0.7</u> 45.4±1.1	1.29±0.6	389±6
Средняя часть склона							
0-10	<u>58.0±1.4</u> -	<u>5.0±0.9</u> -	<u>14.3±1.7</u> 7.0±0.9	<u>10.7±0.5</u> 27.6±0.8	<u>12.0±0.4</u> 65.4±1.2	0.43±0.5	258±5
20-30	<u>46.9±1.4</u> -	<u>20.4±0.9</u> -	<u>19.1±1.9</u> 7.0±1.0	<u>10.1±0.5</u> 31.6±1.1	<u>3.5±0.3</u> 61.4±1.3	0.98±0.4	313±5

неэродированные черноземы (фактор структурности равен 50-52%), а наименьшей – слабо- и среднесмытые разновидности, где фактор структурности составляет соответственно 37-39 и 34-36%.

Лучшей почвенной структурой обладает выщелоченный чернозем водораздельного участка (K_{стр.} составляет 1.50-1.82). По результатам мокрого просеивания эта же почва имеет отличную водостойчивость (67% в слое 0-10 см и 75% – 20-30 см) и высокий критерий водопрочности агрегатов (450-466%) (табл. 2).

K_{стр.} в черноземах подверженных эрозии в слое неудовлетворительный. Данный показатель в слабосмытых почвах составляет 0.64, а в среднесмытых – 0.43. Кроме того, эродированные почвы отличаются низким содержанием водостойчивых агрегатов, количество которых уменьшается с 44-55% до 35-39% по мере нарастания степени смытости. Эти почвы имеют невысокий показатель АФИ, который также уменьшается с 364-389% до 258-313% с нарастанием степени эродированности. Следовательно, развитие эрозионных процессов сопровождается

деградацией структурно-агрегатного состояния черноземов, за счет снижения коэффициента структурности и уменьшения водостойчивых почвенных агрегатов (деагрегация почвенной массы).

Рассмотренные во введении процессы взаимодействия минеральной части почвы с органическим веществом можно рассматривать как основу физико-химической и физической стабилизации последнего. Под стабилизацией можно понимать механизмы формирования микро- и макроагрегатов в почве [26, 27]. По мнению [13] процесс агрегации происходит в несколько этапов: формирование ядер из органоминеральных комплексов; связывание в микроагрегаты органоминеральных ядер агрегирующим материалом, в качестве которого могут выступать оксиды, алюмосиликаты, гуминовые вещества; покрытие полисахаридных капсул микробных колоний частицами глины; сцепление микроагрегатов между собой в макроагрегаты различными клеящими веществами (микробные и растительные полисахариды), мелкими кор-

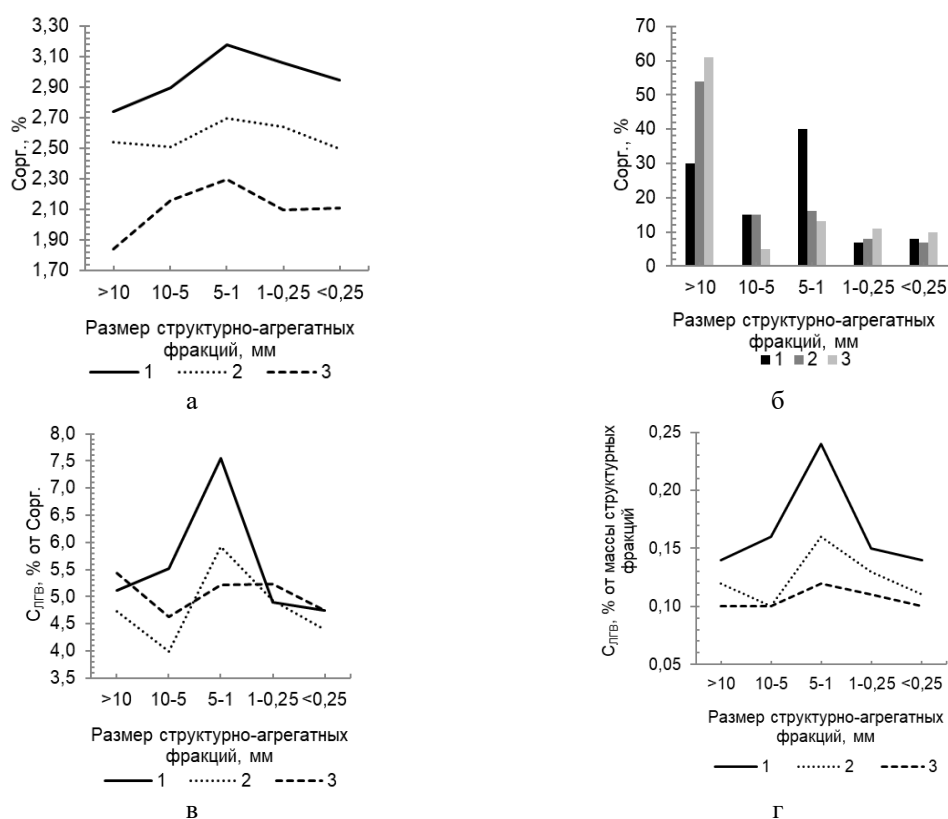


Рис. 3. Распределение $C_{орг}$ и $C_{лгв}$ в структурно-агрегатных фракциях выщелоченных черноземов. Цифрами обозначены: 1 – водораздел; 2 – верхняя часть склона; 3 – нижняя часть склона ($n=6$; $P=95.0\%$)

Fig. 3. Distribution of $C_{орг}$ and $C_{лгв}$ in the structural-aggregate fractions of leached chernozems. Distribution options: 1 – watershed; 2 – upper part of the slope; 3 – lower part of the slope ($n=6$; $P=95.0\%$)

ниями, гифами грибов, бактериями и водорослями. Глинистая оболочка образует защитное покрытие, препятствующее разложению органического вещества. Поскольку в результате эрозии почв происходит физическая деградация почвенных агрегатов, то для понимания роли амфифильных ЛГВ в противоэрозионной устойчивости нами было определено количественное содержание $C_{орг}$ и $C_{лгв}$ в структурно-агрегатных фракциях черноземов, подверженных эрозии.

В незеродированном черноземе структурно-агрегатные фракции размером 5-1 мм больше всего содержат адсорбированного $C_{орг}$ (3.18%) (рис. 3а). В слабо- и среднесмытых черноземах содержание адсорбированного $C_{орг}$ снижается соответственно до 2.70 и 2.30%. Установлено,

что структурно-агрегатные фракции размером >10 и <0.25 мм меньше всего участвуют в сорбции $C_{орг}$. Так, статистическая обработка данных (при $P=0.95$) не выявила достоверных различий в содержании $C_{орг}$ в этих агрегатах.

Были выявлены различия во вкладе в $C_{орг}$ агрегатов разных размеров при развитии эрозии на черноземах. В почвах не подверженных эрозии наибольший вклад (40%) в $C_{орг}$ вносят фракции размером 5-1 мм. Доля вклада макроагрегатов (>10 мм) – 30%. Наименьший вклад в $C_{орг}$ был отмечен во фракциях размером 1-0.25 и <0.25 мм. При развитии эрозионных процессов максимальная доля вклада в адсорбированный $C_{орг}$ приходится макроагрегаты (54-61%).



Наличие адсорбированного в структурно-агрегатных фракциях ЛГВ способствует сохранению водопрочных агрегатов. Наибольшая доля адсорбированных ЛГВ в структурно-агрегатных фракциях отмечена в неэродированных почвах, а наименьшая – в среднесмытых разновидностях (рис. 3в,г). Таким образом, в неэродированных черноземах органическое вещество находится в стабилизированном состоянии.

Количество адсорбированного Слгв структурно-агрегатными фракциям разного размера не одинакова. В черноземах не подверженных эрозии максимальная сорбционная способность в отношении ЛГВ отмечена у мезоагрегатов размером 5-1 мм – 0.24% (7.5% от $S_{орг.}$). В более крупных и более мелких фракциях сорбция ЛГВ снижается.

Выявлена тесная зависимость ($R^2=0.81$) между количеством мезоагрегатов и содержанием в них адсорбированного Слгв. Чем больше в почвенных агрегатах аккумулируется адсорбированного Слгв, тем лучшими противозерозионными свойствами они обладают. В результате физической деградации, вызванной эрозией, черноземы в первую очередь утрачивают ценные мезоагрегаты с высокой долей адсорбированного в них $S_{орг.}$, в том числе и Слгв. Наблюдаемый процесс дезагрегации является главной причиной потерь органического углерода почвой в результате эрозии. Подтверждением тому могут служить результаты исследований с меченым углеродом [28, 29]. Доля минерализованного углерода диспергированных агрегатах при лабораторной инкубации образцов часто больше чем в мезоагрегатах [30]. Включенное в мезоагрегаты свежее органическое вещество

Список литературы/References

1. Gusarov A.V., Golosov V.N., Shari-fullin A.G., Gafurov A.M. Contemporary trend in erosion of arable southern chernozems (haplic chernozems pachic) in the west of Orenburg oblast (Russia). *Eurasian Soil*

предохраняется от быстрой минерализации.

Из вышесказанного следует, что взаимодействие амфифильных ЛГВ с поверхностью минеральных частиц с образованием органоминеральных комплексов – это не только механизм стабилизации органического вещества почв, но и начальное звено формирования почвенных агрегатов, придающих ему физическую защищенность, в том числе и от процессов эрозии.

Заключение

Эрозионные процессы сопровождаются деградацией уровней структурной организации черноземов выщелоченных, что в конечном итоге приводит к физической дезагрегации. Наибольший вклад в содержание адсорбированного $S_{орг.}$ вносят мезоагрегаты 5-1 мм, которые теряются почвами при развитии эрозии. Возможность почв к оструктуриванию напрямую зависит от степени смытости и способности структурно-агрегатных фракций адсорбировать ЛГВ. От сорбции структурно-агрегатными фракциями ЛГВ зависит коэффициент структурности и критерий водопрочности агрегатов. Органоминеральные взаимодействия амфифильных ЛГВ с почвенными частицами лежит в основе стабилизации органического вещества и формирования водостойчивых почвенных агрегатов.

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.

Science. 2018; 5 (51): 561-575.
<https://doi.org/10.1134/S1064229318050046>

2. Plotnikova O.O., Demidov V.V., Lebedeva M.P. Deystviye melkovodnykh potokov na poverkhnostnyye gorizonty chernozema tipichnogo razlichnoy stepeni smytosti. *Byulleten pochvennogo instituta*



- im. V. V. Dokuchayeva. 2018; 91: 85-109. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2018-91-85-109>
3. Semenov V.M., Kogut B.M. Pochvennoye organicheskoye veshchestvo. *GEOS*. 2015; 233. (In Russ.)
 4. Shpedt A.A., Zharinova N.Y., Trubnikov Y.N. Agroгенic degradation of soils in Krasnoyarsk forest-steppe. *Eurasian Soil Science*. 2017; 10 (50): 1209-1216. <https://doi.org/10.1134/S106422931710012X>
 5. Zaydelman F.R. Zashchita pochv ot degradatsii. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*. 2008; 78(8): 693-703. (In Russ.)
 6. Kogut B. M. Otsenka urovney erodirovannosti chernozemov po otnositelnoy stepeni ikh gumusirovannosti. *Byulleten Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchayeva*. 2015; 78: 59-69. (In Russ.)
 7. Molchanov E.N., Savin I.Y., Bulgakov D.S., Yakovlev A.S., Makarov O.A. National approaches to evaluation of the degree of soil degradation. *Eurasian Soil Science*. 2015; 11 (48): 1268-1277. <https://doi.org/10.1134/S1064229315110113> (In Russ.)
 8. Gosudarstvennyy (natsionalnyy) доклад o sostoyanii i ispolzovanii zemel v Rossiyskoy federatsii v 2017 godu.
 9. Kuznetsov M.S., Glazunov G.P. Eroziya i okhrana pochv. *Kolos*. 2004; 352. (In Russ.)
 10. John B., Yamashita T., Ludwig B., Flessa H. Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma*. 2005; 128: 63-79.
 11. Six J., Paustian K., Elliott E. T., Combrink C. Soil structure and soil organic matter: I. Distribution of aggregate size classes and aggregate associated carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000; 64: 681-689.
 12. Semenov V.M., Ivannikova L.A., Semenova N.A., Khodzhaeva A.K., Udaltsov S.N. Organic matter mineralization in different soil aggregate fractions. *Eurasian Soil Science*. 2010; 2 (43): 141-148. <https://doi.org/10.1134/S1064229310020031>
 13. Oades J.M., Waters A.G. Aggregate hierarchy in soils. *Australian J. Soil Res.* 1991; 29(6): 815-828.
 14. Schulten H.R., Leinweber P. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. *Biology Fertility Soils*. 2000; 30: 399-432.
 15. Milanovskiy E.Yu. Gumusovyye veshchestva pochv kak prirodnyye gidrofobno-gidrofilnyye soyedineniya. *GEOS*. 2009; 186. (In Russ.)
 16. Milanovskii E.Yu., Shein E.V. Functional role of amphiphilic humus components in humus structure formation and soil genesis. *Eurasian Soil Science*. 2002; 10(35): 1064-1075.
 17. Wershaw R.L. Model for humus in soils and sediments. *Environmental Science and Technol.* 1993; 27: 814-816.
 18. von Wandruszka R. The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Sci.* 1998; 163: 921-930.
 19. Wershaw R.L. Molecular aggregation of humic substances. *Soil Sci.* 1999; 164: 803-813.
 20. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*. 2007; 85: 9-24.
 21. Jastrow J.D., Miller R.M., Boutton T.W. Carbon dynamics of aggregate-associated organic matter estimated by carbon-13 natural abundance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996; 60: 801-807.
 22. Milanovskii E.Yu., Shein E.V. Functional role of amphiphilic humus components in humus structure formation and soil genesis. *Eurasian Soil Science*. 2002; 10(35): 1064-1075.
 23. Klassifikatsiya i diagnostika pochv SSSR. *Kolos*. 1977; 221. (In Russ.)
 24. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating



legends for soil maps. *World Soil Resources Reports No. 106*. FAO. Rome.

25. Shcheglov D.I., Gromovik A.I., Gorbunova N.S. *Osnovy khimicheskogo analiza pochv*. Izdatelskiy dom VGU. 2019; 332. (In Russ.)

26. Bronick C.J., Lal R. Soil structure and management: a review. *Geoderma*. 2005; 124: 3-22.

27. Six J., Bossuyt H., Degryze S., Denef K. A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil Tillage Res.* 2004; 79: 7-31.

28. Angers D.A., Recous S., Aita C. Fate of carbon and nitrogen in water-stable aggregates during decomposition of ¹³C¹⁵N-labeled wheat straw in situ. *European J. Soil Sci.* 1997; 48: 295-300.

29. Gale W.J., Cambardella C.A. Carbon dynamics of surface residue – and root-derived organic matter under simulated no-till. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000; 64: 190-195.

30. Bossuyt H., Six J., Hendrix P.F. Aggregate-protected carbon in no-tillage and conventional tillage agroecosystems using carbon-14 labeled plant residue. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2002; 66: 1965-1973.

Информация об авторах / Information about the authors

А.И. Громовик – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

Н.С. Горбунова – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

Т.А. Девятова – д.б.н., профессор, заведующая кафедрой экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

A.I. Gromovik – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: agrom.ps@mail.ru

N.S. Gorbunova – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: vil-ian@list.ru

T.A. Devyatova – Doctor of biological sciences, professor, head of the Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: devyatova.eco@gmail.com

Статья поступила в редакцию 17.06.2023; одобрена после рецензирования 17.07.2023; принята к публикации 19.07.2023.

The article was submitted 17.06.2023; approved after reviewing 17.07.2023; accepted for publication 19.07.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 631.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11730

Сорбция гумуса и его распределений в профиле черноземов в зависимости от гранулометрического состава

Аркадий Игоревич Громовик[✉],

Надежда Сергеевна Горбунова, Татьяна Анатольевна Девятова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, agrom.ps@mail.ru[✉]

Аннотация. Гранулометрический состав является фундаментальной характеристикой, оказывающей существенное влияние на многие свойства и режимы почв, в том числе сорбцию и закрепление гумуса элементарными почвенными частицами (ЭПЧ). Главная роль в повышении гумусированности почв принадлежит ЭПЧ размером <0.01 мм. Рассмотрены особенности строения гумусовых профилей черноземов выщелоченных, сформированных на различных по гранулометрическому составу почвообразующих породах. Для этого была проанализирована большая выборка данных по количественному содержанию гумуса в черноземах разного гранулометрического состава.

Цель исследований – выявление зависимости сорбции гумуса от гранулометрического состава черноземов, а также выявить особенности профильного распределения гумуса в них. В задачи входило: проведение полевых исследований черноземов разного гранулометрического состава; отбор почвенных образцов и проведение лабораторных исследований по выявлению сорбционных свойств ЭПЧ в отношении гумуса; выявление особенностей распределения гумуса в почвах разного гранулометрического состава.

Показано, что с увеличением в гранулометрическом составе содержания ЭПЧ, относящихся к физической глине (<0.01 мм), усиливается сорбционная способность почвы в отношении гумуса. Так от супесчаных (ЭПЧ <0.01 мм=14-20%) до глинистых разновидностей (ЭПЧ <0.01 мм=61-64%) черноземов возрастает содержание гумуса соответственно с 3.88 до 7.09%. В этом же направлении нарастает мощность гумусовой толщи с 22 до 100 см. Поэтому в разных по гранулометрическому составу почвах отмечаются свои особенности строения органофилия, заключающиеся в характере распределения гумуса.

Ключевые слова: сорбция, гранулометрический состав, гумус, черноземы.

Для цитирования: Громовик А.И., Горбунова Н.С., Девятова Т.А. Сорбция гумуса и его распределение в профиле черноземов в зависимости от гранулометрического состава // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 958-964. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11730>

Original article

Sorption of humus and its distribution in the profile of chernozems depending on the granulometric composition

Arkady I. Gromovik[✉], **Nadezhda S. Gorbunova, Tatyana A. Devyatova**

Voronezh State University, Voronezh, Russia, agrom.ps@mail.ru[✉]

Abstract. Particle-size composition is a fundamental characteristic that has a significant impact on many properties and regimes of soils, including sorption and fixation of humus by elementary soil particles (ESP). The main role in increasing the humus content of soils belongs to ESP with sizes <0.01 mm.

We examined the structural features of humus profiles of leached chernozems formed on soil-forming rocks of different granulometric compositions. For this purpose, a large sample of data on the quantitative content of humus in chernozems of different granulometric compositions was analysed.



The goal of the research was to identify the dependence of humus sorption on the granulometric composition of chernozems, and also to reveal the features of the profile distribution of humus in them.

Objectives: conduct field research of chernozems of different granulometric composition; select soil samples and conduct a series of laboratory studies of these samples for the identification of the sorption properties of ESP in relation to humus; identify the features of humus distribution in soils of different granulometric compositions.

It has been shown that with an increase in the granulometric composition of the content of ESP related to physical clay (<0.01 mm), the sorption capacity of the soil for humus increased. Thus, from sandy loam (ESP <0.01 mm=14-20%) to clayey varieties (ESP <0.01 mm = 61-64%) of chernozems, the humus content increased, respectively, from 3.88 to 7.09%. The thickness of the humus layer increased in the same direction from 22 to 100 cm. Therefore, soils of different granulometric compositions have their own structural features of the organoprofile, consisting in the nature of the humus distribution.

Keywords: sorption, granulometric composition, humus, chernozems.

For citation: Gromovik A.I., Gorbunova N.S., Devyatova T.A. Sorption of humus and its distribution in the profile of chernozems depending on the granulometric composition. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 958-964. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11730>

Введение

Черноземы Русской равнины сформировались на разных по гранулометрическому составу почвообразующих породах, среди которых преобладают лессы, покровные суглинки и глины [1]. Гранулометрический состав является фундаментальной характеристикой, оказывающей существенное влияние на многие свойства и режимы почв, в том числе сорбцию и закрепление гумуса элементарными почвенными частицами (ЭПЧ). Под ЭПЧ понимают обломки горных пород и минералов, а также аморфные соединения, все элементы которых находятся в химической взаимосвязи и не поддаются общепринятым методам пептизации [2]. Главная роль в повышении гумусированности почв принадлежит ЭПЧ размером <0,01 мм, что отмечают в своих работах многие ученые [3-10]. Взаимодействие органического вещества почв с минеральными поверхностями зависят от свойств органических молекул и минеральной составляющей твердой фазы почвы. Например число ОН-групп гидроксидов железа и алюминия, силикатов, потенциально способных принять участие в лигандном обмене, можно рассматривать как меру, определяющую количество органического вещества, которое почва может стабилизировать в виде органоминеральных комплексов [11]. По-

глощение гумусовых веществ различными минералами, а, следовательно, разными по гранулометрическому составу почвами, носит избирательный характер. Исследования некоторых авторов на чистых минералах показали, что каолинит и монтмориллонит сорбируют преимущественно алифатические компоненты гуминовых кислот, а гетит (гидроксид Fe) – компоненты содержащие карбоксильные группы [12-14]. Исследования отечественных ученых [15] на подзолах показали, что наиболее обогащенные тонкими ЭПЧ горизонты подзола способны к дополнительной сорбции органических веществ, по сравнению с горизонтами обогащенными крупными ЭПЧ. При этом, преимущественно поглощаются более гидрофобные компоненты, с большей степенью ароматичности, высокими и средними молекулярными массами.

Проблема связи гранулометрического состава черноземов с содержанием гумуса исследовалась многими учеными в течение долгого времени [16, 17]. В работах вышеперечисленных авторов рассматриваются зависимости количественного содержания гумуса от разных по гранулометрическому составу почвообразующих пород. При этом в них отсутствует детальная характеристика типов строения органопротилей почв, сформированных на разных по гранулометрическому составу почвообразующих породах.

Нами были рассмотрены особенности строения гумусовых профилей черноземов выщелоченных, сформированных на различных по гранулометрическому составу почвообразующих породах. Для этого была проанализирована большая выборка данных по количественному содержанию гумуса в черноземах разного гранулометрического состава.

Целью исследований было выявить зависимость сорбции гумуса от гранулометрического состава черноземов, а также выявить особенности профильного распределения гумуса в них.

Задачи: провести полевые исследования черноземов разного гранулометрического состава; отобрать почвенные образцы провести в них ряд лабораторных исследований по выявлению сорбционных свойств ЭПЧ в отношении гумуса; выявить особенности распределения гумуса в почвах разного гранулометрического состава.

Экспериментальная часть

Полевые исследования проводились на водораздельных хорошо дренированных пространствах территории Среднерусской возвышенности и Окско-Донской низменной равнины. Классификационную принадлежность почв определяли по классификации почв СССР (1977) [18] и WRB (2014) [19]. Объектами исследований послужили черноземы выщелоченные (Voronich Chernozems Pachic по WRB-2014) разного гранулометрического состава (от супесчаного до глинистого). Из каждой почвенной разности в шестикратной повторности ($n=6$) были отобраны почвенные образцы сплошной колонкой (каждые 10 см) до глубины залегания почвообразующих пород.

В образцах определялись $S_{орг}$ методом Тюрина в модификации Симакова; гумус расчетным методом с использованием коэффициента 1.724; гранулометрический состав пипет-методом Качинского с обработкой почвы пирофосфатом натрия, в качестве диспергатора ЭПЧ. Результаты

были обработаны статистически с использованием пакета анализа программы Microsoft Excel 2010.

Обсуждение результатов

Черноземы выщелоченные глинистого гранулометрического состава (ЭПЧ < 0.01 мм = 61-64%) относятся среднегумусным (7.09% гумуса) и мощным видам (мощность гумусовой толщи = 100 см). По мере облегчения гранулометрического состава отмечается постепенное снижение, как содержания гумуса, так и мощности гумусовой толщи. Среднесуглинистые разновидности (ЭПЧ < 0.01 мм = 35-38%) относятся уже к малогумусным (4.67%) и среднемощным видам (80 см). В легкосуглинистых и супесчаных черноземах содержание гумуса составляет соответственно 4.48 и 3.88%, что позволяет их отнести к малогумусным и слабогумусированным видам. По мощности гумусовой толщи они относятся к маломощным и очень маломощным видам соответственно. Отмеченные закономерности связаны с тем, что при облегчении гранулометрического состава снижается содержание в почвах фракции физической глины (ЭПЧ < 0.01 мм) способной активно сорбировать, закреплять и аккумулировать гумусовые вещества.

Различия в гранулометрическом составе рассматриваемых почв находят свое отражение не только в количественном содержании гумуса и мощности гумусовой толщи, но и в характере распределения гумуса в нем. Эти различия хорошо иллюстрируются рисунками 1 и 2.

В глинистых, тяжело- и среднесуглинистых разновидностях максимальные градиенты падения гумуса с глубиной проявляются во втором полуметре почв и с глубины около 100 см они постепенно снижаются. В легкосуглинистых и супесчаных разновидностях кривые распределения градиентов падения гумуса с глубиной в почвенном профиле иные. В них максимальные пики градиентов отмеча

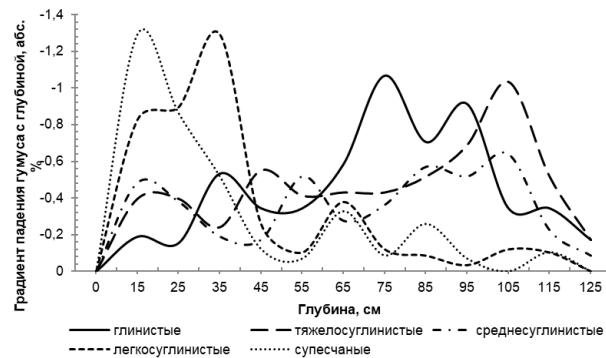


Рис. 1. Распределение градиента падения гумуса с глубиной в почвенном профиле черноземов выщелоченных разного гранулометрического состава ($n = 6$)
 Fig. 1. Distribution of the gradient of humus fall with depth in the soil profile of leached chernozems of different granulometric composition ($n = 6$)

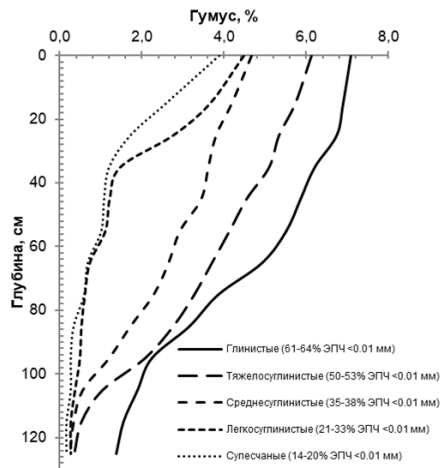


Рис. 2. Профильное распределение гумуса в черноземах выщелоченных разного гранулометрического состава ($n=6$; $HCP_{05} - 0.3\%$, $Sx - 4.9\%$)

Fig. 2. Profile distribution of humus in leached chernozems of different granulometric composition ($n = 6$; $HCP_{05} - 0.3\%$, $Sx - 4.9\%$)

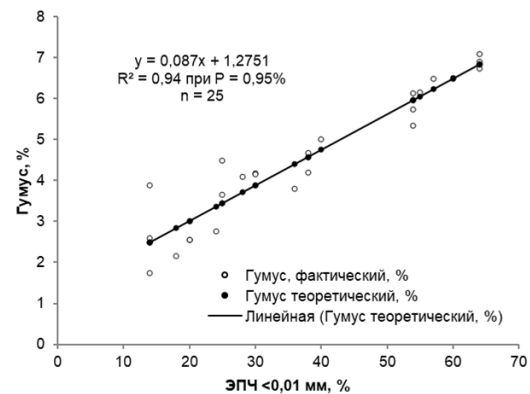


Рис. 3. Зависимость сорбции гумуса от содержания в почве ЭПЧ < 0.01 мм
 Fig. 3. Dependence of humus sorption on the content of ESP in the soil < 0.01 mm

ются в первом полуметре почв на глубинах 15 см (супесчаные) и 35 см (легкосуглинистые), ниже этих глубин градиенты постепенно уменьшаются и кривые приобретают волнообразный характер (рис. 1), что связано с невозможностью интенсивной сорбции гумусовых веществ в верхней части органо профиля в связи с низким содержанием тяжелых гранулометрических фракций. В черноземах более тяжелого гранулометрического состава волнообразный вид кривые гради-

ента падения гумуса приобретают, наоборот, в первом полуметре почв, где наблюдается максимальное накопление гумуса. То есть, вид кривых в легкосуглинистых и супесчаных разновидностях, по сути, является зеркальным отображением кривых градиентов для черноземов выщелоченных более тяжелого гранулометрического состава. Отмеченные особенности хорошо видны на графиках профильного распределения гумуса (рис. 2).

В целом общей чертой для всех разновидностей является аккумулятивный тип

распределения гумуса с глубиной. Черноземы глинистые имеет прогрессивно-аккумулятивный характер профильного распределения гумуса до глубины 100 см, а ниже он сменяется на равномерно-аккумулятивный (рис. 2). В тяжелосуглинистых разновидностях кривая несколько иная, она имеет аккумулятивный вид со слабым прогрессивным характером до глубины около 40 см. Ниже распределение гумуса приобретает равномерно-аккумулятивный характер, а глубже 100 см – приобретает черты регрессивности. В среднесуглинистых почвах распределение гумуса в целом равномерно-аккумулятивное.

В легкосуглинистых и супесчаных разновидностях черноземов выщелоченный характер распределения гумуса с глубиной кардинально отличается от почв более тяжелого гранулометрического состава. Здесь он носит регрессивно-аккумулятивный характер до глубины около 35-40 см, а ниже подчиняется равномерно-аккумулятивному типу. При этом градиенты снижения содержания гумуса с глубиной не значительные, из-за чего кривые практически перпендикулярны оси ОХ, несмотря на то, что здесь содержание гумуса очень низкое (рис. 2). Эту особенность можно объяснить возможной мобилизацией и миграцией с нисходящими токами влаги компонентов гумуса в легких по гранулометрическому составу почвах, поскольку крупные ЭПЧ не способны должным образом сорбировать продукты гумусового синтеза.

Таким образом, выявлены генетические особенности в профильном распределении гумуса черноземов выщелоченных разного гранулометрического состава. По мере уменьшения содержания физической глины в черноземах выщелоченных также уменьшается количество гумуса и как следствие укорачивается мощность гумусовой толщи. При указанной закономерности, прогрессивно-акку-

мулятивный тип строения органофиля постепенно сменяется на регрессивно-аккумулятивный.

Для выявления подтверждения зависимости сорбции гумуса разными ЭПЧ нами был проделан модельный эксперимент (объем выборки $n = 25$). В почвенных образцах с разным содержанием физической глины (ЭПЧ размером <0.01 мм) определяли содержание гумуса. В ходе проделанного эксперимента была выявлена тесная корреляционная зависимость количественного содержания гумуса ($R^2=0.94$ при $P=95.0\%$) с физической глиной (рис. 3).

Модельный эксперимент подтверждает высокую зависимость сорбции гумуса элементарными почвенными частицами размером <0.01 мм. Полученная зависимость позволяет сделать вывод, что с увеличением в гранулометрическом составе доли тонких фракций, увеличивается сорбционная способность почвы в отношении гумуса.

Выявленную закономерность можно объяснить тем, что при облегчении гранулометрического состава происходит уменьшение тонкодисперсных фракций, в которых преобладают гидрослюдистые и вторичные глинистые минералы, способные аккумулировать продукты синтеза гумусовых веществ. Тонкие фракции в способны образовывать в почвах органо-минеральные комплексы. В связи с этим, в тонкодисперсных фракциях количество закрепленных гуминовых кислот, фульвокислот и алкильного углерода возрастает [20]. Все это находит отражение и в характере профильного распределения гумуса в черноземах. Общим для всех разновидностей является аккумулятивный тип профильного распределения гумуса, когда максимальное его количество обнаруживается с поверхности и постепенно снижается вниз с глубиной почвы.

Заключение

С увеличением в гранулометрическом составе содержания ЭПЧ, относящихся к



физической глине (<0.01 мм), усиливается сорбционная способность почвы в отношении гумуса. Поэтому в разных по гранулометрическому составу почвах отмечаются свои особенности строения органофилия, заключающиеся в характере распределения гумуса. В тяжелосуглинистых и глинистых разновидностях выщелоченных черноземов тип строения органофилия имеет прогрессивно-аккумулятивный характер. По мере уменьшения в гранулометрическом составе доли фракций <0.01 мм, профильное распределение гумуса в среднесуглинистых черноземах сменяется на равномерно-аккумулятивное. Однако в них в ряде случаев, можно наблюдать слабые черты прогрессивности. С уменьшением количества ЭПЧ <0.01 мм тип строения органофилия в верхней части соответствует

Список литературы/References

1. Ahtyrcev B.P., Ahtyrcev A.B. Pochvennyj pokrov Srednerusskogo Chernozem'ya. M., Nauka, 1993; 222. (In Russ.)
2. SHein E.V. Kurs fiziki pochv. M., MGU, 2005; 432. (In Russ.)
3. Piccolo A., Mbagwu J.S.C. Effects of different organic waste amendments of soil microaggregates stability and molecule sizes of humic substances. *Plant Soil*. 1990; 123: 27-37.
4. Blair G.J., Lefroy R.D.B., Singh B.P., Till A.R. Development and use of a carbon management index to monitor changes in soil C pool size and turnover rate. *Driven by nature: Plant litter quality and decomposition*. 1997; 273-282.
5. Tarchitzky J., Hatcher P.G., Chen J. Properties and distribution of humic substances and inorganic structure stabilizing components in particle-size fractions of cultivated Mediterranean soils. *Soil Sci*. 2000; 165: 328-342.
6. Laird D.A., Martens D.A., Kingery W.L. Nature of clayhumic complexes in an agricultural soil: chemical, biochemical and spectroscopic analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 2001; 65(5): 1413-1418.

регрессивно-аккумулятивному, а в нижней – равномерно-аккумулятивному. Особенностью легкосуглинистых и супесчаных черноземов является равномерно-аккумулятивный тип строения органофилия, начиная со второго полуметра. Это связано с возможной мобилизацией и миграцией с нисходящими токами влаги компонентов гумуса в легких по гранулометрическому составу почвах, поскольку крупные ЭПЧ не способны должным образом сорбировать продукты гумусового синтеза.

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.

7. Chefetz B., Tarchitzcy J., Deshmukh A.P. Structural characterization of humic acids in particle-size fraction an agricultural soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2002; 66(1): 129-141.
8. Arthur E., de Jonge L.W., Tuller M., Moldrup P. Clay content and mineralogy, organic carbon and cation exchange capacity affect water vapour sorption hysteresis of soil. *European Journal of Soil Science*. 2020; 71(2): 204-214. <https://doi.org/10.1111/ejss.12853>
9. Olayemi O.P., Wallenstein M.D., Kaltenbach C.M. Distribution of soil organic matter fractions are altered with soil priming. *Soil Biology and Biochemistry*. 2022; 164: 108494. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108494>
10. Startsev V.V., Khaydapova D.D., Degteva S.V., Dymov A.A. Soils on the southern border of the cryolithozone of European part of Russia (the Subpolar Urals) and their soil organic matter fractions and rheological behavior. *Geoderma*. 2020; 361. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114006>
11. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo_mineral interactions in soils: self-assembly of organic



molecules fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*. 2007; 85: 9-24.

12. Feng X., Simpson A.J., Simpson M.J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry*. 2005; 36: 1553-1566.

13. Ghosh S., Wang Z.Y., Kang S., Bhowmik P.C., Xing B.S. Sorption and fractionation of a peat derived humic acid by kaolinite, montmorillonite, and goethite. *Pedosphere*. 2009; 19(1): 21-30.

14. Simpson A.J., Simpson M.J. Nuclear magnetic resonance analysis of natural organic matter. *Biophysicochemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems*. John Wiley & Sons. 2009; 876.

15. Zolovkina D.F., Karavanova E.I., Stepanov A.A. Sorption of water-soluble organic substances by mineral horizons of podzol. *Eurasian Soil Science*. 2018;

51(10): 1154-1163.
<https://doi.org/10.1134/S1064229318100162>

16. Milanovskii E.Yu., Shein E.V. Functional role of amphiphilic humus components in humus structure formation and soil genesis. *Eurasian Soil Science*. 2002; 10(35): 1064-1075.

17. Semyonov V.M., Kogut B.M. Pochvennoe organicheskoe veshchestvo. M. GEOS, 2015; 233. (In Russ.)

18. Klassifikatsiya i diagnostika pochv SSSR. M., Kolos, 1977; 221. (In Russ.)

19. World reference base for soil resources 2014. International soil classification Schulten H.R., Leinweber P. New insights into organic–mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. *Biology Fertility Soils*. 2000; 30: 399-432.

Информация об авторах / Information about the authors

А.И. Громовик – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

Н.С. Горбунова – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

Т.А. Девятова – д.б.н., профессор, заведующая кафедрой экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

A.I. Gromovik – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: agrom.ps@mail.ru

N.S. Gorbunova – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: vilian@list.ru

T.A. Devyatova – Doctor of biological sciences, professor, head of the Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: devyatova.eco@gmail.com

Статья поступила в редакцию 17.07.2023; одобрена после рецензирования 15.08.2023; принята к публикации 23.08.2023.

The article was submitted 17.07.2023; approved after reviewing 15.08.2023; accepted for publication 23.08.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183.12

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11731

Эффективные заряды ионов в ионообменниках и растворах электролитов

Владимир Алексеевич Шапошник

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Неэмпирическим квантово-химическим методом ЛКАО МО были рассчитаны структуры, эффективные числа зарядов и молекулярные орбитали ионных пар и репрезентативные фрагменты сульфокатионообменника в различных ионных формах. Эффективные заряды ионов в соответствии с принципами метода молекулярных орбиталей были дробными величинами. Для контактных ионных пар, где эффективные заряды ионов были экспериментально измерены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, мы получили полное согласование с рассчитанными величинами. Как в гидраторазделенных ионных парах, так и в ионообменнике числа зарядов катионов и анионов различались в связи с тем, что атомы кислорода гидратных молекул воды влияли на формирование молекулярных орбиталей. По полученным величинам чисел зарядов и межионных расстояний с помощью интегральной формы закона Кулона были рассчитаны энергии электростатического взаимодействия ионов. Экспериментальные величины энергий химических связей противоположно заряженных и фиксированных ионов были получены на основе измерений кондуктометрическим контактно-разностным методом удельных электропроводностей катионообменных мембран МК-40 в интервале температур 20-50°C по уравнению Аррениуса. Согласование экспериментальных и рассчитанных энергий химических связей в ионообменнике было достигнуто после добавления к энергии электростатического взаимодействия энергии водородной связи. Для полного неэмпирического расчета энергий химических связей в ионообменнике мы приняли энергию водородной связи как величину возбуждения первого энергетического уровня деформационных колебаний молекул воды (19.4 кДж/моль). Сравнение вклада электростатического взаимодействия в общую энергию связи катионов щелочных металлов с фиксированным ионом показало его малую роль в ионном обмене и мембранном транспорте, так что в первом приближении можно говорить о том, что перенос катионов щелочных металлов определяется разрывом водородной связи. Для катионов большей величины заряда (кальций) электростатическая энергия уже вносит существенный вклад, а для трехвалентных ионов энергии кулоновского взаимодействия и водородной связи близки между собой. Рассмотрен солитонный механизм трансляции энергии деформационных колебаний по цепи молекул воды, позволяющей объяснять снижение энергии при разрыве нескольких водородных связей.

Ключевые слова: эффективные заряды ионов, ионообменники, ионные пары, метод молекулярных орбиталей, кулоновское взаимодействие, водородная связь

Для цитирования: Шапошник В.А. Эффективные заряды ионов в ионообменниках и растворах электролитов // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 965-972.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11731>

Original article

Effective Ion Charges in Ion Exchangers and Electrolyte Solutions

Vladimir A. Shaposhnik

Voronezh State University, Voronezh, Russia

Abstract. Structures, effective numbers of charges and molecular orbitals of ion pairs and representative fragments of a sulfocation exchanger in various ionic forms were calculated by the non-empirical quantum chemical method of LCAO MO. The effective charges of ions in accordance with the principles of the molecular

orbital method were fractional values. For contact ion pairs, where the effective ion charges were experimentally measured by X-ray absorption spectroscopy, we obtained full agreement with the calculated values. The charge numbers of cations and anions differed in both hydrate-separated and ion-exchange systems due to the fact that the oxygen atoms of hydrated water molecules influenced the formation of molecular orbitals. According to the obtained values of the numbers of charges and interionic distances, the energies of the electrostatic interaction of ions were calculated using the integral form of Coulomb's law. Experimental values of the energies of chemical bonds of counterions and fixed ions were obtained using the conductometric contact-difference method when measuring the specific electrical conductivity of MK-40 cation exchange membranes in the range of 20-50°C and according to the Arrhenius equation. The coordination of experimental and calculated chemical bond energies in the ion exchanger was achieved after the addition of hydrogen bond energy to the electrostatic interaction energy. In order to be able to completely nonempirically calculate the energies of chemical bonds in an ion exchanger, we took the value of the hydrogen bond energy as the excitation energy of the first energy level of deformation vibrations of water molecules having a value of 19.4 kJ/mol. A comparison of the contribution of the electrostatic interaction to the total binding energy of alkali metal cations with a fixed ion showed its small role in ion exchange and membrane transport, so that in the first approximation we can say that the transfer of alkali metal cations is determined by the breaking of the hydrogen bond. For cations of a larger charge (calcium), the electrostatic energy already makes a significant contribution, and for trivalent ions, the energies of the Coulomb interaction and hydrogen bonding are close to each other. The soliton mechanism of translation of the energy of deformation vibrations along a chain of water molecules is considered, which allows explaining the decrease in energy when several hydrogen bonds are broken.

Keywords: effective ion charges, ion exchangers, ion pairs, molecular orbital method, Coulomb interaction, hydrogen bonding.

For citation: Shaposhnik V.A. Effective Ion Charges in Ion Exchangers and Electrolyte Solutions. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 965-972. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11731>

Метод молекулярных орбиталей

При всем разнообразии химических дисциплин и научных направлений в химии есть проблема, которая их объединяет. Это теория химической связи. Создание первой теории химической связи Льюисом в 1916 г стало возможным после того, как были открыты элементарные частицы, из которых строятся атомы. Согласно теории Льюиса электроны с внешних орбиталей атомов с меньшей электроотрицательностью переходят на внешние орбитали атомов с большей электроотрицательностью. Например, при образовании молекулы хлорида натрия электрон с внешней орбитали натрия переходит на внешнюю орбиталь хлора (при этом число зарядов на атоме натрия становится +1, а на атоме хлора -1). Теория Льюиса проста и популярна до сих пор. Её сторонники 41 раз выдвигали Льюиса на Нобелевскую премию, но он её так и не получил. Причина была в том, что с 1927 года Хунд, Леннард-Джонс и Малликен начали разработку метода молекулярных орбиталей, который заключается в том, что электроны всех атомов

образуют единую молекулярную орбиталь. Точку в дискуссии поставило приращение в 1966 году Нобелевской премии Малликену за её разработку [1].

Примером, иллюстрирующим метод молекулярных орбиталей, служит симметричная молекулярная орбиталь молекулы водорода (рис. 1). У атомов водорода в молекуле отсутствуют заряды. Это пример образования чистой ковалентной связи в результате интерференции электронных волн. Как показано на рис. 1, заряды у атомов отсутствуют, так как молекула образована атомами с одной величиной электроотрицательности. Проведенный нами расчет молекулы метана показал, что электронное облако смещено в сторону атома углерода, имеющего большую величину электроотрицательности, чем у атомов водорода (рис. 2).

Числа зарядов ионов в ионных парах

Различают контактные (CIP) и сольваторазделенные ионные пары (SSIP). В водной среде ионные пары называют гидраторазделенными (HSIP). В контактной

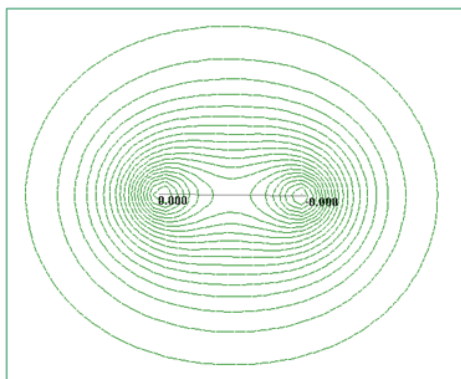


Рис. 1. Заряды атомов в молекуле водорода, рассчитанные методом ЛКАО МО
 Fig. 1. Charges of atoms in a hydrogen molecule calculated by the LCAO MO method

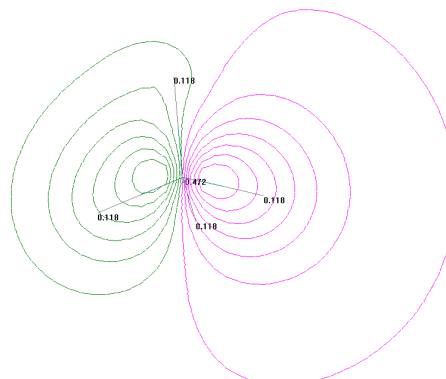


Рис. 2. Заряды атомов в молекуле метана, рассчитанные методом ЛКАО МО
 Fig. 2. Charges of atoms in a methane molecule calculated by the LCAO MO method

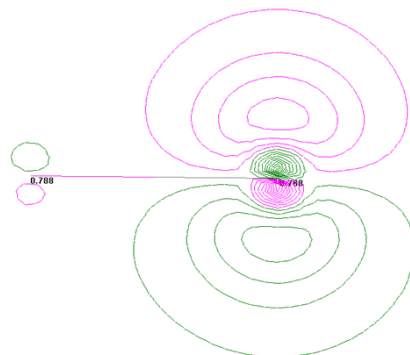


Рис. 3. Молекулярная орбиталь и числа зарядов ионов в контактной ионной паре хлорида натрия

Fig. 3. The molecular orbital and the number of ion charges in the contact ion pair of sodium chloride

ионной паре хлорида натрия эффективные заряды являются дробными в соответствии с теорией молекулярных орбиталей (МО), но в противоречии с теорией Льюиса. Экспериментально определенные методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, эффективные заряды натрия и хлора с величиной 0.8 [2] хорошо согласуются с проведенным нами квантово-химическим расчетом (рис. 3).

Рис. 3 показывает смещение электронной плотности к атому хлора, имеющему большую электроотрицательность в сравнении с атомом натрия. Переход от контактной ионной пары к гидраторазделенной называют диссоциацией электролита. Этот процесс был нами смоделирован квантово-химическим расчетом при прибавлении к контактной ионной паре молекул воды [3]. Как показано на рис 4, при прибавлении к контактной ионной

паре хлорида натрия девяти молекул воды межионное расстояние мало изменяется, но добавление десятой молекулы приводит к резкому увеличению расстояния между ионами, которое мы объяснили тем, что десятая молекула вклинивается в пространство между ионами. В соответствии с законом Кулона (1) это приводит к увеличению межионного расстояния и ослаблению электростатического взаимодействия между ионами

$$E = \frac{|z_+||z_-|e^2}{\epsilon r} \quad (1)$$

В уравнении (1) E – энергия электростатического взаимодействия, z_{\pm} – числа зарядов катионов и анионов, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между центрами зарядов ионов.

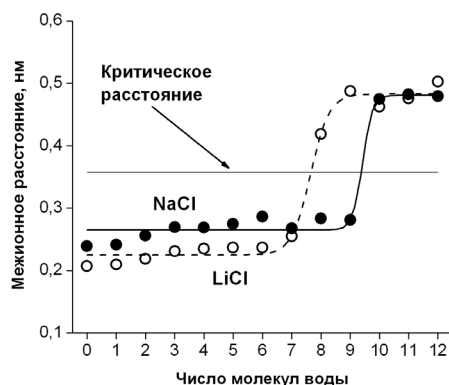


Рис. 4. Зависимость межионного расстояния от числа гидратированных молекул воды в ионных парах хлорида натрия и хлорида лития
 Fig. 4. Dependence of the interionic distance on the number of hydrated water molecules in the ionic vapors of sodium chloride and lithium chloride

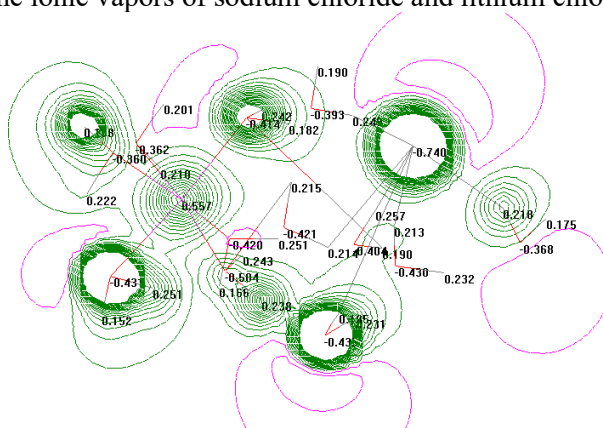


Рис. 5. Числа зарядов в гидраторазделенной ионной паре хлорида натрия.
 Fig. 5. The number of charges in the hydrate-separated sodium chloride ion pair.

Понятие ионной пары было введено Бьеррумом исключительно для контактных ионных пар. Он предположил, что в качестве критического расстояния q должна быть выбрана величина [4]

$$q = \frac{|z_+||z_-|e^2}{2\epsilon kT}, \quad (2)$$

в которой k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. На рис. 4 линия показывает величину критического расстояния, рассчитанную по уравнению (2). Она находится между межионными расстояниями контактной и гидраторазделенной ионных пар.

Рис. 5 показывает полученные нами методом неэмпирического квантово-химического расчета числа зарядов атомов в гидраторазделенной ионной паре хлорида натрия. Если сравнить величины чисел заряда в контактной ионной паре

(рис. 3) и гидраторазделенной, то для атомов хлора они различаются незначительно (-0.788 в контактной и -0.740 в гидраторазделенной ионных парах). Гораздо больше различаются числа зарядов атома натрия ($+0.788$ в контактной и $+0.557$ в гидраторазделенной ионных парах). Причина состоит в том, что атомы кислорода гидратных молекул воды имеют высокую величину электроотрицательности и смещают в свою сторону электронную плотность от атома натрия. Как показал расчет, числа зарядов в ионных парах являются дробными величинами, причем они во всех случаях не соответствуют понятию полной диссоциации Аррениуса и Льюиса. Причиной является частичное перекрытие элект-

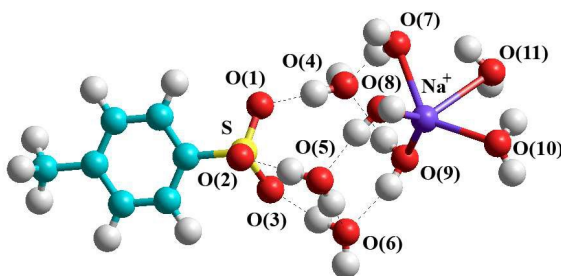


Рис.6. Структура фрагмента сульфокатионообменника в форме ионов натрия, рассчитанная неэмпирическим методом квантовой химии.

Fig.6. The structure of the sulfocation exchanger fragment in the form of sodium ions, calculated by the nonempirical method of quantum chemistry.

тронных орбиталей вследствие интерференции электронных волн, что характерно для всех химических соединений.

Химические связи в ионообменниках

Наиболее распространенным типом ионообменников в производстве являются синтетические полимерные смолы на основе стирола. Особое распространение получил сульфированный полистирол в качестве катионообменника. Рис.6 показывает структуру фрагмента, рассчитанную нами неэмпирическим квантово-химическим методом. Полистирольная матрица состоит из цепи атомов углерода, имеющих равные величины электроотрицательности и поэтому прочно связанные ковалентными связями. Рис. 6 показывает фиксированный ион $-SO_3^-$, закрепленный в матрице полимера, и противоион натрия, который может быть заменен другим катионом при ионном обмене или ионном транспорте в ионообменных мембранах при электродиализе.

Между фиксированным ионом и противоионом имеется электростатическое взаимодействие, величина которого определяется интегральным видом закона Кулона (уравнение 1). Проведенный нами неэмпирический квантово-химический расчет позволил получить для расчета энергии кулоновского взаимодействия эффективные заряды атомов, расстояния между центрами зарядов противоионов и фиксированных ионов, а также

величину диэлектрической проницаемости как функцию расстояния между зарядами [5]

$$\varepsilon(k) = 78 - 77 \left(\frac{r}{2.5} \right)^2 \frac{e^{r/2.5}}{(e^{r/2.5} - 1)^2} \quad (3)$$

Результаты неэмпирического расчета эффективных зарядов ионов, расстояния между центрами зарядов противоионов и фиксированных ионов, диэлектрической проницаемости по уравнению (3) с учетом расстояния между центрами зарядов и энергии кулоновского взаимодействия ионов приведены в таблице 1.

Для того чтобы оценить вклад электростатического взаимодействия ионов в общую энергию связи противоионов и фиксированных ионов, необходимо измерить высоту потенциального барьера, который необходимо преодолеть иону или молекуле при элементарном транспортном акте (энергию активации). Её измеряют, используя для переноса меченые атомы или молекулы [6], метод ядерного магнитного резонанса [7]. Мы в данной работе применяли кондуктометрический контактно-разностный метод [8,9]. Метод состоит в том, что сначала измеряют две мембраны контактным методом, затем одну, и по их разности находится истинное электросопротивление ионообменной мембраны, не включающее электросопротивления границ электродов с мембраной. Платиновые электроды, между которыми находились ионообменные мембраны, мы помещали в цилиндр

Таблица 1. Результаты расчета эффективных зарядов ионов и энергий активации в формах ионов разного заряда для сульфокатионообменника

Table 1. Results of calculation of effective ion charges and activation energies in the forms of ions of different charges for a sulfocation exchanger

Катионит	Катион	z ₊	Анион	z ₋	ε	r, Å	Энергия, кДж/моль		
							E _{el}	E _{calc}	E _{exp}
NaR	Na	+0.55	SO ₃ R	-0.75	17.5	4.36	3.8	23.2	21.7
CaR ₂	Ca	+0.85	(SO ₃ R) ₂	-1.16	21.2	4.98	9.5	28.9	27.2
AlR ₃	Al	+1.36	(SO ₃ R) ₃	-1.85	20.4	4.84	20.8	40.2	38.4

с равновесным раствором. В нем находился стеклянный теплообменник, соединенный с ультратермостатом [8,9], что позволяло не только создавать необходимую концентрацию раствора, но и температуру. Были проведены измерения удельных электросопротивлений катионообменной мембраны МК-40 в интервале температур 20-50°C. По полученным величинам удельной электропроводности *k* были рассчитаны по уравнению Аррениуса (4) энергии активации в мембранах МК-40 для противоионов натрия, кальция и алюминия, приведенные в таблице 1 (E_{exp}).

$$E_a = \frac{R \ln(k_2 - k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (4)$$

Сравнение величин энергий кулоновского взаимодействия с экспериментальными значениями энергий активации показывает, что для противоиона натрия величина электростатического взаимодействия значительно меньше общей энергии связи противоионов с фиксированным ионом. В поисках главного вклада в потенциальный барьер, который следует преодолеть противоиону натрия, мы обратились к структуре фрагмента сульфокатионообменника, показанной на рис. 6. Водородные связи образуются между молекулами гидратной воды с атомами кислорода О (4) – О (7), О (5) – О (8), О (6) – О (9) [10]. Для оценки энергии водородной связи можно выбрать экспериментальные измерения энергий активации вязкого течения воды, самодиффузии молекул воды и диэлектрической релаксации воды, полученные в работе [11]. В этой работе для трех различных процессов были получены близкие результаты в

интервале 19.2±0.4 кДж/моль, что авторы объяснили общностью природы процессов, лимитированных энергией разрыва водородных связи. Для того чтобы полностью отказаться от экспериментального подхода при оценке энергии разрыва водородной связи и расчете энергий химических связей в растворах и ионообменниках, мы предложили рассматривать энергию водородной связи как энергию возбуждения первого энергетического уровня деформационных колебаний воды [12]

$$E(0,0,0) \rightarrow E^*(0,1,0) \quad (5)$$

Выбрав в качестве волнового числа деформационных колебаний величину для димера воды 1620 см⁻¹, мы получили по уравнению Планка

$$E = hc\omega \quad (6)$$

энергию 19.4 кДж/моль, соответствующую интервалу экспериментальных значений энергий активации в работе [11].

Как показано на рис. 6, ионы в ионообменнике связаны несколькими водородными связями, а энергии активации при расчете содержат только одну энергию разрыва водородной связи (таблица 1). Противоречие между этими двумя утверждениями снимает теория солитонов [13]. Солитоны представляют собой коллективные возбуждения, являющиеся связанными состояниями деформационных и внутримолекулярных возбуждений. Солитоны движутся в водной среде со скоростями меньшими скорости звука и потому не затрачивают энергию на излучение фононов. В результате энергия, затраченная на тепловую флуктуацию



при разрыве водородной связи, не излучается, а транслируется по цепи молекул воды, что можно рассматривать как перенос водородной связи по цепи молекул воды, в результате которого при однократном возбуждении фонона происходит разрыв и образование нескольких водородных связей.

Как общий результат анализа природы химических связей в ионообменнике мы ограничились кулоновским взаимодействием и водородной связью, сумма которых удовлетворительно согласуется с экспериментальной энергией активации противоионов. Так как водородная связь также в основном является результатом кулоновского взаимодействия [14], то такой подход является классическим и не учитывает дуализма корпускулярной и волновой теорий в соответствии с теорией де Бройля. Особенностью квантово-химического расчета энергии, отличающего его от электростатического, является учет влияния изменения кинетической энергии движения электронов при сближении атомов. Указанное изменение кинетической энергии приводит к перераспределению плотности электронного облака, которое нельзя отождествлять с обычной поляризацией. Таким образом, если, в конечном счете, расчет ведется так, как будто бы взаимодействие сводится к обычным кулоновским силам, как это сделано нами при построении электростатической теории селективности ионного обмена [15], то распределение

зарядов, которое учитывается в расчете, включает влияние изменения кинетической энергии электронов. Последнее обстоятельство отличает использованный нами квантово-химический расчет взаимодействия атомов от расчета, произведенного на основании классической электростатики в работе Поля [16].

Заключение

Неэмпирическим квантово-химическим методом ЛКАО МО были рассчитаны эффективные заряды ионов, межатомные расстояния и молекулярные орбитали ионообменника и ионных пар. По полученным результатам с помощью уравнений Кулона и Планка были рассчитаны суммарные величины энергии химических связей в исследуемых соединениях. Результаты неэмпирического расчета, соединяющие в соответствии с теорией де Бройля волновые и корпускулярные представления, удовлетворительно согласовывались с полученными нами с использованием кондуктометрического метода экспериментальными результатами.

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. Mulliken R. Spectroscopy, molecular orbitals and chemical bonding. Nobel Lecture in Chemistry <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1966/mulliken/lecture>
2. Karapetyants M.H. Drakin S.I. The structure of matter. M.: Higher School, 1978. 308 p.
3. Reznikov A.A., Shaposhnik V.A. *Rus. J. Phys. Chem.* 2007; 81(2): 231-233

4. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte solutions. London: Butterworths. 1959. 537 p.
5. Hingerty B.E., Ritchie R.H., Ferrell T.L., Turner J.E. *Biopolymers*. 1985; 24: 427-439.
6. Nikolaev N.I. Diffusion in the membrane. M., Chemistry, 1980. 232 pp.
7. Volkov V.I., Chernyak A.V. *Membranes*. 2021; 11: 1-71.
8. Shaposhnik V.A., Emelyanov D.E., Drobysheva I.V. *Colloid. J.* 1984; 4: 820-822.



9. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. *Electrochimica Acta*. 2017; 231: 453-459.
10. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V. *Electrochemistry*. 2004; 40(7): 880-883.
11. Wang J.H., Robinson C.V., Edelman I.S. *J. Amer. Chem. Soc.* 1953; 75: 466-483.
12. Shaposhnik V.A. *Electrochemistry*. 1994; 30(5): 638-643.
13. Davydov A.S. *Solitons in molecular systems*. Kiev, Naukova dumka, 1988. 287 p.
14. Shuster P. The fine structure of the hydrogen bond. Chapter 4 in the book: *Intermolecular interactions*. M. Mir, 1981. 592 p.
15. Shaposhnik V.A. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2020; 20(1): 48-53.
16. Pauley J.I. *J. Amer. Chem. Soc.* 1954; 76:1422-1425.

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 14.08.2023; одобрена после рецензирования 06.11.2023; принята к публикации 23.11.2023.

The article was submitted 14.08.2023; approved after reviewing 06.11.2023; accepted for publication 23.11.2023.

Памяти профессора Владимира Алексеевича Шапошника



24 ноября 2023 г. ушел из жизни профессор Воронежского государственного университета, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, член редколлегии журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» Владимир Алексеевич Шапошник.

Владимир Алексеевич родился в селе Валуйки Белгородской области 22 октября 1936 года. В 1953 г. он с золотой медалью окончил школу в Воронеже. Поступив на химический факультет Воронежского государственного университета, Владимир Алексеевич окончил его в 1958 г., после чего по распределению был направлен на Данковский химический комбинат Липецкой области. Работая начальником смены, а затем отделения синтеза кремнийор-

ганических мономеров, он прошел отличную производственную практику, что в дальнейшем наряду со знаниями, полученными при обучении в университете, послужило основой его становления как ученого.

В 1963 г. В.А. Шапошник поступил в аспирантуру при кафедре аналитической химии Воронежского технологического института, где в это время под руководством доцента Н.И. Исаева начинались исследования по электродиализу с ионообменными мембранами. Защитив в 1966 году кандидатскую диссертацию по теме: «Электродиализ труднорастворимых электролитов», Владимир Алексеевич работал старшим преподавателем, а затем доцентом ВТИ, успешно сочетая учебную и научную работу. Одним из важнейших достижений этого времени является теоретическая проработка и практическое исследование процесса получения ультрачистой воды в электродиализаторах с межмембранной засыпкой смешанным слоем ионообменников. Владимир Алексеевич стоял у истоков метода электродеионизации. Обобщение результатов научных трудов, полученных в этот период, отражено в докторской диссертации, которую В.А. Шапошник успешно защитил в диссертационном совете при химическом факультете Ленинградского государственного университета.

С 1979 по 1983 г. Владимир Алексеевич возглавлял кафедру органической и физической химии Воронежского сельскохозяйственного института, где продолжал исследования электромембранных процессов.

Затем почти 40 лет он работал профессором на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета, а с 1988 по 1998 г. возглавлял коллектив. Сочетание традиционных для кафедры исследований в области химии ионообменных процессов, начатых профессором В.П. Мелешко и его учениками, с работами по изучению электромембранных процессов позволило значительно расширить направления научных работ.

В.А. Шапошник успешно руководил исследованиями в области квантово-химического моделирования структуры ионообменных материалов, изучения нелинейности процессов массопереноса амфотерных соединений при электродиализе, развития метода лазерной интерферометрии для выявления закономерностей электродиализа и



другими. В работах, выполнявшихся под руководством Владимира Алексеевича на кафедре аналитической химии ВГУ, был обнаружен и исследован целый ряд новых явлений в электромембранных системах. Дело В.А. Шапошника продолжают ученики, которых всегда вдохновляла его преданность Науке. Владимир Алексеевич увлекался историей химии, писал глубокие статьи о жизни и открытиях великих русских ученых, высоко чтит их память. Он был очень разносторонним человеком, интересным и глубоким собеседником, любил театр, хорошую музыку, восхищался природой, любил путешествовать.

В.А. Шапошник вел многогранную педагогическую работу. Он читал лекции студентам и аспирантам по аналитической химии, методологии научного познания, философии химии, физико-химическим основам мембранных процессов и др. Владимира Алексеевича не раз приглашали для чтения курсов в другие вузы России и зарубежные университеты. Им были прочитаны лекции в университете Мартина Лютера (г. Халле, Германия), университете г. Бургас (Болгария), Руанском и Парижском (Париж-12) университетах (Франция), Санкт-Петербургском, Кубанском, Вятском и Тюменском государственных университетах.

Владимир Алексеевич неоднократно выигрывал гранты различного уровня, был членом совета химического факультета, членом двух диссертационных советов при Воронежском государственном университете, выступал с прекрасными докладами на конференциях и семинарах. Вся жизнь В.А. Шапошника является свидетельством беззаветной преданности науке, наполнена множеством замечательных достижений и побед.

Мы будем всегда помнить этого необыкновенно талантливого человека – ученого, педагога, творца. Нам будет очень его не хватать. Светлая память Вам, дорогой Владимир Алексеевич!

Коллектив кафедры аналитической химии
Воронежского государственного университета
Редакция журнала «Сорбционные и хроматографические процессы»

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
- **Knauder 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 30.11.2023. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 11.01.2024

Усл. печ. л. 29,06. Тираж 50 экз. Заказ 283

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+