

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 23, № 6, 2023

ISSN 1680-0613

УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Журнал основан в декабре 2000 г.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство ПИ № ФС77-28319 от 15 июня 2007 года

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Журнал принимает публикации и статьи по специальностям: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.6. Электрохимия (химические науки), 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки), 1.5.4. Биохимия (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (химические науки)

Индексируется:

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

При перепечатке ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы» обязательна

Адрес редакции, издателя:
394018, Воронеж, Университетская пл., 1,
Воронежский государственный
университет
Тел. (473) 220-89-32.
E-mail: journal@chem.vsu.ru
http://www.sorpchrom.vsu.ru

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

В.Ф. Селеменев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

А.К. Буряк, д-р хим.наук, проф. (ИФХЭ РАН, Москва)
О.Б. Рудаков, д-р хим.наук, проф. (ВГТУ, Воронеж)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

О.В. Бобрешова, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
Е.В. Бутырская, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
В.И. Васильева, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
А.М. Долгоносков, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. (ГЕОХИ РАН, Москва)
А.Н. Зяблов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
А.Т. Епринцев, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)
В.А. Иванов, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
А.И. Калинин, д-р хим.наук, проф. (ИФХЭ РАН, Москва)
С.И. Карпов, д-р хим.наук, доц. (Воронеж)
Т.А. Кравченко, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
С.Н. Ланин, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
Ю.А. Лейкин, д-р хим.наук, проф. (РХТУ, Москва)
В.М. Мухин, д-р техн.наук, проф. (НПО «Неорганика», Электросталь)
Б.Ф. Мясоедов академик РАН, д-р хим.наук, проф. (ИФЭХ РАН, Москва)
П.Н. 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 6, 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», Electrosil')

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, №6



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Казимилова К.О., Штыков С.Н. Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномагнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами	980-992	Kazimirova K.O., Shtykov S.N. Sorption and concentration anionic azo dyes on nanomagnetite modified with cationic polyelectrolytes
Свешникова Д.А., Рабаданова Д.И., Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш. Физико-химические и сорбционные свойства исходной и модифицированной глины Левашинского месторождения Республики Дагестан	993-1005	Sveshnikova D.A., Rabadanova D.I., Ataev D.R., Ramazanov A.Sh. Physico-chemical and sorption properties of original and modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan
Захарченко Е.А., Колотов В.П., Казин В.И., Догадкин Д.Н., Бураков А.Е., Буракова И.В., Тюрин Д.А., Ткачев А.Г. Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок для концентрирования благородных металлов из солянокислых сред	1006-1016	Zakharchenko E.A., Kolotov V.P., Kazin V.I., Dogadkin D.N., Burakov A.E., Burakova I.V., Tyurin D.A., Tkachev A.G. Solid-phase extractants based on carbon nanotubes for the concentration of noble metals from hydrochloric acid media
Мещерякова О.Л., Бугрова А.Е., Кононихин А.С., Карташова О.А., Корнеева О.С., Глаголева Л.Э., Корчагин В.И. Хромато-масс-спектрометрический анализ концентратов растительных белков	1017-1023	Meshcheryakova O.L., Bugrova A.E., Kononihin A.S., Kartashova O.A., Korneeva O.S., Glagoleva L.E., Korchagin V.I. Mass spectrometric analysis of plant protein concentrates
Темердашев З.А., Костина А.С., Васильев А.М., Васильева Л.В. Каталитическая активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола из водометанольного отхода природного газа	1024-1033	Temerdashev Z.A., Kostina A.S., Vasil'ev A.M., Vasil'eva L.V. Catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion from watermethanol waste of natural gas
Усова Е.Л., Решетова А.А., Полещук И.Н., Пимнева Л.А. Исследование адсорбции ионов меди, никеля и цинка на цеолитсодержащем сорбенте, синтезированном из отходов ТЭС	1034-1041	Usova E.L., Reshetova A.A., Poleshchuk I.N., Pimneva L.A. Study of the adsorption of copper, nickel and zinc ions on a zeolite-containing sorbent synthesized from thermal power plant waste
Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Адамович С.Н., Оборина Е.Н., Ушаков И.А. Адсорбция ионов меди(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим тиосемикарбазидом	1042-1050	Chugunov A.D., Filatova E.G., Adamovich S.N., Oborina E.N., Ushakov I.A. Adsorption of copper(II) ions by zeolite modified with organosilicon thiosemicarbazide

- Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Сапронова Ж.А., Бомба И.В., Спесивцева С.Е.**
Сорбционная активность зоокомпоста по отношению к ионам меди Cu(II)
- Образцова Н.А., Самсонов А.А., Бережной В.С., Шмелева В.Н., Голубева Н.А.**
Определение родственных примесей субстанции диоксида хрома хроматографическими методами
- Темердашев З.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н.**
Одновременная дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция и ГХ-МС-определение ПХБ и ПАУ в природных водах
- Закусин С.В., Покидько Б.В., Крупская В.В.**
Адсорбционное исследование особенностей распределения заряда высокозарядных смектитов
- Эюбова Э.Дж., Нагиев Х.Дж., Чырагов Ф.М.**
Равновесные и кинетические исследования сорбции ионов Fe(III) на сорбенте R-модифицированном ССМА
- Смольяков Д.Д., Алёмова А.С., Руденко Т.С., Грабович М.Ю.**
Обнаружение способности к диссимиляционной тиосульфатредукции у представителей бесцветных серобактерий рода *Thiothrix* с использованием РНК, выделенной методом сорбции
- Кравцова С.Е., Попова Т.Н., Крыльский Е.Д., Агарков А.А., Шихалиев Х.С., Медведева С.М., Олейник С.А., Лаврущев А.И.**
Исследование каталитических свойств глутатионредуктазы, полученной с помощью хроматографических методов из печени крыс с парацетамол-индуцированным поражением печени, при введении 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина
- Шмойлова Я.Ю., Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С., Вандышев Д.Ю.**
Применение методов ТСХ и ВЭЖХ/МС в исследовании взаимодействия N-фенилitaконимиды с 3-метил-1-фенил-5-аминопиразолом
- Крылова А.Г., Воронюк И.В., Елисева Т.В.**
Равновесные характеристики сорбции некоторых фенольных соединений волокном ФИБАН А-1 из водных растворов
- 1051-1059 **Sverguzova S.V., Shaikhiev I.G., Sapronova Zh.A., Bomba I.V., Spesivtseva S.E.**
Sorption activity of zoocompost relative to copper ions Cu (II)
- 1060-1068 **Obraztsova N.A., Samsonov A.A., Berezhnoy V.S., Shmeleva V.N., Golubeva N.A.**
Optimization of the thin layer chromatography method conditions for the detection of related dioxidine impurities
- 1069-1079 **Temerdashev Z.A., Chervonnaya T.A., Musorina T.N.**
A simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS determination of PCBs and PAHs in nature waters
- 1080-1093 **Zakusin S.V., Pokidko B.V., Krupskaya V.V.**
Adsorption study of the charge distribution features of highly charged smectites
- 1094-1102 **Eyubova E.J., Nagiev H.J., Chiragov F.M.**
Equilibrium and kinetic studies of sorption of Fe(III) ions on R-modified sorbent with CSMA
- 1103-1112 **Smolyakov D.D., Alyomova A.S., Rudenko T.S., Grabovich M.Y.**
Detection of the ability to dissimilate sulfate reduction in representatives of colorless sulfur bacteria of the genus *Thiothrix* using RNA isolated by sorption
- 1113-1123 **Kravtsova S.E., Popova T.N., Kryl'skii E.D., Agarkov A.A., Shikhaliev Kh.S., Medvedeva S.M., Oleinik S.A., Lavrushev A.I.**
Investigation of catalytic properties of glutathione reductase obtained by chromatographic methods from the liver of rats with paracetamol-induced liver damage upon administration of 6-hydroxy-2,2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
- 1124-1133 **Shmoilova Ya.Yu., Kovygin Yu.A., Shikhaliev Kh.S., Vandyshev D.Yu.**
Application of TLC and HPLC/MS methods in the study of the interaction of N-phenytaconimide with 3-methyl-1-phenyl-5-aminopyrazole
- 1134-1140 **Krylova A.G., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V.**
Equilibrium characteristics of sorption of some phenolic compounds by FIBAN A-1 fiber from aqueous solutions



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:544.032.7: 544.774

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11859

Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномагнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами

Ксения Олеговна Казимилова, Сергей Николаевич Штыков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия, shtykovsn@mail.ru

Аннотация. Методом химического соосаждения синтезированы магнитные наночастицы магнетита (МНЧ), поверхность которых модифицирована биосовместимыми катионными полиэлектролитами полиэтиленимином (ПЭИ) и хитозаном (ХТЗ). МНЧ охарактеризованы методами просвечивающей микроскопии и измерениями дзета-потенциала. Исходные МНЧ имеют форму близкую к сферической и средний размер (10 ± 3) нм. Имобилизация полиэлектролита на поверхности МНЧ приводит к появлению агрегатов с взаимосвязанной пористой сеткой (оболочкой) вокруг отдельных частиц, со средними размерами (12 ± 2) и (15 ± 2) нм для $Fe_3O_4@ПЭИ$ и $Fe_3O_4@ХТЗ$, соответственно. Детально исследовано влияние различных экспериментальных параметров, таких как pH, время экстракции, количество сорбента и начальная концентрация красителя на адсорбцию и десорбцию пищевых азокрасителей Аллюра красного АС (E129) и Бриллиантового черного ВН (E151). Показано, что в оптимальных условиях степень извлечения указанных красителей из водных растворов составляет 96-100%, коэффициент концентрирования 2.7×10^3 и сорбционная емкость 56 и 94 мг/г на $Fe_3O_4@ПЭИ$ и 46 и 69 мг/г на $Fe_3O_4@ХТЗ$ для E129 и E151, соответственно. Сравнение изотерм сорбции и кинетики процесса показало, что модель Ленгмюра и псевдо-первый порядок предпочтительны для описания сорбции красителей. В кислой и нейтральной области ответственными за сорбцию являются электростатические взаимодействия, а в щелочной значительную роль играют также водородная связь и гидрофобные взаимодействия. Предложенные сорбенты могут быть использованы как для сорбции и концентрирования красителей в химическом анализе, так и очистки от них сточных вод. Предпочтительным для использования является наномагнетит, модифицированный полиэтиленимином, который позволяет сорбировать и концентрировать красители в широком интервале pH 6-9.

Ключевые слова: пищевые азокрасители, магнитная твердофазная экстракция, наномагнетит, модификация поверхности, полиэтиленимин, хитозан, изотермы и кинетика сорбции, концентрирование.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

Для цитирования: Казимилова К.О., Штыков С.Н. Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномагнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 980-992. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11859>

Original article

Sorption and concentration anionic azo dyes on nanomagnetite modified with cationic polyelectrolytes

Kseniya O. Kazimirova, Sergey N. Shtykov

Chernyshevsky Saratov National Research University, Institute of Chemistry, Saratov, Russian Federation, shtykovsn@mail.ru

Abstract. Using the chemical coprecipitation method, magnetic magnetite nanoparticles (MNP) were synthesized, the surface of which was modified with biocompatible cationic polyelectrolytes polyethylenimine (PEI) and chitosan (Cht). The MNP were characterised by transmission microscopy and zeta potential measurements.



The initial MNP have a shape close to spherical and an average size of (10 ± 3) nm. Immobilization of polyelectrolyte on the surface of MNP led to the appearance of aggregates with an interconnected porous network (shell) around individual particles, with average sizes of (12 ± 2) and (15 ± 2) nm for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cht}$, accordingly. The influence of various experimental parameters, such as pH, extraction time, amount of sorbent and initial dye concentration on the adsorption and desorption of food azo dyes Allure Red AC (E129) and Brilliant Black BN (E151) was studied. It has been shown that under optimal conditions the degree of extraction of these dyes from aqueous solutions is 96-100%, the concentration coefficient is 2.7×10^3 and sorption capacity of 56 and 94 mg/g for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$ and 46 and 69 mg/g on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$ for E129 and E151, respectively. A comparison of sorption isotherms and process kinetics showed that the Langmuir model and pseudo-first order are preferable for describing the sorption of dyes. In the acidic and neutral regions, electrostatic interactions are responsible for sorption, and in the alkaline region, hydrogen bonding and hydrophobic interactions also play a significant role. The proposed sorbents can be used both for the sorption and concentration of dyes in chemical analysis, and for the purification of wastewater from them. Nanomagnetite modified with polyethylenimine, which allows absorbing and concentrating dyes over a wide pH range of 6-9 is preferable for use.

Keywords: food azo dyes, magnetic solid-phase extraction, nanomagnetite, surface modification, polyethylenimine, chitosan, sorption isotherms and kinetics, concentration

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-13-00267

For citation: Kazimirova K.O., Shtykov S.N. Sorption and concentration anionic azo dyes on nanomagnetite modified with cationic polyelectrolytes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 980-992. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11859>

Введение

Пищевые красители Аллюра красный АС (моноазокраситель) и Бриллиантовый черный ВВ (бисазокраситель) разрешены к применению в России и согласно европейской классификации продуктов питания имеют маркировки E129 и E151, соответственно [1, 2]. Краситель E129 используют в производстве полуфабрикатов, кексов, бисквитов, желе, напитков. Кроме того, его применяют в косметической (губная помада, румяна), а также в фармацевтической промышленности для окрашивания оболочки лекарств. Ранее предполагали, что E129 имеет канцерогенные свойства, но позднее это мнение было опровергнуто [3]. Краситель E151 также широко используют в пищевой и косметической промышленности, например для окраски мороженого, молочных продуктов, фруктов, овощей, соусов, рыбных и мясных продуктов и для окраски волос.

Применение обоих красителей в разных странах и нормы безопасного содержания в продуктах питания регламентируются в документах EFSA [4, 5]. Нормирование содержания красителей стимулирует разработку методов их контроля в различных объектах, в том числе сточных

водах соответствующих производств. Другая проблема, связанная с применением синтетических красителей, их удаление из сточных вод [6]. Как при определении красителей в объектах, так и их удалении из сточных вод одной из необходимых операций является концентрирование. Основным и эффективным в технологическом плане методом концентрирования в последние 15-20 лет признана твердофазная экстракция (ТФЭ), иногда с применением импринтинга [7-10]. Метод прост, не требует больших материальных затрат, совместим с операцией пробоотбора, не загрязняет окружающую среду. Предложено большое число разных по природе полимерных материалов, алкилированных силикагелей (С-8, С-18) и других сорбентов, позволяющих удалять красители из сточных вод, а также количественно извлекать их из растворов в статическом и динамическом режимах.

Недостаток сорбционного концентрирования состоит в больших затратах времени при отделении сорбента от матричного раствора фильтрованием или центрифугированием. Этого несовершенства лишен относительно новый вариант

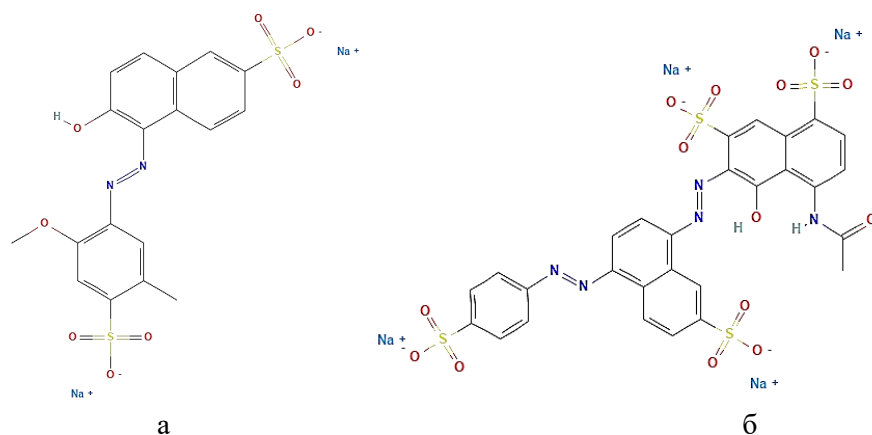


Рис. 1. Структурные формулы E129 (а) и E151 (б).
Fig. 1. Structural formulas of E129 (a) and E151 (b).

ТФЭ-метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), основанный на использовании в качестве сорбента магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа, в основном магнетита Fe_3O_4 [11-13]. Эффект суперпарамагнетизма МНЧ, имеющий квантовую природу, позволяет в течение 10-20 секунд отделять сорбент с аналитом от жидкой матрицы с помощью внешнего магнитного поля. Наночастицы оксидов железа не токсичны и могут быть функционализированы за счет модификации поверхности различными низкомолекулярными органическими соединениями, оксидами металлов и кремния, различными видами наночастиц углерода, молекулами ПАВ или полимеров с целью повышения их устойчивости в растворе, избирательности и эффективности сорбции [11, 14].

В последние 8 лет для извлечения и концентрирования E129, предложено несколько вариантов функционализации поверхности МНЧ, основным недостатком которых является многостадийность процесса, требующего от 7 до 50 часов [15-22]. Для концентрирования E151 метод МТФЭ не применяли.

Цель данной работы состояла в изучении сорбции E129 и E151 на МНЧ магнетита, модифицированного в одну стадию биосовместимыми катионными полиэлектролитами полиэтиленимином (ПЭИ) и хитозаном (ХТЗ). Применение ПЭИ и ХТЗ обусловлено тем, что оба пищевых

красителя, как видно из рис. 1, содержат несколько отрицательно заряженных сульфогрупп, которые могут участвовать в электростатическом взаимодействии с протонированными аминогруппами ПЭИ и ХТЗ.

Согласно [23], pK_a сульфогрупп E129 имеют значения -0.7 и 0.3 , а pK_a OH-группы 10.9 , то есть в интервале pH 3-11 этот азокраситель имеет преимущественно отрицательный заряд R^{2-} . Максимум спектра поглощения E129 в этом интервале pH 504 нм (рис. 2а). Аналогичное заключение об анионном заряде и протолитическим свойствам можно сделать и из формулы молекулы E151, в составе которой 4 кислотных сульфогруппы. Бриллиантовый черный BN (E151) является бис-азокрасителем, его π -система более протяженная, поэтому максимум его спектра поглощения смещен bathochromно по отношению к E129 и находится при 570 нм (рис. 2 б).

Разветвленный полиэлектролит ПЭИ содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы с высокой плотностью в соотношении 1:2:1, соответственно, в то время как в каждом звене хитозана присутствует только одна первичная аминогруппа и несколько гидроксильных групп. Эти структурные особенности позволяли ожидать, что сорбционная активность функционализированных МНЧ будет различной.

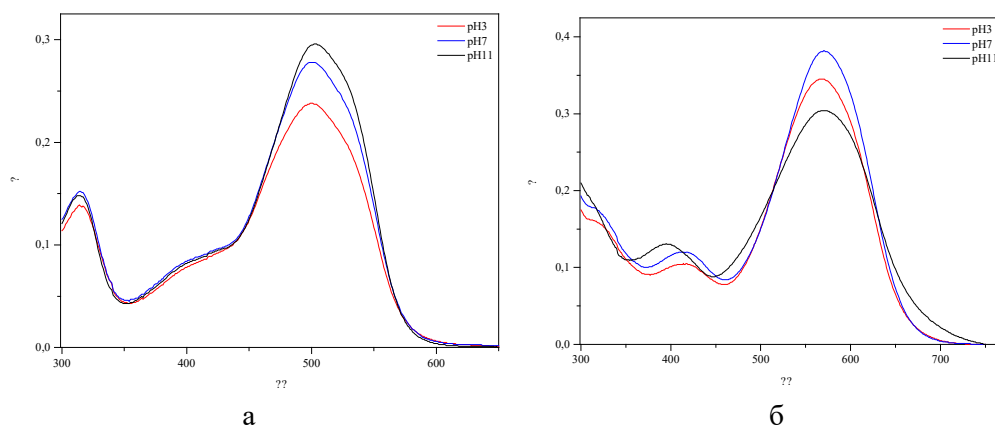


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов E129 (а) и E151 (б) в интервале pH 3-11.
Fig. 2. Absorption spectra of aqueous solutions of E129 (a) and E151 (b) in the pH range 3-11.

Экспериментальная часть

Реактивы. Для синтеза МНЧ использовали тетрагидрат хлорида железа(II) ($\geq 98\%$) и гексагидрат хлорида железа(III) ($\geq 99\%$) (Acros Organics, Дармштадт, Германия), гидроксид натрия, гидроксид аммония, уксусную кислоту и этанол (ЭКРОС, Москва, Россия), ХТЗ (90 кДа, деацетилованный на 85%), («Биопродвесс», Москва, Россия), разветвленный ПЭИ (50%-ный раствор), (Aldrich, Дармштадт, Германия), аллюра красный АС (E129) и бриллиантовый черный ВН (E151) (оба $\geq 90\%$) (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США). Буферные растворы (pH 3-11) готовили смешиванием необходимых количеств 2 М растворов уксусной кислоты и аммиака. Все реагенты были аналитической чистоты и использовали в том виде, в каком они были получены. Воду для экспериментов получали на системе очистки Milli-Q, (Millipore, Сент-Луис, Миссури, США).

Аппаратура. Спектры поглощения в видимой области регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Kyoto, Япония). Размер и форму наночастиц измеряли на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss AG-LIBRA 120 (Oberkochen, Германия). Средний гидродинамический размер и дзета-потенциал (ζ) МНЧ оценивали на анализаторе Zetasizer Nano-Z, модель ZEN3600 (Malvern Instruments Ltd.,

Worcestershire, Великобритания). Растворы смешивали на орбитальном шейкере ELMi S-3.02 с аналоговым управлением (Рига, Латвия), магнитной мешалке MINI MR STANDARD (IKA WERKE, Staufen im Breisgau, Германия) и ультразвуковой ванне 1.3 дм³ ТТС (Sapphire, Москва, Россия) на частоте 35 кГц и плотности мощности 0.64 Вт/см² в течение 1 ч. Для магнитного разделения использовали постоянный магнит Nd-Fe-B с (BH)_{max} = 40 МГОе (Гуанчжоу, Китай).

Синтез и модификация магнетита. МНЧ синтезировали соосаждением из смеси растворов FeCl₂ и FeCl₃ в мольном соотношении 1:2 добавлением по каплям 1 М NaOH до pH 9-14 в атмосфере азота при 40 °С и перемешивании в течение 15 мин (1800 об/мин) [24]. Поверхность магнетита модифицировали раствором ПЭИ с концентрацией 20 г/дм³ при перемешивании в течение 15 мин. Для модификации поверхности хитозаном добавляли его 2%-ный раствор в 2%-ной CH₃COOH и механически перемешивали в течение 30 мин при 60 °С. Оба типа функционализированных МНЧ отделяли от раствора действием постоянного магнита, промывали деионизированной водой 3 раза и хранили в пластиковых пробирках при комнатной температуре. Синтез и модификация МНЧ занимают не более 1 часа.

Адсорбция красителей. Адсорбцию красителей изучали в диапазоне концентраций 0.35-35 мг/дм³ для E129 и 0.60-87 мг/дм³ для E151. Степень извлечения, сорбционную емкость и коэффициент концентрирования красителем оценивали, варьируя pH, время контакта, массу сорбента и концентрацию красителя. При оценке влияния pH, времени сорбции и концентрации красителя масса сорбентов Fe₃O₄@XTЗ и Fe₃O₄@ПЭИ составила 4.5 мг в конечном объеме суспензии 4 см³. После сорбции частицы быстро отделяли от матричного раствора постоянным магнитом. Затем отбирали аликвоту надосадочной жидкости и спектрофотометрическим методом определяли остаточную концентрацию красителя при 504 и 570 нм для E129 и E151, соответственно. Эффективность экстракции (R) рассчитывали по формуле:

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

где C₀ и C – концентрации красителя (M) в исходном растворе и в надосадочной жидкости после сорбции, соответственно.

Сорбционную емкость (q_e, мг/г), т. е. количество красителя, связанного с единицей массы сорбента, рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2)$$

где m – масса сорбента, г; V – объем раствора, дм³.

При оптимальных условиях экстракции коэффициент концентрирования (K) и коэффициент распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$K = \frac{m_a}{m} \cdot R \quad (3)$$

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m} \quad (4)$$

где m_a – масса анализируемого раствора равная его объему при условии, что плотность раствора равна единице, г.

Десорбция красителей. При исследовании десорбции 5.0 мг функционализи-

рованных МНЧ с адсорбированным красителем помещали в 4 см³ 0.1, 0.5 и 1.0 M раствора NaOH и механически перемешивали в течение 30 мин. Осадок отделяли от жидкости магнитом и определяли концентрацию красителя в растворе спектрофотометрическим методом. Степень десорбции (R_{дес}) рассчитывали по соотношению:

$$R_{дес} = \frac{C}{C_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

где C₀ – исходная концентрация красителя, C – концентрация красителя после десорбции в том же объеме.

Каждую серию экспериментов повторяли не менее трех раз и рассчитывали усредненные значения.

Обсуждение результатов

Влияние pH и времени перемешивания. Влияние кислотности изучали в интервале pH от 3 до 11. Как следует из рис. 3а, с увеличением pH раствора степень извлечения пищевых красителей на обоих модифицированных сорбентах сначала увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Степень извлечения более 95% E129 и E151 на наночастицах Fe₃O₄@XTЗ наблюдается при pH 6 и 7, соответственно. При сорбции красителей на Fe₃O₄@ПЭИ интервалы извлечения значительно шире, так для E151 это pH 7-8, а для E129 pH 6-9. Из рис. 3б видно, что степень извлечения более 95% достигается при 30 мин контакта сорбента с раствором красителя. Более широкий интервал pH сорбции красителей на сорбенте Fe₃O₄@ПЭИ согласуется с зависимостью дзета-потенциала от pH для МНЧ (рис. 4) и связан с присутствием в молекуле ПЭИ первичных, вторичных и третичных аминогрупп, которые протонируются в широком интервале кислотности [25]. Можно предположить, что взаимодействие с красителями в щелочной среде происходит также за счет образования водородной связи между протонами амино- и иминогрупп ПЭИ с атомами кислорода красителей. Единичное

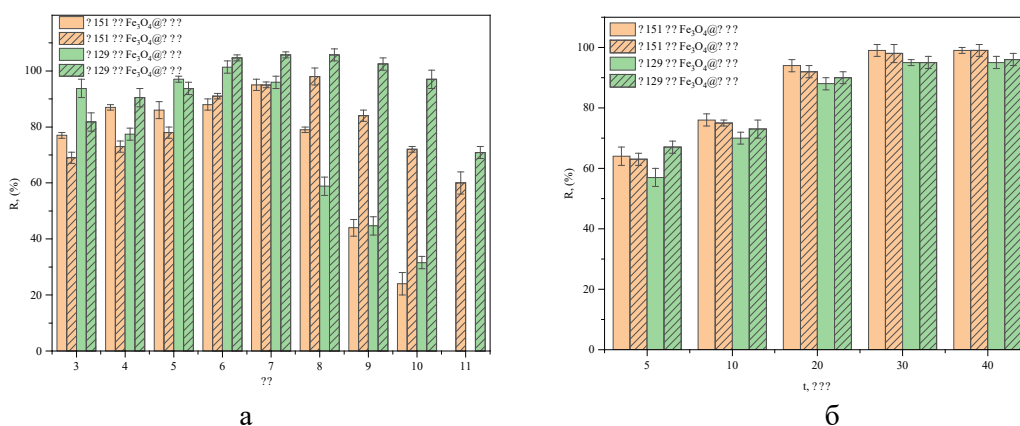


Рис. 3. Влияние pH (а) и времени перемешивания (б) на степень извлечения E129 и E151 на Fe₃O₄@XTЗ и Fe₃O₄@ПЭИ.
 Fig. 3. Effect of pH (a) and stirring time (b) on the degree of extraction of E129 and E151 on Fe₃O₄@CS and Fe₃O₄@PEI.

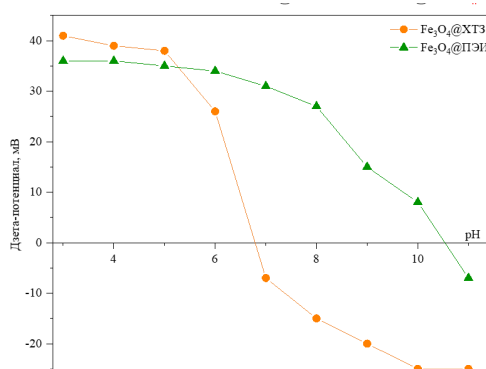


Рис. 4. Дзета-потенциал МНЧ при различных значениях pH раствора.
 Fig. 4. Zeta-potential of MNPs at different pH values.

звено хитозана содержит одну амино-группу в звене полимера, а звено ПЭИ 11 азотсодержащих групп, поэтому число возможных Н-связей с ХТЗ меньше и степень извлечения красителей в щелочной области значительно слабее.

Влияние массы сорбента. Влияние массы сорбента на степень извлечения красителей показано на рис. 5. Для обоих красителей эффективность извлечения выше 95% при массе МНЧ ≥ 5 мг в 4 см³. Видно, что для количественного извлечения E151 требуется в три раза меньше сорбента, чем в случае E129. Это совпадает с данными рис. 3 и может быть связано с большей молекулярной массой бисазокрасителя и бóльшим числом сульфогрупп. В этом случае бóльшую роль во

взаимодействии могут играть гидрофобные взаимодействия и образование Н-связи.

Изоотермы адсорбции. Для выяснения механизма сорбции использовали модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра основана на предположении, что на однородной поверхности существует один слой вещества, где адсорбционные центры идентичны и энергетически эквивалентны. Полученные данные представлены в координатах $1/q=f(1/C)$ (рис. 6), описывающих уравнение Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{q_{max}} \quad (6)$$

где q (мг/г) и C (мг/л) – сорбционная емкость и концентрация красителей в равновесном состоянии, соответственно, q_{max} (мг/г) – максимальная сорбционная

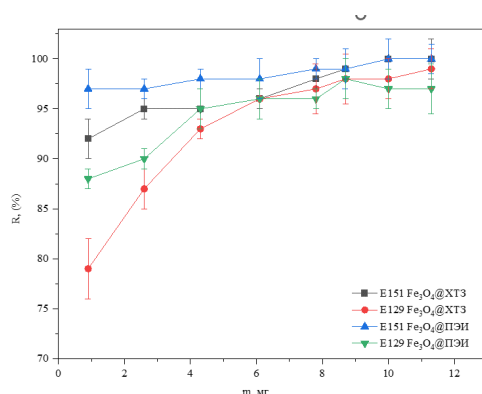


Рис. 5. Влияние массы сорбента на степень извлечения красителей наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (pH 8) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (E151, pH 7; E129, pH 6). $C_{\text{dye}} = 1 \cdot 10^{-5}$ M; 20 мин.
 Fig. 5. Effect of the sorbent mass on the extraction of dyes by nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI$ (pH 8) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS$ (E151, pH 7; E129, pH 6). $C_{\text{dye}} = 1 \cdot 10^{-5}$ M; 20 min.

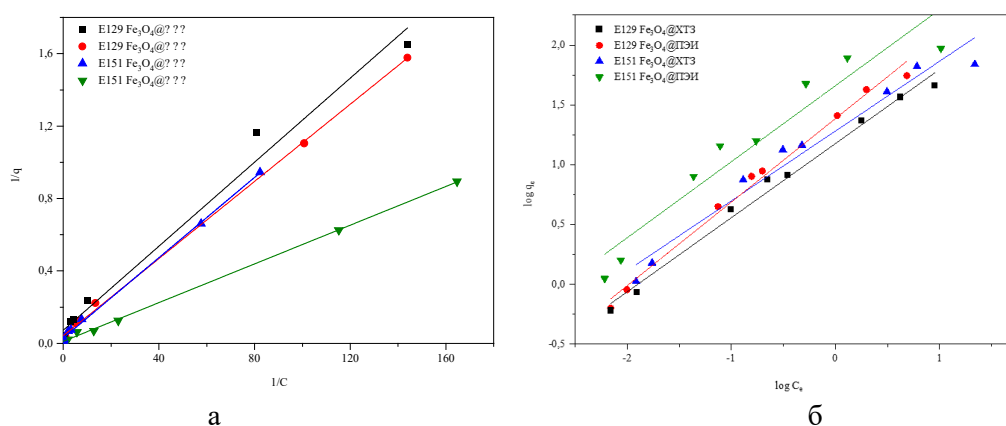


Рис. 6. Изотермы сорбции E129 и E151 и их линейаризованные формы моделей Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (pH 8) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (E151, pH 7; E129, pH 6)
 Fig. 6. Adsorption isotherms of E129 and AC on $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI$ (pH 8) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS$ (BN pH 7; AC pH 6)

емкость адсорбента, K_L (дм³/мг) – постоянная Ленгмюра.

Для сравнения экспериментальные данные обработаны с учетом возможного механизма сорбции, описываемого уравнением Фрейндлиха, которое предполагает гетерогенную поверхностную сорбцию с взаимодействием между адсорбированными молекулами (многослойная адсорбция) и характеризуется линейной логарифмической зависимостью между $\log q_e$ и $\log C_e$:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (7)$$

где q_e – равновесная концентрация красителя в твердой фазе, моль/г; C_e – равновесная концентрация красителя в жидкой

фазе, моль/дм³, K_F – постоянная Фрейндлиха, $1/n$ – коэффициент неоднородности. График зависимости $\log q_e$ от $\log C_e$ позволяет определить константу K_F и показатель степени $1/n$. Полученные параметры изотерм представлены в таблице 1.

Рассчитанная на их основе предельная сорбционная емкость для E129 и E151 составила 56 и 94 мг/г на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ и 46 и 69 мг/г на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$, соответственно. Большая величина R^2 для модели Ленгмюра позволяет считать, что адсорбция красителей преимущественно является однослойной, хотя при высокой концентрации красителей могут работать обе модели. Оценка безразмерного коэффициента $R_L = 1/(1 + C_0 K_L)$ по форме изотерм показала, что он изменяется в диапазоне

Таблица 1. Сорбционные параметры, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха
 Table 1. Values of sorption parameters calculated using the Langmuir and Freundlich equations

Объект	$q_{max}^{эксп.}$, мг/г	Ленгмюр			Фрейндлих		
		q_{max} , мг/г	K_L	R^2	K_F	n	R^2
E129 Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	56±3	85±2	3.92	0.999	24.33	1.43	0.990
E151 Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	94±2	98±2	2.05	0.999	45.78	1.57	0.921
E129 Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	46±4	74±2	6.24	0.985	15.04	1.61	0.989
E151 Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	69±5	80±6	2.66	0.998	19.12	1.72	0.965

Таблица 2. Зависимость R , lgD , K от времени контакта фаз при концентрировании из 50 см³
 $C_{крас.}$ 4·10⁻⁷ М, объем элюата 4 см³, $m=18$ мг
 Table 2. Dependence of R , lgD and K on the contact time, when concentrating from $V_{dye}=50$ mL,
 C_{dye} 4×10⁻⁷ M, $V_{el}=4$ mL, $m=18$ mg

t , мин	E151, Fe ₃ O ₄ @ПЭИ			E151, Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		
	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
5	84±2	4.2±0.3	23±1	86±2	4.2±0.2	24±3
10	88±3	4.3±0.1	24±2	88±2	4.3±0.3	24±2
20	91±1	4.4±0.2	25±2	92±3	4.5±0.2	25±2
30	96±2	4.7±0.1	27±1	98±2	5.2±0.2	26±1
40	95±2	4.8±0.2	26±1	98±1	5.2±0.1	27±1
t , мин	E129, Fe ₃ O ₄ @ПЭИ			E129, Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		
	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
5	67±3	3.7±0.4	18±3	81±2	4.1±0.2	22±1
10	76±3	3.9±0.2	21±1	84±2	4.2±0.3	23±1
20	87±2	4.3±0.3	24±2	90±3	4.4±0.3	25±2
30	97±1	4.8±0.1	26±2	97±1	4.9±0.2	27±3
40	97±1	4.9±0.2	27±2	95±2	4.8±0.2	26±2

0.31-0.56 (при 25°C), т.е. процесс адсорбции является «благоприятным» ($0 < R_L < 1$) [26]. Этот вывод подтверждается высокими значениями степеней извлечения R , коэффициентов концентрирования K и коэффициентов распределения lgD (таблица 2). Наши результаты согласуются с сорбцией фторхинолонов на магнетите, модифицированном ПЭИ [27].

Для десорбции красителей с поверхности МНЧ в связи с преимущественно электростатическим характером связывания был выбран гидроксид натрия. Установлено, оптимальным элюентом является 0.1 М раствор NaOH, который позволяет в течение 30 мин извлекать 92-99% сорбированного красителя.

Кинетика адсорбции. Исследование кинетики сорбции имеет значение для

оценки скорости удаления целевых загрязнителей из водных растворов и может внести вклад в понимание механизма процесса. Для оценки кинетики адсорбции использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков [28], описываемые следующими уравнениями:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (9)$$

Применяли также модель внутричастичной диффузии (IPD) Вебера:

$$q_t = K_p t^{0.5} + C \quad (10)$$

где K_p – постоянная скорости адсорбции IPD, мг/г мин^{0.5}; C – константа, мг/г.

Вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции оценивали, используя диффузионную модель Бойда:

$$B_t = -0,4977 - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad (11)$$

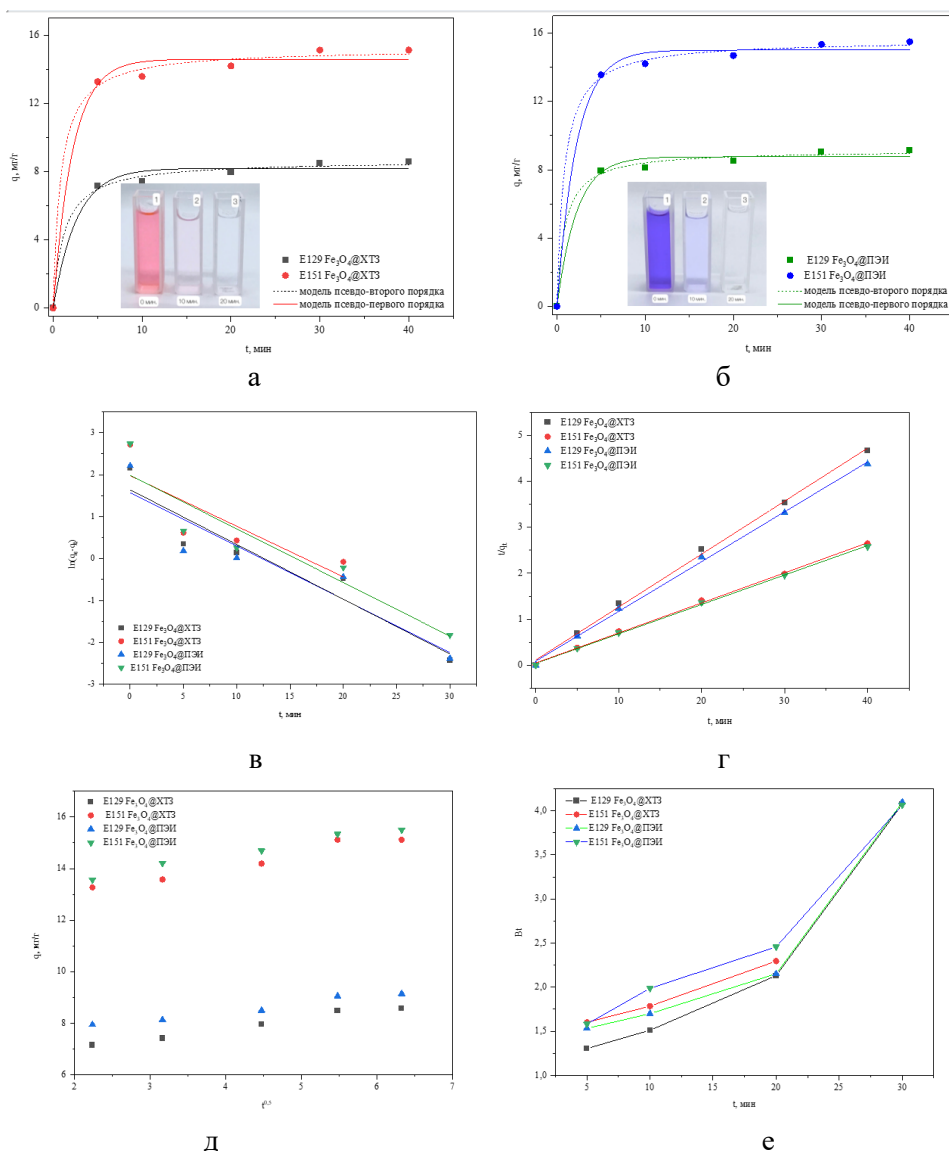


Рис. 7. Кинетические зависимости сорбции E129 и E151 на наночастицах $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$, pH: 7 (E151), 6 (E129), 8 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$); (а, б), их линейаризованные формы для псевдо-первого (в) и псевдо-второго (г) порядка, а также зависимости, 25°C , $C_{\text{крас}} 4.96 \text{ мг/дм}^3$ E129 и 8.68 мг/дм^3 E151 в 4 мл раствора.

Fig. 7. Kinetic dependences of sorption of E129 and E151 on $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI$ (pH 8) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS$; pH: 7 (E151), 6 (E129) and in a linear form for pseudo-first order (b) and pseudo-second order (c); 25°C , $C_{\text{dye}} 4.96 \text{ mg/l}$ E129 and 8.68 mg/l E151 in 4 ml of solution.

где C – толщина пограничного слоя, а B_t – постоянная Бойда, связанная с частичным достижением равновесия.

Кинетические кривые адсорбции красителей и их линейаризованные формы представлены на рисунках (рис. 7 а, б) и (рис. 7 в, г), соответственно. Из них следует, что около 90% красителей на обоих сорбентах сорбируется в течение первых

10 мин, а равновесная адсорбция достигается через 20-30 мин. Рассчитанные константы скорости и коэффициенты детерминации для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка представлены в таблице 3. Сравнение моделей показывает, что адсорбция красителей на МНЧ лучше согласуется с кинетической моделью псевдо-первого порядка.

Дополнительная информация следует из зависимостей, полученных в координатах $q - t^{0.5}$ (рис. 7 д), где $t^{0.5}$ время, необходимое для достижения 50% общего количества сорбента, и $V_t - t$ (7 е). Относительно небольшое время, за которое протекает сорбция, связано, вероятно, с двумя факторами: большой площадью поверхности наночастиц магнетита и преимущественно электростатическим характером взаимодействия между анионами красителей и положительно заряженной поверхностью модифицированного ПЭИ или хитозаном сорбента. В то же время видно, что графики зависимости $q - t^{0.5}$ не имеют классического вида, характерного для внутривещной диффузии, так как с одной стороны не проходят через начало координат, а с другой не являются прямыми линиями. Таким образом, полученный вид зависимостей в указанных координатах свидетельствует в пользу смешаннодиффузионной кинетики процесса сорбции и не позволяет однозначно выявить лимитирующую стадию.

Анализ зависимостей на рис. 7е показывает, что на начальных этапах заполнения пор молекулами адсорбата соблюдается линейная зависимость, т.е. может иметь место внешнедиффузионный характер кинетики адсорбции. Однако для E151 на $Fe_3O_4@ПЭИ$ линейная зависимость не сохраняется, что указывает на необходимость учета также взаимодействий типа сорбат-сорбат. Таким образом, массоперенос в порах сорбента возможно будет затруднен.

Заключение

На примере пищевых красителей алура красного АС (E129) и бриллиантового черного ВН (E151) показано, что наночастицы магнетита, модифицированные катионными полиэлектролитами ПЭИ и ХТЗ, являются перспективными

сорбентами для концентрирования сульфосодержащих анионных моно- и бисазокрасителей методом магнитной твердофазной экстракции. Их синтез и модификация протекают в течение одного часа вместо 7-50 часов для описанных в литературе других модификаторов МНЧ. Сорбция красителей протекает в мягких условиях в интервале рН 6-8, величины коэффициентов концентрирования и коэффициентов распределения более чем на порядок больше известных из литературы. Сорбция и десорбция протекают в течение 20-30 минут, сорбент отделяется от жидкой матрицы при действии постоянного магнита за 10-20 секунд. Сравнение изотерм сорбции и кинетики процесса показало, что модель Ленгмюра и псевдо-первый порядок предпочтительны для описания сорбции красителей. В кислой и нейтральной областях рН ответственными за сорбцию являются электростатические взаимодействия, а в щелочной значительную роль играют также водородная связь и гидрофобные взаимодействия. Предложенные сорбенты могут быть использованы как для сорбции и концентрирования красителей в химическом анализе, так и очистки от них сточных вод. Предпочтительным для использования является наномангнетит, модифицированный полиэтиленгликолем, который позволяет сорбировать и концентрировать красители в широком интервале рН 6-9.

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. Smirnov E.V. Food colorings. St. Petersburg: Professiya Publ. House, 2009. 352 p. (In Russ.)
2. Bolotov V.M., Nechaev A.P., Sarafanova L.A. Pishchevye krasiteli: klassifikatsiya, svoystva, analiz, primeneniye. SPb.: GIORD, 2008. 240 p. (In Russ.)
3. Abramsson-Zetterberg L., Ilbäck N.G. The synthetic food coloring agent Allura Red AC (E129) is not genotoxic in a flow cytometry-based micronucleus assay in vivo. *Food Chem. Toxicol.* 2013; 59: 86-89. <https://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.05.047>
4. European Food Safety Authority. Refined exposure assessment for Allura Red AC (E 129). *EFSA J.* 2015; 13(2): 4007. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4007>
5. European Food Safety Authority. Refined exposure assessment for Brilliant Black BN (E 151). *EFSA J.* 2015; 13(1): 3960. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3960>
6. Fernández C., Larrechi M.S., Callao M.P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *TrAC. Trends Anal. Chem.* 2010; 29(10): 1202-1211. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.011>
7. Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). *Trends Anal. Chem.* 2016; 80: 641-654. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.014>
8. Fontanals N., Marcé R.M., Borrull F. Materials for Solid-Phase Extraction of Organic Compounds. *Separations.* 2019; 6(4): Article 56. <https://doi.org/10.3390/separations6040056>
9. Tikhomirova T.I., Ramazanova G.R., Apyari V.V. Adsorption preconcentration of synthetic anionic food dyes. *J. Anal. Chem.* 2017; 72(9): 917-934. <https://doi.org/10.1134/S1061934817090118>
10. Khal'zova S.A., Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenov V.F., Kozlov A.T. Sorbtsiya sinteticheskikh krasitelej polimerami s molekulyarnymi otpechatkami. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy.* 2017; 17(1): 156-160. (In Russ.)
11. Egunova O.R., Konstantinova T.A., SHtykov S.N. Magnitnye nanochasticy magnetita v razdelenii i koncentrirovanii. *Izv. Sarat. Univ. Nov. Ser. Ser. Khim. Biol. Ecol.* 2014; 14(4): 27-34. (In Russ.) <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2014-14-4-27-35>
12. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of the organic compounds. *J. Anal. Chem.* 2016; 71(4): 321-338. <https://doi.org/10.1134/S1061934816040079>
13. Nguyen M.D., Tran H.-V., Xu S., Lee T.R. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications. *Appl. Sci.* 2021; 11: Article 11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>
14. Khabibullin V.R., Chetyrkina M.R., Obydenyy S.I., Maksimov S.V., Stepanov G.V., SHtykov S.N. Study on doxorubicin loading on differently functionalized iron oxide nanoparticles: implications for controlled drug-delivery application. *Int. J. Mol. Sci.* 2023; 24: Article 4480. <https://doi.org/10.3390/ijms24054480>
15. Asfaram A., Ghaedi M., Abidi H., Javadian H., Zoladl M., Sadeghfar F. Synthesis of Fe₃O₄@CuS@Ni₂P-CNTs magnetic nanocomposite for sonochemical-assisted sorption and pre-concentration of trace Allura Red from aqueous samples prior to HPLC-UV detection: CCD-RSM design. *Ultrason. Sonochem.* 2018; 44: 240-250. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.011>
16. Bakheet A.A.A., Zhu X.S. Poly(ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as sorbent coupled with fluorescence spectrophotometry for separation/analysis of Allura red. *J Mol. Liq.* 2017; 242: 900-906. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.097>



17. Chen H., Deng X., Ding G., Qiao Y. The synthesis, adsorption mechanism and application of polyethyleneimine functionalized magnetic nanoparticles for the analysis of synthetic colorants in candies and beverages. *Food Chem.* 2019; 293: 340-347. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.111>
18. Li Q., Gao Q., Liu W., Zhu X. Choline Proline Ionic Liquid-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticle Magnetic Solid Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for Analysis of Allura Red in Lipstick Sample. *J. Cosmet. Sci.* 2021; 72: 347-361. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35262478>
19. Oymak T., Dural E. Determination of sunset yellow, allura red, and fast green using a novel magnetic nano-adsorbent modified with *Elaeagnus angustifolia* based on magnetic solid-phase extraction by HPLC. *Braz. J. Pharm. Sci.* 2023; 58: Article e20884. <https://doi.org/10.1590/s2175-97902022e20884>
20. Wang X., Chen N., Han Q., Yang Z., Wu J., Xue C., Hong J., Zhou X., Jiang H. Selective separation and determination of the synthetic colorants in beverages by magnetic solid-phase dispersion extraction based on a Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite followed by high-performance liquid chromatography with diode array detection: Sample Preparation. *J. Separ. Sci.* 2015; 38: 2167-2173. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500014>
21. Xi D., Deng X., Li H., Yao P. Preparation and characterization of Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂-NH₂ core-shell microspheres for extracting Allura Red from aqueous solution. *NANO: Brief Rep. Rev.* 2015; 10: Article 1550122. <https://doi.org/10.1142/S1793292015501222>
22. Yu Y., Fan Z. Magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC for the determination of Allura Red in food and beverage samples. *Food Addit. Contam. A.* 2016; 33: 1527-1534. <http://doi.org/10.1080/19440049.2016.1231937>
23. Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Ya., Fizer M., Sidey V. Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. *J. Mol. Struct.* 2017; 1144: 216-224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>
24. Egunova O., Reshetnikova I., Kazimirova K., Shtykov S. Magnetic Solid-Phase Extraction and Fluorimetric Determination of Some Fluoroquinolones. *J. Anal. Chem.* 2020; 75(1): 24-33. <https://doi.org/10.1134/S1061934820010062>
25. Koper G.J.M., van Duijvenbode R.C., Stam D.P.W., Steuerle U., Borkovec M. Synthesis and Protonation Behavior of Comblike Poly(ethyleneimine). *Macromolecules.* 2003; 36(7): 2500-2507. <https://doi.org/10.1021/ma020819s>
26. Crini G., Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progr. Polym. Sci.* 2008; 33: 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
27. Egunova O.E., Shtykov S.N. Koncentrirovaniye nekotorykh antibiotikov ftorhinolonovogo ryada metodom magnitnoy tverdo-faznoj ekstrakcii na nanochasticah magnetita. *Sorbtsionnyye i khromatogr. protsessy. Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protsessy.* 2018; 18(6): 825-835. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/610>
28. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 2004; 276: 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>



Информация об авторах / Information about the authors

К.О. Казиминова – аспирант, Институт химии СГУ, Саратов, Россия

С.Н. Штыков – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии СГУ, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, Институт химии СГУ, Саратов, Россия

K.O. Kazimirova – a graduate student of N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov, Russia, kazimirova-ks@mail.ru

S.N. Shtykov – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov, Russia, e-mail: shtykovsn@mail.ru

Статья поступила в редакцию 05.09.2023; одобрена после рецензирования 17.11.2023; принята к публикации 20.11. 2023.

The article was submitted 05.09.2023; approved after reviewing 17.11.2023; accepted for publication 20.11.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544.723.21
doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11860

Физико-химические и сорбционные свойства исходной и модифицированной глины Левашинского месторождения Республики Дагестан

Джаннет Алексеевна Свешникова^{1,2✉}, Дженнет Ивовна Рабаданова^{1,2},
Давид Русланович Атаев¹, Арсен Шамсудинович Рамазанов^{1,3}

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики Филиал ОИВТ РАН, Махачкала, Россия, jannet49@yandex.ru ✉

²Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

Аннотация. Высокие сорбционные, ионообменные, каталитические свойства природных глинистых минералов обуславливают их широкое применение в различных технологических процессах. На территории Республики Дагестан выявлено и разведано более 30 месторождений различных глин, одним из которых является Левашинское месторождение. Имеющиеся данные об адсорбции на глинистых минералах ионов редких щелочных (Rb^+ и Cs^+) и щелочноземельных (Sr^{2+}) металлов делают актуальной задачу изучения возможности использования глины данного месторождения в качестве сорбента для извлечения из водных растворов этих ионов. Это, в свою очередь, обусловлено потребностью в эффективных сорбентах для концентрирования и извлечения ионов щелочных и щелочноземельных металлов при решении задач комплексной переработки гидроминерального сырья. Целью настоящей работы является изучение физико-химических и сорбционных свойств по Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} нативной и модифицированной соляной кислотой глины Левашинского месторождения Республики Дагестан.

На основе проведенного комплексного исследования установлен минералогический состав нативной глины, основными глинистыми минералами которой являются: иллит, нонтронит и монтмориллонит, кроме того, в образце присутствуют кальцит и кварц. С целью повышения содержания глинистых минералов, с которыми в основном связана сорбционная активность глины, исходная глина была обработана 1 М раствором соляной кислоты, что привело к увеличению содержания глинистых минералов с 62% в исходной глине до 75% в глине, обработанной HCl.

Эксперименты по сорбции Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} проведены в модельных растворах, концентрация исследуемых ионов в растворах варьировалась в диапазоне 20-700 мг/дм³. Показано, что равновесие адсорбции данных ионов на исследуемой глине можно удовлетворительно описать как уравнениями для неоднородной поверхности (Фрейндлих, Темкин, Дубинин-Радушкевич), так и изотермой Ленгмюра для однородной поверхности. Обнаружено, что модифицирование исходной глины раствором соляной кислоты увеличивает сорбционную способность глины по исследуемым ионам. Установлено, что основным механизмом сорбции данных ионов как на исходной, так и на модифицированной глине Левашинского месторождения является ионный обмен, при этом не исключены и другие механизмы. Изучение кинетики сорбции Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} на модифицированной глине показало, что процесс сорбции этих ионов может быть описан смешанно-диффузионной моделью и моделью псевдо-второго порядка.

Ключевые слова: природный алюмосиликат, глинистые минералы, кислотная модификация, равновесие и кинетика сорбции, ионы рубидия, цезия, стронция.

Для цитирования: Свешникова Д.А., Рабаданова Д.И., Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш. Физико-химические и сорбционные свойства исходной и модифицированной глины Левашинского месторождения Республики Дагестан // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 993-1005. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11860>



Original article

Physico-chemical and sorption properties of original and modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan

Dzhannet A. Sveshnikova^{1,2}✉, Dzhennet I. Rabadanova^{1,2},
David R. Ataev¹, Arsen Sh. Ramazanov^{1,3}

¹Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems, Branch of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru✉

²Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

³Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Abstract. The high sorption, ion exchange, and catalytic properties of natural clay minerals determine their widespread use in various technological processes. More than 30 deposits of various clays have been identified and explored within the territory of the Republic of Dagestan, one of which is the Levashinskoye deposit. Available data on the adsorption of ions of rare alkali (Rb^+ and Cs^+) and alkaline earth (Sr^{2+}) metals on clay minerals make the task of study of the possibility of using clay from this deposit as a sorbent for extracting these ions from aqueous solutions even more relevant. This, in turn, is due to the need for effective sorbents for concentrating and extracting ions of alkali and alkaline earth metals when solving problems of complex processing of hydromineral raw materials. The purpose of this study was the investigation of the physicochemical and sorption properties of Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} native and hydrochloric acid-modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan. Based on a comprehensive study, the mineralogical composition of native clay was established, the main clay minerals of which were: illite, nontronite, and montmorillonite. In addition, the sample contained calcite and quartz.

In order to increase the content of clay minerals, with which the sorption activity of clay is mainly associated, the original clay was treated with a 1 M hydrochloric acid solution, which led to an increase in the content of clay minerals from 62% in the original clay to 75% in the clay treated with HCl.

Sorption experiments for Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} were carried out in model solutions, the concentration of the studied ions in solutions varied in the range of 20-700 mg/dm³. It was shown that the equilibrium of adsorption of these ions on the studied clay can be satisfactorily described both by equations for a non-uniform surface (Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich) and by the Langmuir isotherm for a homogeneous surface. It was found that the modification of the original clay with a solution of hydrochloric acid increases the sorption capacity of the clay for the studied ions. It has been established that the main mechanism of sorption of these ions on both the original and modified clay of the Levashinskoye deposit was ion exchange, while other mechanisms cannot be excluded. The study of the kinetics of Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} sorption on modified clay showed that the sorption process of these ions can be described by a mixed-diffusion model and a pseudo-second-order model.

Keywords: natural aluminosilicate, clay minerals, acid modification, equilibrium and sorption kinetics, rubidium, caesium, strontium ions.

For citation: Sveshnikova D.A., Rabadanova D.I., Ataev D.R., Ramazanov A.Sh. Physico-chemical and sorption properties of original and modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 993-1005. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11860>

Введение

Среди более 30 выявленных и разведанных на территории Республики Дageстан месторождений различных глин наиболее широкое применение в различных областях народного хозяйства получила глина Левашинского месторождения (селение Леваша). На данной территории глина образует ряд перспективных

участков, мощность отдельных пачек глин изменяется от 4.5-10 до 15-20 м. Лабораторно-технологическими испытаниями установлено, что глина данного месторождения характеризуется высокими значениями пластичности [1], что делает перспективным ее использование в производстве кирпичного и керамзитового сырья. Отдельно следует отметить сорбционные свойства глины Левашинского



месторождения, которые нашли свое применение в виноделии для осветления вин [2].

В целом, достаточно высокие адсорбционные и ионообменные свойства глинистых минералов, возможность регулирования их геометрической структуры и химии поверхности, наличие крупных месторождений и дешевизна глины делают экономически целесообразным их использование во многих технологических процессах.

Множество исследований, посвященных рассмотрению сорбционных и ионообменных свойств глинистых минералов различных месторождений, проведено как в России [3-8], так и за рубежом [9-11]. В литературе имеются сведения об адсорбции на глинистых минералах ионов редких щелочных (Rb^+ и Cs^+) [11-18], щелочноземельных (Sr^{2+}) [11,12,18-22], металлов. Последнее является важным фактором при решении проблем геотермальной энергетики, предполагающей комплексное использование термальных вод [23]. Важнейшей особенностью этих вод, наряду с высокой температурой, является повышенное содержание редких и рассеянных элементов, что делает эти воды перспективным источником для создания высокопроизводительной химической промышленности. Используемые для извлечения ценных компонентов из водных растворов сорбционные методы делают актуальной задачу поиска дешевых, эффективных сорбентов, в ряду которых могут быть применены и глинистые минералы.

Целенаправленно изменять физико-химические свойства и структурные характеристики глины [24], влияя, тем самым, и на их сорбционные свойства, можно модифицированием поверхности глинистых минералов различными способами: химическими (обработка растворами органических и минеральных кислот, щелочей, солей), физическими (термообработка, ультразвук, СВЧ-обработка).

Наиболее распространенным способом получения сорбентов, как для органических, так и для неорганических веществ является кислотная активация глинистых минералов с использованием кислот различной природы и концентрации [24]. В зависимости от назначения целевого продукта варьируются температура и время обработки сорбента. Для кислотной модификации обычно используют растворы HF , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 [24,25]. Обнаружено [26], что на начальном этапе кислотной активации, а также при активации в «мягких» условиях (невысокая концентрация кислоты, комнатная температура) обменные катионы замещаются на ионы водорода, получается так называемая Н-форма глины. Далее, в зависимости от концентрации кислоты происходит вымывание структурных катионов (Fe , Al), что может привести к структурным изменениям глинистых минералов.

Целью настоящей работы является изучение физико-химических и сорбционных свойств по Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} нативной и модифицированной соляной кислотой глины Левашинского месторождения Республики Дагестан.

Экспериментальная часть

Фракции глины Левашинского месторождения диаметром 0.16-0.25 мм промывали дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния. Минералогический состав глины определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгеновские спектры снимали на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Проба в виде порошка зернистости порядка нескольких мкм запрессовывалась в стандартную стеклянную кювету. Параметры съемки: $\lambda_{CuK\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$. $U=40 \text{ кВ}$, $I=30 \text{ мА}$. Использовался никелевый (Ni) фильтр на первичном пучке для отрезания $Cu K\beta$ пика. Измерения проводили в диапазоне углов $3 \div 85^\circ 2\theta$; шаг сканирования – $0.02^\circ 2\theta$.

Таблица 1. Минералы, обнаруженные на дифрактограммах исходной и модифицированной HCl глин

Table 1 Minerals found on X-ray diffraction patterns of original and HCL-modified clays

Минерал	Формула	% в исходной глине	% в глине, обр. HCl
Монтмориллонит	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	12
Иллит	$(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{OH})_{0,25})_2$	32	40
Нонтронит	$\text{Na}_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	20	27
Кальцит	CaCO_3	21	1
Кварц	SiO_2	17	20

Исследование удельной поверхности, удельного объема пор и распределения пор по размерам образца глины осуществляли с помощью прибора «СОРБИ-MS» (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Перед началом измерений образец подвергался дегазации (термотренировке) в специальной станции, заключающейся в контролируемом прогреве при температуре 110°C в течение 90 мин в токе инертного газа.

Термогравиметрический анализ выполнен с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F 3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Измерения проводили в атмосфере Ar, в интервале температур 30-1000°C, скорость нагрева составляла 10 К/мин. Элементный анализ выполнен на атомном спектрометре AA 7000 фирмы Shimadzu (Япония). Кислотную обработку Левашинской глины осуществляли 1 М раствором HCl (на 50 г глины 100 см³ HCl) при комнатной температуре в течение 1.5 часов. По истечению времени обработки глину отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до pH 4, что привело к замене обменных ионов H⁺ [12].

Адсорбцию Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺ изучали в модельных растворах в статических условиях при постоянном встряхивании в течение 4 часов 0.5 г сорбента в 40 см³ раствора (отношение Т:Ж 1:80) с определенной концентрацией целевого компонента. Анализ содержания исследуемых ионов до и после адсорбции проводили атомно-абсорбционным методом на атомном спектрометре AA 7000 фирмы Shimadzu

(Япония). Количество адсорбированных ионов (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m - 1000}, \quad (1)$$

где C₀ и C_i – концентрации исходного раствора и раствора после адсорбции, соответственно, мг/дм³, V – объем раствора в дм³, m – масса сорбента, г.

Растворы исследуемых ионов готовили из солей Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, Sr(NO₃)₂, марки «хч» растворением в дистиллированной воде.

Обсуждение результатов

Характеристика сорбента. По данным рентгенофазового анализа минералогический состав нативной глины Левашинского месторождения представлен иллитом, нонтронитом, монтмориллонитом. Наряду с глинистыми минералами в образце данной глины идентифицированы кальцит и кварц (табл. 1).

Для повышения содержания глинистых минералов, с которыми в основном связана сорбционная активность глины, образец исходной глины подвергли обработке 1 М раствором соляной кислоты, что, как видно из данных рентгенофазового анализа (табл. 1), привело к растворению фазы карбоната кальция и увеличению содержания глинистых минералов с 62% в исходной глине до 75% в глине, обработанной HCl. В [16] отмечается, что среди многочисленных глинистых минералов наибольшей селективностью к Cs⁺ обладает иллит, содержание которого в обработанной кислотой глине достигает 40%.

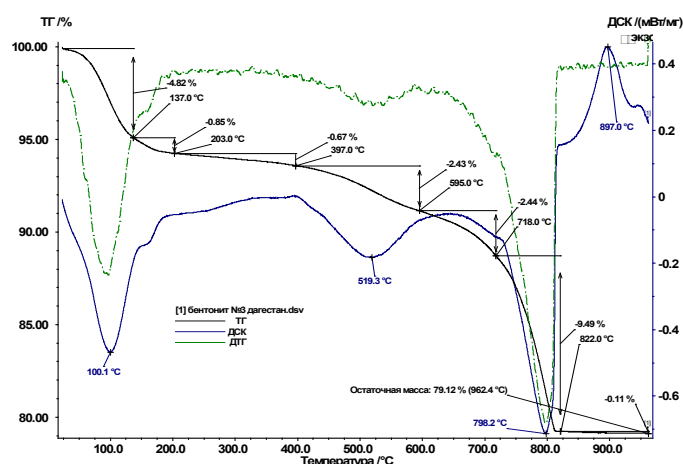


Рис. 1. Термограмма исходной глины Левашинского месторождения
 Fig. 1. Thermogram of the original clay from the Levashi deposit

Таблица 2. Химический состав (%) и текстура исходной и обработанной соляной кислотой глины
 Table 2. Chemical composition (%) and texture of the original and hydrochloric acid-treated clay

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	CO ₂	п.п.	S _{уд.} , М ² /Г	V _Σ , см ³ /Г	V _{месо} , см ³ /Г
Исход.	43.07	13.18	5.02	10.47	1.86	2.23	12.98	9.49	1.70	27	0.029	0.029
Обр. HCl	50.70	16.60	6.37	12.56	1.66	2.03	0.58	—	9.50	48	0.041	0.041

Для получения дополнительной информации о составе и физико-химических свойствах исследуемой глины был использован термический анализ. На рис. 1 приведены термогравиметрические (ТГ), дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) и дифференциальные сканирующие калориметрические (ДСК) кривые исходной глины, которые демонстрируют несколько основных стадий потери массы.

На первой стадии, при температуре < 140°C (максимум 100°C), потеря массы обусловлена выделением свободной и физически связанной воды [4, 27]. Вторая стадия ~200-600°C, для исследуемой глины в этой области имеет место серия эндотермических эффектов, связанных с потерей кристаллизационной воды, дегидроксилированием глинистых минералов (монтмориллонита, иллита, нонтронита) трансформацией кварца [27].

Область температур ~ 720-820°C характеризуется дегидроксилированием глинистых минералов и деструкцией

кальцита с образованием CaO [27]. В этой области на данной глине имеется большой максимум при ~ 800°C, потеря массы – 9.49%. Суммарная потеря массы составила 20.88%.

На рис. 2 представлены термогравиметрические (ТГ), дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) и дифференциальные сканирующие калориметрические (ДСК) кривые глины, обработанной HCl. Суммарная потеря массы составила 12%.

Сравнение термограмм исходной и обработанной кислотой глины показывает, что на термограмме обработанной HCl глине исчезает пик при 800°C, что связано с деструкцией кальцита.

В табл. 2 приведено содержание основных породообразующих элементов в исходной и обработанной HCl глине в пересчете на оксиды. Корреляционный анализ данных элементного состава показал удовлетворительное согласие с минеральным составом, отраженным в табл. 1.

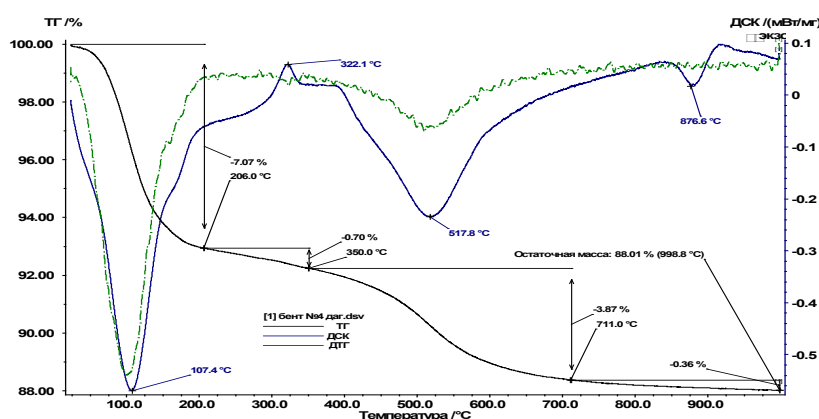


Рис. 2. Термограмма глины Левашинского месторождения, обработанной HCl
 Fig. 2. Thermogram of clay from the Levashi deposit treated with HCl

Из данной таблицы видно, что кислотная активация характеризуется переходом части обменных катионов металлов в раствор. Так, содержание оксида натрия (Na₂O) снижается ~ в 1.12 раза, а оксид кальция (CaO) удаляется практически полностью, при этом содержание SiO₂ возрастает на 17.7%, а Al₂O₃ на 25.9%.

При этом установлено, что при кислотной активации протекают реакции ионного обмена между H⁺ и обменными катионами металлов в сорбентах. Так, в растворе HCl после обработки исходных глин были обнаружены катионы Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

Наряду с изучением химического и минерального составов, определение текстурных характеристик глин является основополагающим исследованием при разработке из них сорбентов. Методом низко-температурной адсорбции азота (БЭТ) определена текстура (удельная поверхность, суммарный объем пор, объем микро- и мезопор) нативной глины Левашинского месторождения, результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что исследуемая глина является мезопористым сорбентом. Обнаружено, что кислотная активация данной глины сопровождается повышением удельной поверхности, так S_{уд} исследуемой глины после обработки раствором HCl увеличивается с 27 до 48 м²/г. Аналогичное увеличение наблюдалось и другими исследователями [24].

Сорбция Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺. Коэффициенты распределения ($K_d = q_e/C_e$), рассчитанные из данных по сорбции исследуемых ионов из растворов с концентрациями близкими к 100 мг/дм³ на образцах нативной и модифицированной соляной кислотой глины, показывают, что обработка глины соляной кислотой улучшает ее сорбционные характеристики по отношению к ионам Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺ в разной степени. Так, на обработанной HCl глине K_d Cs⁺ увеличивается в ~5 раз, K_d Rb⁺ – в ~ 2 раза, а K_d Sr²⁺ – в ~ 1.2 раз.

Как указывается в [28], сорбционная емкость глин группы монтмориллонита, к которым относится и нонтронит, объясняется тем, что обмен ионами происходит не только на внешней поверхности, но и в полостях между кремнекислородными тетраэдрическими слоями. Отмечается [28], что сорбционные процессы, на этих глинах осуществляются по трем механизмам:

- ионный обмен обменных катионов, находящихся между слоями и по базальным поверхностям минералов;
- с помощью водородных связей во внешних гидроксильных группах;
- с помощью валентных «оборванных» связей на краях и углах, на сдвиговых ступенях роста кристаллов монтмориллонита [29].

Влияние концентрации сорбата. Изотермы сорбции. Изотермы адсорбции исследуемых ионов, изученные в диапазоне

Таблица 3. Константы уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина для адсорбции Rb⁺, Cs⁺ и Sr²⁺ на нативной и обработанной HCl глине при температуре 25°C

Table 3. Constants of the Freundlich, Langmuir, and Temkin equations for the adsorption of Rb⁺, Cs⁺, and Sr²⁺ on native and HCl-treated clays at a temperature of 25°C

Ион	Глина	Фрейндлих			Ленгмюр			Темкин		q _{эжсп} , мг/г
		n	lgK	R ²	q _e расч	b	R ²	f	R ²	
Rb ⁺	исход	1.60	-2.030	0.965	33.90	4.2·10 ⁻³	0.960	0.193	0.976	22.4
	H-фор.	2.02	-2.808	0.943	34.80	6.9·10 ⁻³	0.978	0.492	0.951	25.0
Cs ⁺	исход	1.18	-1.473	0.970	37.80	5.3·10 ⁻³	0.959	0.141	0.953	26.0
	H-фор.	1.63	-2.066	0.981	32.90	1.6·10 ⁻²	0.979	0.169	0.970	29.0
Sr ²⁺	исход	1.50	-2.010	0.953	39.40	2.6·10 ⁻³	0.945	0.195	0.945	21.3
	H-фор.	1.70	-2.136	0.975	26.70	1.5·10 ⁻²	0.991	0.157	0.990	23.7

Таблица 4. Параметры модели Дубинина-Радушкевича

Table 4. Parameters of the Dubinin-Radushkevich model

Ион	Глина	q _∞ , ммоль/г	q _∞ , мг/г	β, моль ² /кДж ²	E, кДж/моль	R ²
Rb ⁺	исход	0.380	32.5	0.0059	9.23	0.979
	H-фор.	0.408	34.9	0.0047	10.64	0.963
Cs ⁺	исход	0.315	41.8	0.0042	10.90	0.990
	H-фор.	0.300	39.9	0.0031	12.72	0.996
Sr ²⁺	исход	0.817	64.3	0.0081	7.86	0.969
	H-фор.	0.597	52.3	0.0048	10.16	0.975

их концентраций в растворах 20-700 мг/дм³, как на исходной, так и на обработанной HCl глинах имеют выпуклую форму, в указанном интервале концентраций насыщения сорбента не наблюдалось. До концентрации 100-150 мг/дм³ на изотермах имеется линейный, или квазилинейный участок.

Полученные экспериментальные данные протестированы использованием линейаризованных форм уравнений изотерм Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3), Темкина (4) и Дубинина-Радушкевича (5) [30,31]:

$$C_p/q = 1/q_{\infty}b + C_p/q_{\infty}, \quad (2)$$

$$\lg q = \lg K_F + 1/n \lg C_p, \quad (3)$$

$$q = A + B \lg C_p, \quad (4)$$

$$\ln q = \ln q_{\infty} - \beta \varepsilon^2, \quad (5)$$

где q и q_∞ – величина сорбции при определенной концентрации и величина предельной сорбции соответственно; C_p – равновесная концентрация целевого компонента в растворе; b – константа Ленгмюра, K_F и n – константы Фрейндлиха; A и B=2.303/f – константы Темкина, β – константа, относящаяся к средней свободной энергии адсорбции, моль²/Дж²; ε – потенциал Поляни, который связан с

равновесной концентрацией раствора C_p (моль/дм³) уравнением:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_p}), \quad (6)$$

где q_∞ и β рассчитываются из линейной зависимости lnq – ε². Константа β дает идею о средней энергии адсорбции E (кДж/моль) на моль сорбата. Это значение E соответствует энергии переноса одного моля сорбата из бесконечности в растворе к поверхности сорбента и может быть определено соотношением:

$$E = 1/(2\beta)^{0.5}. \quad (7)$$

Результаты расчетов по этим уравнениям приведены в табл. 3-4, из которых видно, что равновесие сорбции исследуемых ионов на исходной и обработанных глинах Левашинского месторождения можно формально описать как уравнениями для неоднородной поверхности (Фрейндлих, Темкин, Дубинин-Радушкевич), так и изотермой мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для однородной поверхности.

Сравнение данных таблиц 3 и 4 показывает, что для ионов Rb⁺ и Cs⁺, адсорбированных как на исходной, так и на кислотнообработанной глине значения q_∞,

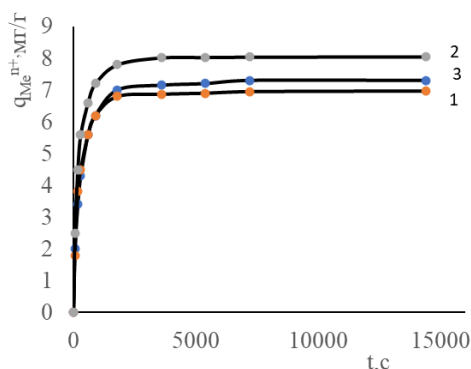


Рис. 3. Кинетика адсорбции Rb^+ (1), Cs^+ (2) и Sr^{2+} (3) на глине, обработанной HCl ($C_{Me^{n+}} \approx 100 \text{ мг/дм}^3$)

Fig. 3 Adsorption kinetics of Rb^+ (1), Cs^+ (2) and Sr^{2+} (3) on clay treated with HCl ($C_{Me^{n+}} \approx 100 \text{ mg/dm}^3$)

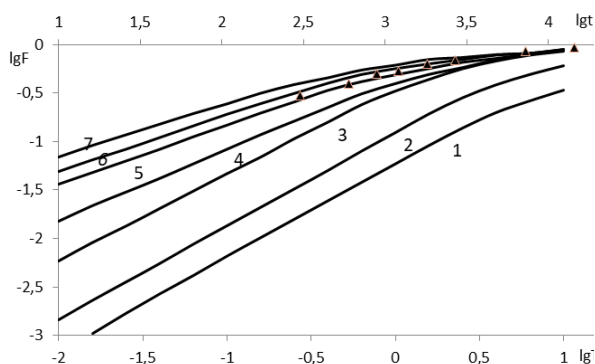


Рис. 4 Теоретические зависимости $F(H,T)$ при смешанно-диффузионной кинетике при значениях H : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 20; 5 – 63; 6 – 100; 7 – ∞ [32] и экспериментальные данные: адсорбция Sr^{2+} на глине, обработанной HCl

Fig. 4. Theoretical dependences $F(H,T)$ for mixed-diffusion kinetics at H values: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 20; 5 – 63; 6 – 100; 7 – ∞ [32] and experimental data: adsorption of Sr^{2+} on clay treated with HCl

рассчитанные из уравнений моделей Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича, удовлетворительно совпадают. В случае сорбции ионов Sr^{2+} такого совпадения не наблюдается.

Модель Дубинина-Радушкевича может быть использована для расчета энергии адсорбции E , которая дает информацию о механизме сорбции. Если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то можно предположить, что имеет место ионный обмен. При $E < 8$ кДж/моль речь может идти о физической адсорбции. Приведенные в табл. 4 данные свидетельствуют о том, что сорбция исследуемых ионов на исходной и модифицированной кислотой глине протекает по ионообменному механизму

Результаты исследования ионообменных свойств исходной и обработанной HCl глин приведены в табл. 5, из которой видно, что при сорбции Rb^+ и Sr^{2+} на исследуемых глинах строго эквивалентного замещения Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} не наблюдается.

Фиксируемое снижение значений pH раствора после сорбции Rb^+ и Sr^{2+} на исходной и обработанной HCl глинах, указывает на участие в ионном обмене H^+ . В

случае Sr^{2+} , по приблизительной оценке, в ионном обмене участвуют около 0.520 мг-экв/дм³ ионов H^+ .

По полученным результатам доли ионного обмена в сорбции Rb^+ и Sr^{2+} на ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} на исходной глине составляют 45 и 57% соответственно; на обработанной HCl – 87 и 58.4%.

Как отмечалось выше, сорбция Rb^+ , Cs^+ и Sr^{2+} может протекать не только по ионообменному механизму. Для Rb^+ и Cs^+ возможна селективная сорбция и прочная фиксация их на глинистых минералах [16].

Кинетика адсорбции. На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции Rb^+ , Cs , Sr^{2+} , полученные в статическом режиме на обработанной соляной кислотой глине. Из данного рисунка видно, что величина сорбции исследуемых ионов достигают постоянных значений за 60 мин.

Если сорбционный процесс лимитируется стадиями внешнего массопереноса, или внутренней диффузии в зерне сорбента, и если эти наиболее медленные стадии соизмеримы по характерному времени, то они могут быть описаны уравнениями диффузионной кинетики. В диффузионной области кинетика сорбции



Таблица 5. Содержание обменных ионов в растворе до и после сорбции Rb⁺ и Sr²⁺ на исходной и обработанной кислотой глине

Table 5. Content of exchangeable ions in solution before and after sorption of Rb⁺ and Sr²⁺ on original and acid-treated clay

Глина	Ион	C _{исх} , мг/дм ³	C _{кон} , мг/дм ³	ΔC, мг/дм ³	ΔC, мг- экв/дм ³	pH _{исх}	pH после адсорбции
исход	Rb ⁺	99.40	36.9	62.50	0.731	10.26	8.50
	Na ⁺	0.00	2.90	2.90	0.126		
	K ⁺	0.00	2.30	2.30	0.060		
	Mg ²⁺	0.00	1.70	1.70	0.142		
	Ca ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.000		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 0.328 мг-экв/дм ³							
Обр. HCl	Rb ⁺	99.40	29.40	70.00	0.819	10.26	6.30
	Na ⁺	0.00	2.70	2.70	0.117		
	K ⁺	0.00	3.12	3.12	0.080		
	Mg ²⁺	0.00	1.30	1.30	0.108		
	Ca ²⁺	0.00	6.30	6.30	0.315		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 0.620 мг-экв/дм ³							
исход	Sr ²⁺	102.00	50.75	51.25	1.170	5.50	6.23
	Na ⁺	0.00	1.20	1.20	0.052		
	K ⁺	0.00	0.00	0.00	0.000		
	Mg ²⁺	0.00	2.60	2.60	0.217		
	Ca ²⁺	0.00	14.90	14.90	0.745		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 1.014 мг-экв/дм ³							
Обр. HCl	Sr ²⁺	102.00	37.00	65.00	1.484	5.50	3.28
	Na ⁺	0.00	0.00	0.00	0.000		
	K ⁺	0.00	3.30	3.30	0.085		
	Mg ²⁺	0.00	1.10	1.10	0.092		
	Ca ²⁺	0.00	3.40	3.40	0.170		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 0.347 мг-экв/дм ³							

определяется двумя параметрами: коэффициентом массопереноса в жидкой фазе к поверхности сорбента β и коэффициентом внутренней диффузии \bar{D} . Наиболее общим подходом при теоретическом описании результатов кинетических экспериментов является использование модели для смешанной диффузии. Сложность этой модели позволяет нам работать с аналитическими выражениями только для линейных изотерм

Для обработки экспериментальных данных были использованы существующие решения уравнения для смешанной диффузии [32] в графическом виде в широком диапазоне значений H :

$$H = \frac{\beta r^2}{\bar{D} \Gamma}, \quad (8)$$

где β – коэффициент внешнего массопереноса, c^{-1} ; \bar{D} – коэффициент внутренней

диффузии, cm^2/s ; Γ – равновесный коэффициент распределения при линейной изотерме и r – средний радиус частиц адсорбента. При $H \gg 1$ кинетика процесса лимитируется внутренней диффузией, при $H \rightarrow 0$ кинетика контролируется внешней диффузией. Решением уравнения для смешаннодиффузионной кинетики, приведенного в [30] является семейство теоретических кривых $F=f(T, H)$, построенных в билигарифмической системе координат $(lg F - lg T)$. На рис. 4 в качестве примера изображены наложенные на эти теоретические кривые экспериментальные точки кривой $lg F - lg t$ сорбции Sr²⁺.

Установив, при каком значении H теоретические и экспериментальные кривые совпадают, по разности между осями абс

Таблица 6. Кинетические параметры сорбции Rb^+ , Cs^+ , и Sr^{2+} на глине, обработанной HCl.
 Table 6. Kinetic parameters of sorption of Rb^+ , Cs^+ , and Sr^{2+} on clay treated with HCl.

Ион	Диффузион.кинетика			Псевдо-первый пор.			Псевдо-второй пор.			q_{eexp} , мг/г
	β , с ⁻¹	\bar{D} , см ² /с	H	q_e , мг/г	k_1 , с ⁻¹	R^2	k_2 , г/мг·с	q_e , мг/г	R^2	
Rb^+	5.79	$2.0 \cdot 10^{-7}$	20	4.65	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.990	$8.2 \cdot 10^{-4}$	7.35	0.996	7.0
Cs^+	8.10	$6.8 \cdot 10^{-7}$	8	3.95	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.978	$9.3 \cdot 10^{-4}$	8.22	0.999	8.1
Sr^{2+}	3.26	$3.2 \cdot 10^{-8}$	63	5.30	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.995	$7.6 \cdot 10^{-4}$	7.42	0.999	7.3

цисс ($lgT-lgt$) теоретических и экспериментальных кривых, учитывая, что $T = \frac{\beta \cdot t}{\Gamma}$ определяли $lg \frac{\beta \cdot t}{\Gamma} - lg t = lg \frac{\beta}{\Gamma}$. По величине $lg \frac{\beta}{\Gamma}$ находили β , значение коэффициента внутренней диффузии \bar{D} вычисляли по уравнению (8). Экспериментальные данные были обработаны также по уравнениям псевдо-первого (9), псевдо-второго (10) порядков [33,34].

$$lg(q_e - q_t) = lg q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

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

где q_e и q_t – величина равновесной сорбции и величина сорбции в момент времени t соответственно, мг/г, k_1 и k_2 – константы скорости псевдо-первого и псевдо-второго порядков, мин⁻¹ и г·мг⁻¹·мин⁻¹, соответственно.

Полученные результаты (табл. 5) показали, что процесс сорбции исследуемых ионов на обработанной 1 М HCl глине может быть описан моделью смешанной диффузии. Сравнение результатов использования моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 6) для описания кинетики сорбции исследуемых ионов показывает, что удовлетворительно описывает экспериментальные данные только модель псевдо-второго порядка, что само по себе еще не является доказательством химического механизма [35] кинетики адсорбции данных ионов

Список литературы/References

1. Prirodnye resursy i poleznye iskopayemye Respubliki Dagestan https://geolog-dgu.blogspot.com/p/blog-page_9.html (data obrashcheniya 31.03.2023)

на модифицированной глине Левашинского месторождения.

Заключение

Таким образом, на основании проведенного комплексного исследования физико-химических свойств исходной и модифицированной соляной кислотой глины Левашинского месторождения установлен химический и минералогический состав нативной глины. Наличие в исходных образцах глинистого минерала иллита, содержание которого увеличивается после обработки нативной глины соляной кислотой, делает перспективным использование данной глины для извлечения из природных вод Cs^+ .

Изучены равновесие и кинетика сорбции Rb^+ , Cs^+ и Sr^{2+} как на исходной, так и на модифицированной глине. Определены значения энергии сорбции исследуемых ионов на исходной и модифицированной глине, указывающие, что основным механизмом сорбции данных ионов является ионный обмен.

Конфликт интересов

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

2. Temerdashev Z., Abakumov A., Bolshov M., Khalafyan A., Ageeva N., Vasilyev A., Ramazanov A. Instrumental assesment of the formation of the elemental composition of wines with various bentonite clays. *Microchem. J.* 2022; 175: 107145.



<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107145>

3. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Volovichcheva N.A. Fiziko-himicheskie karakteristiki prirodnoj i modifitsirovannoj gliny mestorozhdeniya polyana Belgorodskoj oblasti. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2008; 8(5): 790-795. (In Russ.)

4. Shcherbakov A.A., Solodkij N.F., Viktorov V.V., Zhestkov V.M., Serikov A.S., Klepikov M.S. Fiziko-himicheskie issledovaniya glin Nizhneuvol'skogo mestorozhdeniya. *Vestnik YuUrGU*. 2011;33: 86-89. (In Russ.)

5. Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Saraeva I.V., Mirzaeva H.A., Ramazanova G.R., Ataev D.R. Sorbtsionnye svoystva prirodnykh glinistykh materialov Respubliki Dagestan. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2013; 13(1): 212-217. (In Russ.)

6. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K., Sveshnikova D.A. Kinetika i termodinamika sorbtsii ionov tyazhelykh metallov na montmorillonit sodershashchih glinah. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 672-682. (In Russ.)

7. Kushnareva O.P., Kanygina O.I. Ionoobmennye svoystva prirodnoj montmorillonit sodershashchej gliny Orenburgskoj oblasti. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2017; 9: 23-26.

8. Vezencev A.I., Peristaya L.F., Nguen Fuk Kao, Peristyj V.A., Kopylova E.V. Issledovanie sorbtsionnykh svoystv prirodnykh montmorillonitovykh glin raznykh mestorozhdenij dlya ochistki vody ot ionov svinca (II). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18(1): 43-51. (In Russ.)

9. Novacović T., Rožić L., Petrović S., Rosić A. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments. *Chem. Eng. J.* 2008; 137: 436-442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.003>

10. Ilker Kipçak, Emel Kurtaran Ersal, Mine Özdemir Adsorptive removal of Ni²⁺ ions from aqueous solutions by nodular se-

piolite (Meerschaum) and industrial sepiolite samples from Erkişehir, Turkey. *Clay Clay Miner.* 2020; 68: 220-236. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00077-7>

11. Smičiklas I., Dimović S., Plečaš I. Removal of Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Appl. Clay Sci.* 2007; 35: 139-144. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.00>

12. Ramazanov A.Sh., Ataev M.B., Kasparova M.A., Saraeva I.V., Dzhamueva R.A. Adsorbtsiya ionov ceziya i stronciya iz vodnykh rastvorov prirodnykh alyumosilikatom. *Vestnik Dagestanskogo nauchnogo centra*. 2011; 43: 33-37. (In Russ.)

13. Yildiz D., Erten H.N., Kiş M. The sorption behavior of Cs⁺ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011; 288: 475-483. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-0990-5>

14. Milyutin V.V., Vezencev A.I., Sokolovskij P.V., Nekrasov N.A. Sorbtsiya radionuklidov ceziya iz vodnykh rastvorov na prirodnykh i modifitsirovannykh glinah. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(5): 879-883. (In Russ.)

15. Zaunbrecher L.K., Cygan R.T., Elliott C. Molecular models of cesium and rubidium adsorption on weathered micaceous minerals. *J. Phys. Chem. A*. 2015; 119: 5691-5700. <https://doi.org/10.1021/jp512824k>

16. Konopleva I.V. Selektivnaya sorbtsiya radioceziya sorbentami na osnove prirodnykh glin. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(4): 448-456. (In Russ.)

17. Zabulonov Y., Kadoshnikov V., Zadvernyuk H., Melnichenko T., Molochko V. Effect of the surface hydration of cesium and strontium from dilute solution. *Adsorption*. 2021; 27: 41-48. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00263-y>

18. Baklaj A.A., Makovskaya N.A., Leont'eva T.G., Kuz'muk D.A. Izuchenie mineral'nogo sostava prirodnykh glin Respubliki Belarus' i ih sorbtsionnykh svoystv po otnosheniyu k radionuklidam ceziya i



- stronciya. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy*. 2021; 21(2): 246-255. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3358> (In Russ.)
19. Goldovskaya-Peristaya L.F., Volovichcheva N.A., Vezencev A.I., Peristyj V.A. Izoterma sorbcii ionov stronciya montmorillonit-gidroslyudistymi glinami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2011; 11(2): 165-171. (In Russ.)
20. Zhao Y., Shao Zh., Chen Ch., Hu J., Chen H. Effect of environmental conditions on adsorption behavior of Sr(II) by Nactectorite. *Appl. Clay Sci*. 2014; 87: 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.021>
21. Yurchenko V.V., Sviridov A.V., Sviridov V.V., Nikiforov A.F., Pryanichnikov S.V. Adsorbciya stronciya na modifitsirovannyh sloistyh alyumosilikatah. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(1): 506-512. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.17/407> (In Russ.)
22. Nikashina V.A., Serova T.B., Kusmina T.G., Lihareva N.L. Kinetics of Sr²⁺ sorption on clinoptilolite-containing tuffs of different deposits from the surface drinking water. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(6): 886-892. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.17/449> (In Russ.)
23. Alhasov A.B., Alhasova D.A., Alishaev M.G., Ramazanov A.Sh., Ramazanov M.M. Osvoenie geotermal'noj energii / Pod.red. V.E. Fortova. M.: Fizmatlit, 2022. 320 p. (In Russ.)
24. Lygina T.Z., Mihajlova O.A., Haprinov A.N., Konyuhova T.P. Tekhnologiya himicheskoy aktivacii neorganicheskikh prirodnyh mineral'nyh sorbentov. – Kazan': Izd-vo Kazan. gos. tekhnol. un-ta. 2009. 120 p. (In Russ.)
25. Jabłońska B., Bush M., Kityk A.V., Huber P. Natural and chemically modified post-mining clays – structural and surface properties and preliminary tests on copper sorption. *Minerals*. 2019; 9: 1-20. <http://doi.org/10.3390/min9110704>
26. Mostalygina L.V., Chernova E.A., Buhtoyarov O.I. Kislotnaya aktivaciya bentonitovoj gliny. *Vestnik YuUrGU*. 2012; 24: 57-61. (In Russ.)
27. Maslova M.D., Belopuhov S. L., Timohina E.S. i dr. Termohimicheskie karakteristiki glinistyh mineralov i slyud. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014; 17: 121-127. (In Russ.)
28. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Volovichcheva N.A. Ustanovlenie kineticheskikh zakonemernostej sorbcii ionov Cu²⁺ nativnymi i magnij-zameshchennymi formami montmorillonitovyh glin. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2010; 10(1): 115-120. (In Russ.)
29. Permyakov E.N., Ejrish Z.N. Kristallohimicheskie i strukturnye osobennosti montmorillonita i ih vliyanie na svoystva bentonitovyh glin. *Bentonity*. M., Nauka, 1980. 117-125 p. (In Russ.)
30. Kirovskaya I.A. Adsorbtsionnye processy. Irkutsk, Izd-vo Irkutskogo un-ta, 1995. 304 p. (In Russ.)
31. Filatova E.G., Matienko O.I. Issledovanie adsorbtsii ionov nikelya (II) prirodnymi sorbentami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(1): 116-128. <http://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/10999> (In Russ.)
32. Venicianov E.V., Rubinshtejn R.N. Dinamika sorbcii iz zhidkih sred. M. Nauka, 1983. 237 p. (In Russ.)
33. Alosmanov R.M. Issledovanie kinetiki sorbcii ionov svinca i cinka fosforsoderzhashchim kationitom. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser.2. Himiya*. 2011; 52: 145-148. (In Russ.)
34. Ho Y. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Res*. 2006; 40: 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>
35. Khamizov R.H., Sveshnikova D.A., Kucherova A.E., Sinyaeva L.A. Modeli kinetiki sorbcionnyh processov v ogranichenom ob"eme. *Zhurn. Fiz. Himii*. 2018; 92: 1451-1460.



<https://doi.org/10.1134/S0044453718090121>
(In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Дж.А. Свешникова – к.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, научный сотрудник, Институт физики ДФИЦ РАН Махачкала, Россия

Дж.И. Рабаданова – младший научный сотрудник, Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

Д.Р. Атаев – к.х.н., старший научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, Махачкала, Россия

А.Ш. Рамазанов – профессор, д.х.н., зав. лабораторией, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии, Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

Dz.A. Sveshnikova – Candidate of chemical sciences, Leading researcher, Institute for Geothermy and Renewable Energy Problems. Branch of JIHT RAS, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru

Dz.I. Rabadanova – Junior researcher Institute of Physics of DFRC, RAS, Makhachkala, Russia

D.R. Ataev – Candidate of chemical sciences, Senior researcher, Institute for Geothermy and Renewable Energy Problems. Branch of JIHT RAS, Makhachkala, Russia

A.Sh. Ramazanov – Professor, Dr. Sci. (Chemistry), Head of the laboratory of the Institute for Geothermy and Renewable Energy Problems, Branch of JIHT RAS; Head of department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Статья поступила в редакцию 05.04.2023; одобрена после рецензирования 17.11.2023; принята к публикации 22.11.2023.

The article was submitted 05.04.2023; approved after reviewing 17.11. 2023; accepted for publication 22.11.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.3; 543.054; 542.81; 546.9

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11861

Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок для концентрирования благородных металлов из солянокислых сред

Елена Александровна Захарченко¹, Владимир Пантелеймонович Колотов¹, Владислав Игоревич Казин¹, Денис Николаевич Догадкин¹, Александр Евгеньевич Бураков², Ирина Владимировна Буракова², Дмитрий Альбертович Тюрин¹, Алексей Григорьевич Ткачев²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

²Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия, iris_tamb68@mail.ru[✉]

Аннотация. Разработаны эффективные твердофазные экстрагенты (ТФЭ) на основе многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) различной структуры, модифицированных органическим реагентом – 2-меркаптобензотиазолом. С помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии определены морфологические и структурные особенности образцов ТФЭ и их элементный состав. Показано, что удельная поверхность модифицированных УНТ примерно в два раза ниже, по сравнению с исходными УНТ.

Выявлено, что модифицированные материалы представляют собой клубки УНТ, покрытых равномерной органической оболочкой толщиной 10-15 нм. Определена сорбционная способность исходных нанотрубок в 1.0 М HCl и их модифицированных форм (0.1-3.0М HCl) при комнатной температуре и при 80°C. Обнаружено, что в сильнокислых средах эффективен ТФЭ на основе УНТ G-183 и 2-меркаптобензотиазола, который при комнатной температуре сорбирует Pt, Pd и Au, а при температуре 80°C – также Ru и Rh. Оценена возможность селективного извлечения этим сорбентом металлов платиновой группы и золота в присутствии макроколичеств Al, Fe, Cu, Ca и Mg.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, модифицирование, 2-меркаптобензотиазол, сорбция, благородные металлы, степень извлечения, кинетика.

Благодарности:

Работа соавторов из ГЕОХИ РАН выполнена в рамках госзадания лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов.

Для цитирования: Захарченко Е.А., Колотов В.П., Казин В.И., Догадкин Д.Н., Бураков А.Е., Буракова И.В., Тюрин Д.А., Ткачев А.Г. Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок для концентрирования благородных металлов из солянокислых сред // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1006-1016. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11861>

Original article

Solid-phase extractants based on carbon nanotubes for the concentration of noble metals from hydrochloric acid media

Elena A. Zakharchenko¹, Vladimir P. Kolotov¹, Vladislav I. Kazin¹, Denis N. Dogadkin¹, Alexander E. Burakov², Irina V. Burakova², Dmitry A. Tyurin¹, Alexey G. Tkachev²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Tambov State Technical University, Tambov, Russia, iris_tamb68@mail.ru[✉]

Abstract. Effective solid-phase extractants (SPE) have been developed based on multi-walled carbon nanotubes (CNTs) of various structures modified with an organic reagent – 2-mercaptobenzothiazole. Using scanning and transmission electron microscopy, the morphological and structural features of SPE samples and their



elemental composition were determined. It has been shown that the specific surface area of modified CNTs is approximately two times lower compared to the original CNTs. It was revealed that the modified materials are coils of CNTs coated with a uniform organic shell 10-15 nm thick. The sorption capacity of the original nanotubes in 1 M HCl and their modified forms (0.1-3.0 M HCl) at room temperature and at 80°C was determined. It was found that in strongly acidic media, SPE based on G-183 CNTs and 2-mercaptobenzothiazole is effective, which sorbs Pt, Pd and Au at room temperature, and also Ru and Rh at a temperature of 80°C. The possibility of selective extraction of platinum group metals and gold with this sorbent in the presence of macroquantities of Al, Fe, Cu, Ca and Mg was assessed.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, modification, 2-mercaptobenzothiazole, sorption, noble metals, degree of extraction, kinetics.

Acknowledgments: the work of co-authors from the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences was carried out within the framework of the state task of the Laboratory of Methods for Research and Analysis of Substances and Materials.

For citation: Zakharchenko E.A., Kolotov V.P., Kazin V.I., Dogadkin D.N., Burakov A.E., Burakova I.V., Tyurin D.A., Tkachev A.G. Solid-phase extractants based on carbon nanotubes for the concentration of noble metals from hydrochloric acid media. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1006-1016. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11861>

Введение

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) все шире находят применение в различных областях химии и материаловедения, благодаря своим уникальным свойствам [1-3]. Развитая поверхность, устойчивость в слабо и сильноокислых средах, наличие в структуре различных функциональных групп, способность к модифицированию открывают возможность использования УНМ в качестве сорбентов. Одним из наиболее перспективных направлений применения УНМ является их использование для сорбционного концентрирования ионов металлов из растворов сложного состава. Так, различные типы УНМ достаточно эффективны в процессах выделения, разделения и концентрирования в растворах, близких к нейтральным, при pH=2-6 ряда тяжелых [4], редкоземельных [5], радиоактивных [6, 7], токсичных [8, 9] и благородных металлов (БМ) [10].

Сорбционное выделение и концентрирование БМ представляет собой непростую задачу. Прежде всего, это связано со сложным составом растворов, в которых наряду с БМ, характеризующихся разнообразием химических форм и кинетической инертностью, присутствуют макроколичества анионов и катионов различных элементов. В технологических растворах присутствуют ионы Al^{3+} , Fe^{3+} ,

Cu^{2+} , Ni^{2+} , в растворах геохимических образцов Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , P, Si; в природных водах – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- . При этом в ряде природных систем благородные металлы в основном находятся в следовых и ультраследовых количествах [11-14]. Поэтому одним из основных требований к используемым сорбентам является обеспечение не только высокой сорбционной активности, но и избирательности выделения БМ.

В процессе сорбции БМ углеродными материалами возможно одновременное протекание различных взаимодействий: физическая сорбция, ионный обмен, восстановление, комплексообразование. Взаимодействие с карбоксильными группами, образующимися на поверхности УНМ в процессе их получения, является основным механизмом сорбции БМ в водных растворах при pH от 2 до 6 [15, 16]. Однако, при этом наблюдается выделение широкого спектра элементов [5].

Одним из факторов повышения селективности извлечения БМ является использование сорбции из сильноокислых растворов, в которых извлечение большинства элементов, включая макрокомпоненты, минимально [17, 18]. Предпочтительно использование растворов 1-3M

Таблица 1. Концентрации функциональных групп в фазе УНТ, ммоль/г [5]

Table 1. Concentrations of functional groups in the CNT phase, mmol/g [5]

УНТ	$C_{\text{функц.групп}}$	$C_{\text{COOH-групп}}$
Таунит	1,0	0.2
G-183	2,0	0.5

НС1, в которых БМ находятся в форме хорошо изученных анионных хлорокомплексов. В таких системах высокой селективностью по отношению к БМ отличаются сорбенты с серо- или азотсодержащими функциональными группами, образующие с БМ прочные комплексы. Например, с 3(5)-метилпиразолом [19, 20], тиосемикарбазидом [21, 22], меркаптобензотиазолом [23], пиридином [24] и др. Одним из наиболее простых и эффективных способов закрепления функциональных групп на поверхности сорбента является получение так называемых твердофазных экстрагентов (ТФЭ) путем импрегнирования (пропитки) твердых носителей растворами реагентов в органических растворителях или в растворах кислот [25, 26]. УНМ, благодаря своим физико-химическим свойствам, развитой поверхности, гидрофобности, способны прочно удерживать органические реагенты, в том числе в сильноокислых средах, и являются перспективными в качестве носителей для получения ТФЭ [27]. Имеется ряд публикаций о ТФЭ на основе УНМ для извлечения из сильноокислых сред различных ионов металлов [28, 29]. Сведений о ТФЭ для выделения БМ из сильноокислых сред значительно меньше [30]. Поэтому поиск новых материалов для сорбционного извлечения БМ по сей день является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является получение данных о структуре и сорбционных свойствах углеродных нанотрубок (УНТ) различного типа и твердофазных экстрагентов, полученных импрегнированием УНТ раствором комплексообразующего реагента 2-меркаптобензотиазола, по отношению к БМ в солянокислых средах.

Экспериментальная часть

Углеродные наноматериалы. В качестве носителей изучены углеродные нанотрубки конические Таунит [31] и углеродные нанотрубки, цилиндрические короткие G-183(ООО «НаноТехЦентр», Тамбов). Данные о содержании функциональных групп в используемых УНТ приведены в таблице 1.

Для приготовления растворов благородных металлов использовали стандартный раствор С (Solution C of ICP-MS 68A Standard, 10 мкг/см³ по каждому элементу, High-Purity Standards, США), содержащий Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в 2% НС1. Рабочие растворы БМ ($C_{\text{эл-тов}} = 0.025$ мкг/см³) для изучения сорбции готовили путем разбавления стандартного раствора С растворами соляной кислоты 0.1-3.0 моль/дм³. Соляную кислоту с концентрацией 40% (осч, «СигмаТек», Россия) и деионизованную воду, которые использовали для приготовления соответствующих растворов, предварительно перегоняли без кипения в системе очистки воды и кислот PTFE Subboiler ECO IR Maassen (Германия).

Для приготовления модельных многокомпонентных растворов 1.0 М НС1, содержащих Al – 0.21, Fe – 0.20, Cu – 0.01, Ca – 0.14, Mg – 0.12 (г/дм³), использовали соли квалификации ч.: Fe(NO₃)₃·9H₂O, CuCl₂·2H₂O, AlCl₃, CaCl₂·2H₂O, MgCl₂·6H₂O (Химмед). Для получения ТФЭ использовали ацетон осч. (Химмед, Россия) и 2-меркаптобензотиазол, ч. (Ереванский завод химреактивов).

Сорбционное извлечение БМ проводили в статическом режиме. В пластиковые пробирки объемом 15 см³ помещали 20 мг сухого сорбента, добавляли 10 см³ исследуемого раствора и перемешивали в



Таблица 2. Степень извлечения (%) БМ углеродными нанотрубками (1.0M HCl, V – 10 см³, m – 20 мг, 120 мин, C_{исх} – 0.025 мкг/см³)

Table 2. Degree of extraction (%) of BM by carbon nanotubes.

БМ	Таунит		G-183	
	20°C	80°C	20°C	80°C
Au	100	100	100	100
Pd	60	69	60	50
Pt	65	55	65	95
Rh	0	10	0	0
Ir	0	15	0	0
Ru	0	20	0	0
Os	60	50	80	60

течение 2 часов. После сорбции суспензии центрифугировали в течение 20 мин при скорости 26000 об/мин для отделения сорбента. Отбирали 0.5 см³ жидкости над сорбентом, аликвоту разбавляли 5%-ной HCl в пять раз и растворы анализировали методом МС-ИСП. Степень извлечения каждого элемента рассчитывали по разности концентраций элемента в растворе до и после сорбции. При исследовании кинетики сорбции аликвоты (0.25 см³) растворов после сорбции отбирали через 10, 20, 40, 60, 120 мин и 24 часа.

Приборы и оборудование. Определение удельной площади поверхности УНТ и твердофазных экстрагентов осуществляли по низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) на анализаторе Autosorb-1 (Quantachrome, Одельцхаузен, Германия). Метод основан на определении адсорбционной емкости поверхности образца по отношению к зондовым молекулам, в частности, азота. Изотерма адсорбции азота для определения удельной площади поверхности методом БЭТ измерялась при температуре кипения жидкого азота (77 К) и парциальном давлении $p/p_0=0.30$.

Изображения материалов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7600F (JEOL Ltd., Токио, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2010 (JEOL Ltd., Токио, Япония) в Лаборатории электронной микроскопии, ТИСНУМ, г. Троицк, Московская обл.

Оба микроскопа оснащены приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии для проведения элементного анализа изучаемых проб.

Для определения содержания элементов в исследуемых растворах методом МС-ИСП применяли спектрометр X Series II (Thermo Scientific, США), снабженный концентрическим распылителем и кварцевой циклонной распылительной камерой, охлаждаемой элементом Пельтье (2°C). В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты 99.998%. Для контроля дрейфа сигнала и компенсации этого эффекта в ходе обработки результатов в качестве внутреннего стандарта использовали индий, который добавляли в исследуемые растворы из расчета 10 мкг/дм³. Градуировочные зависимости элементов получали, используя стандартный раствор 68 Element Standards ICP-MS-68A (Solution A, B, C), изготовленный High-Purity Standards (США). Расчет содержаний элементов в анализируемых растворах и контроль качества результатов определения проводили с использованием программного обеспечения iPlasmaProQuad, разработанного в нашей лаборатории [32] и средствами программ MS Access и MS Excel.

Для определения элементного состава ТФЭ использовали INCA Energy - беззотная система энергодисперсионного микроанализа, включающая X-макс детектор с кристаллом 50 мм² и разрешением 129 эВ.

Таблица 3. Элементный состав УНТ Таунит-МБТ.
Table 3. Elemental composition of Taunit-MBT CNTs

Элемент	Массовое содержание, %	Атомное содержание, %
C	76.90	86.91
N	5.11	4.95
O	1.32	1.12
S	16.45	6.96
Ni	0.22	0.05
Totals	100.00	

Для отделения УНМ от растворов использовали высокоскоростную лабораторную центрифугу с охлаждением SIGMA 3-30KS (максимальное ускорение 65000xg). Центрифугирование проводили в пробирках объемом 50 см³ при скорости центрифугирования от 8000 до 26000 об/мин. Для перемешивания растворов и сорбентов в процессе промывки и сорбции использовали шейкер S-3.08M и ротационный смеситель RM-1 (ELMI, Латвия).

Обсуждение результатов

Сорбционное извлечение БМ углеродными нанотрубками без модификации. Оценена сорбционная способность разного типа УНТ, перспективных для использования в качестве носителей для получения ТФЭ, по отношению к БМ в растворе 1.0 М HCl при различной температуре (табл. 2).

Полученные данные показали, что при комнатной температуре оба типа УНТ проявляют высокую сорбционную активность только по отношению к Au. Извлечение Pd, Pt и Os не полное, 60-80%. А кинетически инертные комплексы Rh, Ir и Ru не сорбируются. Повышение температуры практически не влияет на сорбционную способность УНТ, за исключением увеличения до 95% сорбции Pt на G-183. Таким образом, для группового концентрирования БМ в 1.0 М солянокислых растворах УНТ малоэффективны, что требует использования других подходов.

Получение и характеристика твердофазных экстрагентов (ТФЭ). ТФЭ полу-

чали путем импрегнирования углеродных нанотрубок Таунит или G-183 раствором 2-меркаптобензотиазола (МБТ), в ацетоне, 2-Меркаптобензотиазол является доступным и эффективным азот-, серосодержащим органическим реагентом, который используется для выделения и концентрирования БМ различными экстракционными [33, 34] и сорбционными [35] способами. Известны публикации по использованию для сорбционного извлечения БМ ТФЭ на основе МБТ и целлюлозных и полимерных носителей [36, 37].

Импрегнирование УНТ проводили по стандартной методике, описанной в публикации [28]. К 0.5 см³ растворителя (ацетона) добавляли 100 мг органического реагента (МБТ) и 100 мг УНТ и контактировали их в закрытом бюксе в течение 1 часа. Затем растворитель удаляли испарением при комнатной температуре в течение 8-10 часов. Полученный ТФЭ промывали раствором, в котором проводят сорбционное извлечение – HCl. Для этого сорбент переносили в стаканчик объемом 50 см³, добавляли 5 см³ 1.0 М HCl и перемешивали на шейкере в течение 1 часа. ТФЭ отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», и высушивали под инфракрасной лампой до постоянной массы. Методика характеризуется простотой и обеспечивает прочное удерживание реагента на носителе. Так, кипячение в растворе 0.1-3.0 М HCl в течение 2 часов полученных, как описано выше, ТФЭ не ведет к заметному изменению их свойств.

Содержание 2-меркаптобензотиазола в твердой фазе ТФЭ: 0.34 г/г и

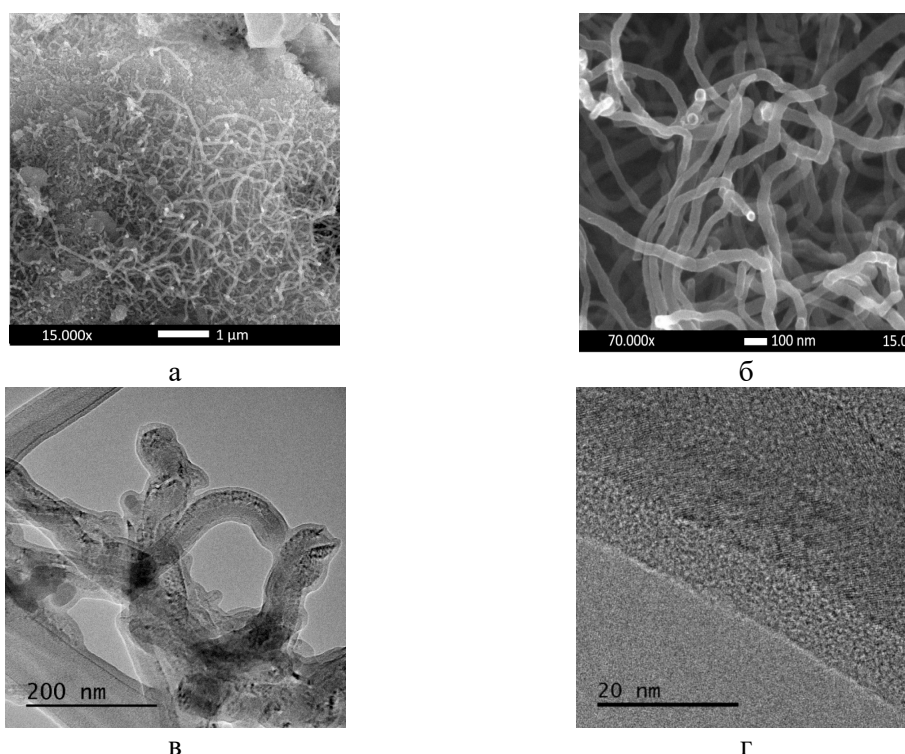


Рис. 1. СЭМ (а, б) и ПЭМ-изображения (в, г) модифицированных УНТ Таунит-МБТ
 Fig. 1. SEM (a, b) and TEM images (c, d) of modified Taunit-MBT CNTs

Таблица 4. Характеристики исходных [31] и модифицированных УНТ
 Table 4. Characteristics of original [31] and modified CNTs

Параметр	Таунит	Таунит-МБТ	G-183	G-183-МБТ
Внешний диаметр, нм	20-50	20-50	10-30	-
Внутренний диаметр, нм	10-20	2-5	5-10	-
Удельная поверхность, м ² /г	160	71.9	280	151.4

2.06 ммоль/г (для Таунит-МБТ) и 0.35 г/г и 2.08 ммоль/г (для G-183-МБТ), оценивали по разности масс УНТ после и до импрегнирования. Элементный состав (табл. 3) доказывает присутствие в исследуемой пробе УНТ Таунит-МБТ органического модификатора с химической формулой C₆H₄(NH)SC=S по наличию серы, азота и углерода.

Изображения модифицированных материалов представлены на рис. 1 а-г. Согласно полученным СЭМ и ПЭМ изображениям в результате модифицирования структура УНТ сохраняется. Внешний диаметр УНТ системы Таунит-МБТ составляет 20-50 нм, внутренний – 2-5 нм, укладка графеновых слоев – коническая (рис. 1, а-г). На ПЭМ-изображениях отчетливо видно, что УНТ покрыты слоем

органического модификатора, толщина слоя – 10-15 нм (рис. 1, в, г).

Также установлено, что в результате модифицирования удельная поверхность Таунит-МБТ и G-183-МБТ уменьшилась и составила для Таунит-МБТ – 71.9 м²/г, а для G-183-МБТ – 151.4 м²/г. Структурные характеристики исходных и модифицированных УНТ приведены в табл. 4.

Сорбционная способность ТФЭ на основе УНТ и 2-меркаптобензотиазола. Данные по сорбционной способности ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ, полученные в широком диапазоне концентраций растворов соляной кислоты, показали, что оба ТФЭ при комнатной температуре в 0.1-3.0 М HCl обеспечивают в течение 24 часов полное (99-100%) извлечение хлорокомплексов Au, Pt и Pd тогда

Таблица 5. Степень извлечения (%) БМ ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ (1.0М HCl, $C_{исх} - 0.025$ мкг/см³, $V_{p-ра} - 10$ см³, $m_{ТФЭ} - 20$ мг, 120 мин)

Table 5. Degree of extraction (%) of BM by Taunit-MBT and G-183-MBT SPE

Элемент	Таунит-МБТ		G-183-МБТ	
	t=20°C	t=80°C	t=20°C	t=80°C
Au	99	99	100	99
Pd	100	95	100	100
Pt	88	97	100	100
Rh	0	0	3	80
Ir	0	0	3	50
Ru	4	20	10	96
Os	0	0	40	20

Таблица 6. Степень извлечения (%) БМ ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ из модельного раствора ($C_{исх} - 0.025$ мкг/см³, $V_{p-ра} - 10$ см³, $m_{ТФЭ} - 20$ мг)

Table 6. Degree of extraction (%) of BM by Taunit-MBT and G-183-MBT SPE from the model solution

Эл-т	ТФЭ Таунит-МБТ			ТФЭ G-183-МБТ		
	20°C, 2 ч	20°C, 24 ч	80°C, 2 ч	20°C, 2 ч	20°C, 24 ч	80°C, 2 ч
Au	100	100	100	100	100	100
Pd	99	99	96	99	99	97
Pt	57	97	100	59	100	100
Rh	4	4	45	4	4	52
Ir	0	3	16	3	3	29
Os	2	5	5	40	60	25
Ru	4	6	17	7	10	38

как кинетически инертные комплексы Rh, Ir, Ru в этих условиях практически не сорбируются. Повышение температуры способствует заметному увеличению степени их извлечения, особенно на ТФЭ G-183-МБТ. Данные по сорбции БМ из растворов 1 моль/дм³ HCl при комнатной температуре и при температуре 80°C приведены в табл. 5.

Установлено также, что кинетика процесса сорбции зависит от типа УНТ, который используют в качестве носителя. Более быстрое извлечение элементов при комнатной температуре обеспечивает ТФЭ на основе цилиндрических коротких УНТ G-183. Так, для полного (>99%) извлечения Pt в растворах 1.0 М HCl сорбентом G-183-МБТ требуется 60 мин, а сорбентом Таунит-МБТ – 24 часа. При этом Au и Pd сорбируются обоими сорбентами в течение 15-20 минут.

С точки зрения практического применения наиболее интересно оценить возможность использования разработанных ТФЭ в растворах сложного состава. Нами была определена эффективность концентрирования БМ в присутствии макроколичеств алюминия, железа, меди, кальция и магния. Для этого приготовлен модельный раствор следующего состава: 1.0 М HCl; Al – 0.21, Fe – 0.20, Cu – 0.01, Ca – 0.14, Mg – 0.12 (мг/см³ по каждому элементу) и БМ – 0.025 (мкг/см³ по каждому элементу). Результаты сорбционного извлечения, приведены в табл. 6.

Видно, что на фоне макрокомпонентов и при комнатной температуре количественное извлечение достигается только для Pd и Au, а сорбционная способность ТФЭ по отношению к Pt существенно снижается. Тем не менее, количественное извлечение Pt возможно либо при увеличении продолжительности сорбции до 24 ч, либо при проведении сорбции при



температуре 80°C. Увеличение температуры среды при использовании сорбента G-183-МБТ также способствует повышению степени извлечения Rh, Ir и Ru (до 30-50%).

Таким образом, ТФЭ G-183-МБТ перспективен для группового концентрирования Au, Pd и Pt из солянокислых растворов, в том числе в присутствии макроколичеств Al, Fe, Cu, Ca и Mg. Для количественного извлечения из сложных растворов таких элементов, как Rh, Ir, Os, Ru, по-видимому, целесообразно рассматривать возможность других приемов для активации процесса сорбции, например, микроволновое воздействие, сорбцию более лабильных комплексов в присутствии хлорида олова [38, 39] и др.

Заключение

Получены и охарактеризованы устойчивые в солянокислых средах ТФЭ, на основе конических УНТ Таунит и цилиндрических коротких УНТ G-183, импрегнированных растворами 2-меркаптобензотиазола в ацетоне. На основе экспериментальных данных установлено, что

Список литературы/References

1. Choudhary N., Hwang S., Choi W. Carbon nanomaterials: a review. (Handbook of Nanomaterials Properties), B.: Springer Berlin Heidelberg. 2014: 709-769.
2. Peng Z., Liu X., Zhang W., Zeng Z., Liu Z., et al. Advances in the application, toxicity and degradation of carbon nanomaterials in environment: A review. *Environment International*. 2020; 134: 105298. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105298>
3. Mkrtchyan E.S., Anan'eva O.A., Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Graphene nanocomposites modified with organic polymers as effective heavy metal sorbents in aqueous media. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2022; 7(3): 228-237. <https://doi.org/10.17277/jamt.2022.03.pp.228-237>

ТФЭ Таунит-МБТ и G-183-МБТ обеспечивают полное извлечение Pt, Pd и Au при комнатной температуре на фоне 0.1-3.0 М HCl. Повышение температуры среды (1.0М HCl) до 80°C обеспечивает заметный рост извлечения Rh и Ru ТФЭ G-183-МБТ. Оценены кинетические характеристики ТФЭ и степень концентрирования БМ в присутствии макрокомпонентов, что позволило рассматривать ТФЭ G-183-МБТ, как наиболее перспективный для концентрирования БМ из растворов сложного состава. Полученные данные послужат основой для разработки способов концентрирования БМ для их последующего определения методом МС-ИСП.

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. Baby R., Saifullah B., Hussein M.Z. Carbon nanomaterials for the treatment of heavy metal-contaminated water and environmental remediation. *Nanoscale Research Letters*. 2019; 14(1): 341. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>
5. Ognev V.E., Hludneva A.O., Zakharchenko E.A., Zhilkina A.V., Dogadkin D.N., et al. Chemical oxidation and characterization of carbon nanotubes of various types in order to increase the efficiency of REE concentration for their subsequent determination in geological samples. *Journal of Analytical Chemistry*. 2023; 78(5): 405-419 <https://doi.org/10.31857/S0044450223050109> (In Russ.)
6. Romanchuk A.Yu., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kosynkin D.V., Tour J.M. Graphene oxide for effective radionuclide re-



- removal. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013; 15(7): 2321-2327. <https://doi.org/10.1039/c2cp44593j>
7. Wang X., Liu B., Lu Q., Qu Q. Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry. *Journal of Chromatography A*. 2014; 1362: 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.023>
8. Vilela D., Parmar J., Zeng Y., Zhao Y., Sánchez S. Graphene-based microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water. *Nano Letters*. 2016; 16(4): 2860-2866. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00768>
9. Gupta V.K., Saleh T.A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - An overview. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013; 20(5): 2828-2843. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1524-1>
10. Shaheen H.A., Marwani H.M., Soliman E.M. Selective adsorption of gold ions from complex system using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*. 2015; 212: 480-486. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.040>
11. Komendova R. Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020.122. 115708. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115708>
12. Kubrakova I.V., Nabiulinna C.N., Tyutyunnik O.A., Grebneva-Baluk O.N. Determination of EPG and gold in geochemical objects: experience using spectrometric methods. *Geochemistry International*. 2020; 65(4): 328-342. (In Russ.)
13. Kubrakova I.V., Nikulin A.V., Koshcheeva I.Ya., Tyutyunnik O.A. Platinum metals in the environment: content, definition, behavior in natural systems. *Chemistry for Sustainable Development*. 2012; 20(6): 645-656 (In Russ.)
14. Rao C.R.M, Reddi G.S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2000. 19(9): 565-586. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00031-5)
15. Hussain C.M., Mitra S. Nanomaterials for sample preparation. In: *Comprehensive sampling and sample preparation*. Eds.: Pawliszyn J. Academic Press. 2012. 2: 389-418. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00057-0>
16. Rao G., Lu C., Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*. 2007; 58(1): 224-231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>
17. Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination. *Analytical Sciences*. 2007; 23(9): 1031-1039. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.1031>
18. Mladenova E., Karadjova I., Tsalev D.L. Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum: Sample Preparation. *Journal of Separation Science*. 2012; 35(10-11): 1249-1265. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100885>
19. Myasoedova G.V., Shcherbinina N.I., Zakhartchenko E.A., Kolobov S.S., Lileeva L.V., et al. Sorption of platinum group metals and gold chlorocomplexes by amine polymeric sorbents. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1997; 15(6): 1107-1118. <https://doi.org/10.1080/07366299708934524>
20. Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination. *Analytical Sciences*. 2007; 23(9): 1031-1039. <https://doi.org/10.2116/analsci.23.1031>
21. Chen Y.-Y., Liang C., Chao Y. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and its sorption behavior for Rh(III) Ru(IV) Pd(II) and Ir(IV) ions. *Reactive and Functional Polymers*. 1998; 36(1): 51-58. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00111-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00111-9)



22. Simanova S.A., Kuznetsova T.V., Belyaev A.N., Knyazkov O.V., Kononov L.V. Complexation of platinum during the sorption of tetrachloroplatinate (II) ion by a fibrous sorbent based on polyacrylonitrile modified with thiosemicarbazide. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1999; 72(8): 1276-1281. (In Russ.)
23. Tatyankina E.M. Atomic emission determination of gold, platinum, and palladium in solutions after sorption concentration with TIOPAN-13 fibrous complexing sorbent. *Journal of Analytical Chemistry*. 1996; 51(5): 498-501. (In Russ.)
24. Li D., Chang X., Hu Z., Wang Q., Tu Z., et al. Selective solid-phase extraction of trace Au(III), Pd(II) and Pt(IV) using activated carbon modified with 2,6-diaminopyridine. *Microchimica Acta*. 2011; 174(1-2): 131-136. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0603-6>
25. Kabay N., Cortina J.L., Trochimeczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications. *Reactive and Functional Polymers*. 2010; 70(8): 484-496. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
26. Mohodoeva O.B., Myasoedova G.V., Zakharchenko E.A. Solid-phase extractants for concentration and separation of radionuclides. New opportunities. *Radiochemistry*. 2011; 53(1): 34-41. (On Russ.)
27. Hu B., He M., Chen B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2015; 407(10): 2685-2710. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8429-9>
28. Zakharchenko E.A., Malikov D.A., Molochnikova N.P., Myasoedova G.V., Kulyako Yu.M. Sorption isolation of U(VI), Pu(IV), Am(III) from nitric acid solutions by solid-phase extractants based on Taunit carbon nanotubes and polystyrene supports. *Radiochemistry*. 2014; 56(1): 26-29 (In Russ.)
29. Turanov A.N., Karandashev V.K., Evseeva N.K., Kolesnikov N.N., Borisenko D.N. The sorption properties of carbon nanotubes modified with tetraphenylmethylenediphosphine dioxide in nitric acid media. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008; 82(13): 2223-2226. <https://doi.org/10.1134/S0036024408130116>
30. Mohodoeva O.B., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V., Nikulin A.V., Artyushin O.I., et al. New solid phase extractants for preconcentration of noble metals. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010; 65(1): 15-20 (In Russ.)
31. NanoTechCenter LLC: [Electronic resource]. URL: <http://www.nanotc.ru/> (date of access: 21.05.2023)
32. Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Khludneva A.O. IPlasmaProQuad: A computer system based on a relational DBMS for processing and monitoring the results of routine analysis by the ICP-MS method (Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences), C.: Springer International Publishing, 2023. 555-562 pp.
33. Turel Z. R., Haldar B. C. Study on the solvent extraction of Pt (II) with 2-mercaptobenzothiazole into chloroform. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*. 1982; 52(1): 37-42.
34. Kim Y.S., Shin J.H., Choi Y.S., Lee W., Lee Y.I. Solvent sublation of trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole. *Bulletin of The Korean Chemical Society*. 2001; 22(1): 19-24.
35. Pu Q., Su Z., Hu Z., Chang X., Yang M. 2-Mercaptobenzothiazole-bonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998; 13(4): 249-253. <https://doi.org/10.1039/a705786e>
36. Myasoedova G.V., Molochnikova N.P., Mikhodoeva O.B., Myasoedov B.F. Application of ionic liquids for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical Sciences*. 2008; 24(10): 1351-1353. <https://doi.org/10.2116/analsci.24.1351>
37. Shivani Sharma, N. Rajesh. 2-Mercaptobenzothiazole impregnated cellulose



prepared by ultrasonication for the effective adsorption of precious metal palladium //Chemical Engineering Journal. 2014; 241(1): 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.002>

38. Mohodoeva O.B., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V. Concentration of noble metals with polyorgs 4 complexing sorbent under the influence of microwave radiation. *Journal of Analytical Chemistry*. 2007; 62(5): 454-458. (In Russ.)

39. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., et al. Microwave-assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008; 23(5): 717-726. <https://doi.org/10.1039/b715133k>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Захарченко – к.х.н., с.н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

В.П. Колотов – д.х.н., г.н.с., зав. лабораторией методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

В.И. Казин – аспирант, м.н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

Д.Н. Догадкин – к.х.н., н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

А.Е. Бураков – к.т.н., доцент кафедры Техника и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

И.В. Буракова – к.т.н., доцент кафедры Техника и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

Д.А. Тюрин – н.с. лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

А.Г. Ткачев – д.т.н., профессор, зав. кафедрой Техника и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

Е.А. Zakharchenko – Ph.D., Senior Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russia, E-mail: e-zakharchenko@yandex.ru

V.P. Kolotov – D. Sc. (Chem.), Chief Researcher, Head of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: kolotov@geokhi.ru

V.I. Kazin – PhD student, Junior Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: kazin98@list.ru

D.N. Dogadkin – Ph.D., Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: denisnd@mail.ru

A.E. Burakov – Ph.D., Associate Professor of the Department of Equipment and Technologies of Nanoproduсts Production, Tambov State Technical University, Tambov, Russia, E-mail: m-alex1983@yandex.ru

I.V. Burakova – Ph.D., Associate Professor of the Department of Equipment and Technologies of Nanoproduсts Production, Tambov State Technical University, Tambov, Russia, E-mail: iris_tamb68@mail.ru

D.A. Tyurin – Researcher of the laboratory for methods of research and analysis of substances and materials of the GEOKHI RAS, Moscow, Russia, E-mail: tyurin.dmitry@yandex.ru

A.G. Tkachev – D. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Equipment and Technologies of Nanoproduсts Production, Tambov State Technical University, Tambov, Russia, E-mail: nanotam@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2023; одобрена после рецензирования 10.11.2023; принята к публикации 22.11.2023.

The article was submitted 18.07.2023; approved after reviewing 10.11.2023; accepted for publication 22.11.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 57.088.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11862

Хромато-масс-спектрометрический анализ концентратов растительных белков

Ольга Леонидовна Мещерякова^{1✉}, Анна Евгеньевна Бугрова²,
Алексей Сергеевич Кононихин³, Оксана Александровна Карташова¹,
Ольга Сергеевна Корнеева¹, Людмила Эдуардовна Глаголева¹,
Владимир Иванович Корчагин¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, gawshina@mail.ru ✉

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Москва, Россия

Аннотация. Работа посвящена исследованию состава концентратов белка из зерна амаранта (*Amaranthus hypochondriacus* L.), сорт Воронежский. Концентраты белка амаранта получали щелочной экстракцией белков, нейтрализацией раствора с последующей ультрафильтрацией; путем отделения крахмальной фракции амилолитическими ферментами; щелочной экстракцией белков и осаждением их при pH 4.5. Подобраны условия экстракции белков с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом и их идентификацией. Показано, что белки из зерна амаранта более эффективно экстрагируются буфером с мочевиной при концентрации белка в растворе 1.7, 1.9 и 2.9 мг/см³ соответственно, тогда как буфер с детергентами более эффективен для экстракции низкомолекулярных белков при концентрациях белка в растворе 4.9, 2.9 и 9.0 мг/см³ соответственно. В результате ВЭЖХ-МС/МС анализа с последующей идентификацией и поиском по базе данных UNIPROT установлено, что основным белком зерна амаранта является 11S-глобулин, который выполняет роль запасного белка семян амаранта. В концентратах амаранта идентифицировано 14 уникальных белков, принадлежащих только *A. hypochondriacus* L., а также белков, которые не принадлежат данному виду, но достоверно идентифицируются. По результатам полуколичественного анализа пептидного профиля белковых концентратов зерна амаранта установлена высокая частота встречаемости основных белков 11S-глобулинов во всех образцах. Частота встречаемости других белков в образцах, полученных разными способами, значительно отличалась, что связано с особенностями выделения белка из зерна амаранта. Полученные результаты можно использовать для получения концентратов растительных белков с заданным белковым составом.

Ключевые слова: амарант, концентрат белка, хромато-масс-спектрометрия, белки, структура белка, электрофорез.

Благодарности: исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ в рамках выполнения Проекта № 22-26-00277

Для цитирования: Мещерякова О.Л., Бугрова А.Е., Кононихин А.С., Карташова О.А., Корнеева О.С., Глаголева Л.Э., Корчагин В.И. Хромато-масс-спектрометрический анализ концентратов растительных белков // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 6. С. 1017-1023. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11862>



Original article

Mass spectrometric analysis of plant protein concentrates

Olga L. Meshcheryakova¹✉, Anna E. Bugrova²,
Alexey S. Kononikhin³, Oksana A. Kartashova¹, Olga S. Korneeva¹,
Lyudmila E. Glagoleva¹, Vladimir I. Korchagin¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, gawshina@mail.ru✉

²Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Semenov Federal Research Centre for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Tal'roze Institute of Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. The work is devoted to the study of the composition of protein concentrates from amaranth grains (*Amaranthus hypochondriacus* L.), Voronezh variety. Amaranth protein concentrates were obtained by the alkaline extraction of proteins, the neutralization of the solution, followed by ultrafiltration; by separating the starch fraction with amylolytic enzymes; alkaline extraction of proteins and their precipitation at pH 4.5. The conditions for protein extraction were selected, followed by gas chromatography-mass spectrometric analysis and their identification. It has been shown that proteins from amaranth grain were more efficiently extracted with a buffer containing urea at protein concentrations in solution of 1.7, 1.9, and 2.9 mg/cm³ respectively, while the buffer with detergents was more effective for the extraction of low molecular weight proteins at protein concentrations in solution of 4.9, 2.9, and 9.0 mg/cm³ respectively. As a result of HPLC-MS/MS analysis followed by a search and identification in the UNIPROT database, it was established that the main protein of amaranth grain is 11S-globulin, which is a reserve protein of amaranth seeds. In amaranth concentrates, 14 unique proteins characteristic only for *A. hypochondriacus* L., as well as proteins that were not characteristic to this species, but were reliably identified. Based on the results of semi-quantitative analysis of the peptide profile of amaranth grain protein concentrates, a high frequency of occurrence of the main 11S-globulin proteins was established in all samples. The frequency of occurrence of other proteins in samples obtained by different methods differed significantly, which was associated with the peculiarities of protein isolation from amaranth grain. The obtained results can be used for the production of plant protein concentrates with a set protein composition.

Keywords: amaranth, protein concentrate, gas chromatography-mass spectrometry, proteins, protein structure, electrophoresis.

Acknowledgments: the research was supported by the Russian Science Foundation as part of Project No. 22-26-00277.

For citation: Meshcheryakova O.L., Bugrova A.E., Kononihin A.S., Kartashova O.A., Korneeva O.S., Glagoleva L.E., Korchagin V.I. Mass spectrometric analysis of plant protein concentrates. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1017-1023. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11862>

Введение

Растительные белки широко используются в пищевой промышленности и кормопроизводстве. Амарант является одним из перспективных источников белка в качестве альтернативы белкам растительного и животного происхождения [1, 2]. Данная культура привлекает к себе внимание высоким уровнем адаптации, быстрым приростом биомассы, высоким содержанием белка и его сбалансированностью по аминокислотному составу [3, 4]. Биологические функции белков амаранта

во многом зависят от области возделывания культуры, климатических условий и сорта [5], структуры белка [6] и способов его выделения из растения [7]. При оценке биологических свойств концентратов белка из зерна амаранта важным является определение и идентификация входящих в их состав белков. Известно, что в результате физико-химических воздействий на молекулы белка при его выделении снижается растворимость [8], что затрудняет его экстракцию для дальнейшего анализа и идентификации. В связи с этим, целью работы являлось: подбор условий экстракции белков при



получении концентратов белка из зерна амаранта сорта Воронежский с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом и идентификацией белкового состава.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлось зерно амаранта сорта Воронежский. Концентраты белков из зерна амаранта были получены следующим образом: 1 – щелочной экстракцией белков и нейтрализацией раствора с последующей ультрафильтрацией на УМТКп-1 «Водопад» с размером пор 0.14 мкм; 2 – отделением крахмальной фракции из зерна амилолитическими ферментами; 3 – щелочной экстракцией белков и осаждением их при рН 4,5. Массовая доля белка (м.д.б.) в полученных концентратах составила, %: 73, 55 и 83 соответственно.

Концентраты белков растворяли в фосфатном буфере и добавляли лизирующий Буфер 1 (50 мМ Трис, рН 8.0, 150 мМ NaCl, 0.1% додецилсульфат натрия, 0.25 % деоксихолат натрия, 0.5 % Нонидет Р-40) с коктейлем ингибиторов протеаз (Roche, Швейцария). Затем экстрагировали повторно Буфером 2 (8М мочевины, 50 мМ Трис) в течение 30 минут при комнатной температуре при постоянном перемешивании и центрифугировали при 10000g, +4°C.

Концентрацию белков определяли БСА-методом с использованием набора бицинхониновой кислоты (ThermoFisher, США). Эффективность экстракции белков оценивали электрофорезом в полиакриламидном геле (ПААГ).

Гидролиз белков в растворе осуществляли последовательно ферментными препаратами Lys C (Promega, США) 1/100 в течение 4 часов, затем трипсином (Promega, США) 1/50 в течение 16 часов.

Для ВЭЖХ МС анализа использовали нанопоточный хроматограф Agilent 1100 с самодельной колонкой на основе C18 с электроспрейным эмитером. Колонку

изготавливали непосредственно перед измерением.

Масс-спектрометрический анализ проводился на тандемном масс-спектрометре LTQ FT Ultra в 2-х стадийном режиме автоматического измерения спектров по [9, 10].

Контроль результатов ВЭЖХ-МС проводили с помощью программы Qual Browser. С помощью программы Raw2msm из масс-хроматограмм были получены списки точных масс пептидов и масс их фрагментов и использованы для поиска и идентификации белков по базе данных при помощи программы Peaks Studio (Bioinformatics Solutions Inc., США, version 8.5). Для идентификации пептидов использовалась аминокислотная последовательность белка согласно базе данных Uniprot KB.

Обсуждение результатов

Для подбора оптимального буфера для растворения и денатурации белков использовали два наиболее часто используемых лизирующих буфера: Буфер 1 (на основе детергентов) и Буфер 2 (на основе мочевины). Для последующего масс-спектрометрического анализа и электрофореза в ПААГ была определена концентрация белка в образцах массой 10 мг (табл. 1).

По результатам электрофореза в полиакриламидном геле (рис.1) установлено, что более эффективно белки экстрагировались буфером 2 (с мочевиной), однако, буфер 1 (с детергентами) более эффективен для экстракции низкомолекулярных белков. Было отмечено сходство между образцами 1', 2', и 3', причем содержание белка росло с увеличением массовой доли белка в препарате. Так как буферы отличались по экстрагирующей способности, для дальнейших исследований использовали обе фракции.

В результате гидролиза белкового содержимого концентратов белков из амаранта и ВЭЖХ-МС/МС анализа с последующей идентификацией и поиском по

Таблица 1. Концентрация белка в растворах белковых концентратов
 Table 1. Protein concentration in solutions of protein concentrates

№ образца	Объем буфера 1, см ³	Концентрация белка, мг/см ³	Объем буфера 2, см ³	Концентрация белка, мг/см ³
1	0.5	1.7	0.18	4.9
2	0.5	1.9	0.32	2.9
3	0.5	2.9	0.22	9.0

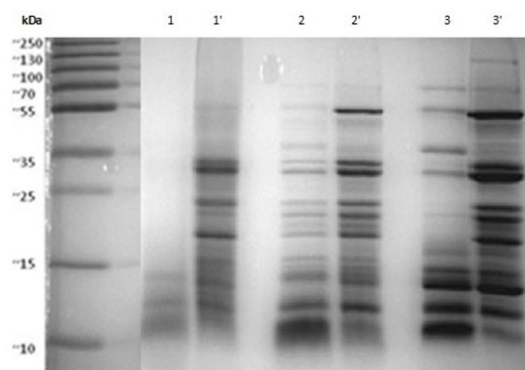


Рис. 1. Электрофорез концентратов белков из зерна амаранта в 12 % ПААГ: 1 – ультрафильтрационный концентрат, м.д.б. 73 %, 2 – концентрат белка, м.д.б. 55 %, 3 – концентрат белка, м.д.б. 83%. На парные дорожки нанесены последовательные экстракты: Буфер 1, затем Буфер 2 (*).

Fig. 1. Electrophoresis of protein concentrates from amaranth grain in 12% PAGE: 1 – ultrafiltration concentrate, mass fraction of protein 73%, 2 – protein concentrate, mass fraction of protein 55%, 3 – protein concentrate, mass fraction of protein 83%. Sequential extracts were applied to paired lanes: Buffer 1, then Buffer 2 (*)

базе данных UNIPROT было идентифицировано 188 белков без учета видовой принадлежности, основные из которых представлены в таблице 2. Однако, отобрав белки, принадлежащие только *A. hypochondriacus L.*, и уникальные белки, которые не приписываются данному виду, но достоверно идентифицируются, получили список идентификаций из 14 белков (табл. 2). Небольшое количество идентификаций обусловлено низкой наполненностью базы не только для растения этого вида, но и для других видов амаранта.

Как видно из табл. 2, основными белками зерна амаранта являются: 11S-глобулин, который относится к основному запасному белку семян, а также белок теплового шока (Hsp70) стресспротективного действия, агглютинин, рибосомальный белок, белок-переносчик липидов и белки-ферменты.

Полуколичественный анализ гидролизатов белковых концентратов амаранта позволил выявить белки и соответствующие пептиды, которые наибольшим образом отличают образцы, полученные разными способами (рис. 2).

Как видно из рис. 2, белковый состав образцов амаранта значительно различался. Показана высокая частота встречаемости основных запасных белков 11S-глобулинов во всех образцах. Однако образец 2 отличался от образца 3 наличием большего количества таких белков, как белок теплового шока (Hsp70) стресспротективного действия, ферменты глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназа, 5-метилтетрагидроптероилтриглутамат-гомоцистеин-S-метилтрансфераза, участвующей в синтезе метионина, малатдегидрогеназа, фермент гликогеноза IV типа и др. Малое количество других идентифицированных белков может объясняться действием на структуру белков агрессивных

Таблица 2. Белки, идентифицированные в гидролизатах концентратов белка из зерна амаранта сорта Воронежский

Table 2. Proteins identified in hydrolysates of protein concentrates from amaranth grain of the Voronezh variety

№ п/п	ID белка	Количество пептидов	Количество уникальных пептидов	Покрытие белка, %	Масса белка, Да	Название белка
1	Q8S390	13	1	56	34959	Seed protein AmA1
2	Q38719	13	1	56	34958	Agglutinin
3	O48859	6	5	25	28077	rRNA N-glycosylase
4	A0A221C716	2	2	7	36460	Malate dehydrogenase
5	P83167	4	4	36	9747	Non-specific lipid-transfer protein 1
6	Q9ZTZ5	2	1	11	31348	rRNA N-glycosylase
7	A0A346NUD2	3	3	40	9317	Glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase (OS=Amaranthus californicus)
8	A0A346NUG8	3	3	36	10422	Glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase (OS=Amaranthus hypochondriacus)
9	A0A6C0T503	2	2	7	48429	Heat shock protein 70
10	Q38712	66	7	64	56672	11S globulin seed storage protein
11	Q94G66	1	1	12	12560	Small ribosomal subunit protein eS25
12	A2I9A6	62	3	60	55065	11S globulin
13	A0A0F7R6Z9	9	9	11	108503	1,4-alpha-glucan branching enzyme
14	E3VW74	6	6	11	83736	5-methyltetrahydropteroyltriglutamate-homocysteine S-methyltransferase

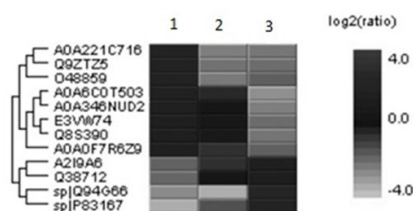


Рис. 2. Тепловая карта для сравнительного анализа белковых профилей между образцами белковых экстрактов из амаранта с массовой долей: 1 – 55%, 2 – 83%, 3 – 73%. Максимум в шкале интенсивности белка отражен 4.0, минимум – -4.0.

Fig. 2. Heat map of a comparative analysis of protein profiles between samples of protein extracts from amaranth with mass fraction: 1 – 55%, 2 – 83%, 3 – 73%. The maximum in the protein intensity scale was 4.0, the minimum was -4.0.

сред при их выделении. В концентрате белка, полученном после ультрафильтрации (образец 3) наблюдалось большое ко-

личество белков агглютининов, рибосомальных белков, неспецифических белков-переносчиков липидов, тогда как количество других белков минимально, что

может быть следствием потерь белков при проходе через мембрану. В концентрате белка амаранта без химической экстракции белков (образец 1) наблюдалась высокая частота встречаемости всех идентифицированных белков, за исключением белков, присутствующих в образце 3, что может объясняться наличием прочных связей данных белков с биополимерами семян растения и невозможности их экстракции.

Заключение

Подобраны условия экстракции белков из зерна амаранта, полученных разными способами выделения. Методом хромато-масс-спектрометрического анализа и идентификации основных белков установлено, что основным белком всех концентратов амаранта является запасной белок 11S-глобулин. В концентрате белка амаранта, полученном щелочной экстракцией и осаждением белка при pH 4.5, установлена высокая частота встречаемости белков теплового шока (Hsp70) стресспротективного действия и белков-

ферментов. Состав ультрафильтрационного концентрата отличался высоким содержанием белков агглютининов, рибосомальных белков, неспецифических белков-переносчиков липидов и минимальным количеством белков-ферментов. Наибольшим количеством идентифицированных белков отличался концентрат белка амаранта, полученный после ферментативного удаления крахмала. При этом отмечено низкое содержание агглютининов, рибосомальных белков, неспецифических белков-переносчиков липидов. Полученные результаты позволяют рекомендовать разные способы получения растительных белковых концентратов с заданным белковым составом.

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. Pavlenkova S., Shuvaeva G., Meshcheryakova O., Miroshnichenko L., Korneeva O. Amaranth – A promising crop for fodder manufacturing. *Journal of Biotechnology: European biotechnology congress. Dubrovnik. Croatia.* 2017; 27. <https://doi.org/10.1016/J.JBI-OTEC.2017.06.642>

2. Chirkova T.V., Amaranth – the culture of the 21st century, *Soros. education magazine*, 1999; 10: 22-27. (In Russ.)

3. Khandaker, L.; Masum-Akond, A.S.M.G.; Ali, M.B.; Oba, S., Biomass yield and accumulations of bioactive compounds in red amaranth (*Amaranthus tricolor L.*) grown under different colored shade polyethylene in spring season, *Sci. Hortic.*, 2010; 123: 289-294. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2009.09.012>

4. Cordero-de-los-Santos, M.Y., J.A.Osuna-Castro, A. Borodanenko and O.,

Parades-Lopez: Physicochemical and functional characterization of amaranth (*Amaranthushypochondriacus*) protein isolates obtained by isoelectric precipitation and micellisation, *Food Sci. Technol. Int.*, 2005; 11: 269-280. <https://doi.org/10.1177/1082013205056491>

5. Taipova R.M., Kuluev B.R., Amaranth: cultural features, application, prospects for cultivation in Russia and the creation of transgenic domestic varieties, *Biomika*, 2015; 7(4): 284-299. (In Russ.)

6. Avanza M.V., Puppo M.C., Añón M.C. Structural characterization of amaranth protein gels, *J. Food Sci.*, 2005; 70: 223–229. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb07139.x>

7. Nasser A.T., Rasoul-Amini S., Morowvat M.H., Ghasemi Y., Single Cell Protein: Production and Process, *American Journal of Food Technology*. 2011; 6: 103-116. <https://doi.org/10.3923/ajft.2011.103.116>



8. Meshcheryakova O.L., Vasilenko L.I., Gubin A.S., Sviridova T.V., Korneeva O.S., Analysis of an amino acid composition and the structure of amaranth protein isolates under different conditions of protein isolation, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22 (6): 841-848. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/10890> (In Russ.)

9. Aebersold R., Mann M., Mass spectrometry-based proteomics, *Nature*, 2003;

422 (6928): 198-207. <https://doi.org/10.1038/nature01511>

10. Weisser H., Nahnsen S., Grossmann J., Nilse L., Quandt A., Brauer H., Sturm M., Kenar E., Kohlbacher O., Aebersold R., Malmström L., An automated pipeline for high-throughput label-free quantitative proteomics, *J. Proteome Res*, 2013; 12: 1628. <https://doi.org/10.1021/pr300992u>

Информация об авторах / Information about the authors

О.Л. Мещерякова – доцент кафедры биохимии и биотехнологии ФГБОУ ВО ВГУИТ, Воронеж, Россия

А.Е. Бугрова – старший научный сотрудник ИБХФ РАН, Москва, Россия

А.С. Кононихин – ведущий научный сотрудник ИНЭПХФ им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

О.А. Карташова – экстерн ФГБОУ ВО ВГУИТ, Воронеж, Россия

О.С. Корнеева – заведующая кафедрой биохимии и биотехнологии ФГБОУ ВО ВГУИТ, Воронеж, Россия

Л.Э. Глаголева – профессор кафедры биохимии и биотехнологии ФГБОУ ВО ВГУИТ, Воронеж, Россия

В.И. Корчагин – профессор кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности ФГБОУ ВО ВГУИТ, Воронеж, Россия

O.L. Meshcheryakova – Associate Professor Department of Biochemistry and Biotechnology, Voronezh State University of Engineering technologies, Voronezh, Russia, gawshina@mail.ru

A.E. Bugrova – senior researcher of Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, anna.bugrova@gmail.com

A.S. Kononikhin – leading researcher V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, konoleha@yandex.ru

O.A. Kartashova – external student of Biochemistry and Biotechnology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

O.S. Korneeva – Head of Department of Biochemistry and Biotechnology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, korneeva-olgas@yandex.ru

L.E. Glagoleva – Professor of the Department of Biochemistry and Biotechnology, Voronezh State University of Engineering technologies, Voronezh, Russia, irochka2n@gmail.com

V.I. Korchagin – Professor of the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering technologies, Voronezh, Russia, kvi-vgta@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 22.11.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 22.11.2023; approved after reviewing 04.12.2023; accepted for publication 06.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.4.032.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11863

Каталитическая активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола из водо-метанольного отхода природного газа

**Зауаль Ахлоевич Темердашев[✉], Анна Сергеевна Костина,
Александр Михайлович Васильев, Лада Виленовна Васильева**
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, temza@kubsu.ru[✉]

Аннотация. Работа посвящена анализу факторов, влияющих на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир. Объектами исследования были исходные и использованные при очистке от метанола водо-метанольного отхода природного газа модифицированные силикагелевые адсорбенты АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS. Цель настоящего исследования – изучение влияния удельной поверхности, элементного и фазового состава, времени работы адсорбентов на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир. Состав и структурные характеристики образцов устанавливали методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. По результатам ИК-спектрометрических и термических исследований оценили изменения структуры поверхностей адсорбентов в процессе их эксплуатации различными компонентами органического происхождения. Каталитическую активность силикагелевых адсорбентов в конверсии метанола исследовали на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении в диапазоне 120–290°C и оптимизированной скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 см³/мин. Процесс конверсии метанола контролировали методом газожидкостной хроматографии. Установлено увеличение каталитической активности адсорбентов в конверсии метанола в диметиловый эфир в ряду АСМ ВС < BASF KC-Trockenperlen WS < BASF KC-Trockenperlen H < АСМ. Максимальную каталитическую активность при 290°C проявил адсорбент АСМ с 4.2% оксида алюминия и аморфной структурой, который позволяет существенно сократить выбросы метанола в атмосферу. Для кристаллических адсорбентов АСМ ВС с содержанием оксида алюминия 13.2% в условиях конверсии метанола в УПГТ в водо-метанольной среде при 290°C каталитическая активность оказалась минимальной. Показано, что снижение каталитической активности адсорбентов на промышленной установке в процессе работы связано с уменьшением значения удельной поверхности образцов при постоянстве содержания оксида алюминия и фазового состояния, что связано с возможной блокировкой каталитических центров адсорбентов за счет накопления компонентов органического происхождения в процессе очистки природного газа. Установление факторов, влияющих на конверсию метанола в диметиловый эфир на модифицированных силикагелевых адсорбентах, позволит управлять экологическими рисками, а также снизить риски для человека в процессе транспортирования и утилизации водо-метанольного отхода очистки природного газа.

Ключевые слова: природный газ, силикагелевый адсорбент, водо-метанольный отход, конверсия метанола, диметиловый эфир, старение адсорбентов.

Благодарности: работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Для цитирования: Темердашев З.А., Костина А.С., Васильев А.М., Васильева Л.В. Каталитическая активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола из водно-метанольного отхода природного газа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1024-1033. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11863>



Original article

Catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion from water-methanol waste of natural gas

Zaual A. Temerdashev[✉], Anna S. Kostina, Alexander M. Vasil'ev, Lada V. Vasil'eva
Kuban State University, Krasnodar, Russia, temza@kubsu.ru[✉]

Abstract. The work is devoted to the analysis of factors affecting the catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion to dimethyl ether. The objects of the study were the initial and modified silica gel adsorbents ASM, ASM VS, BASF KC-Trockenperlen H and BASF KC-Trockenperlen WS used in the purification of methanol from water–methanol waste of natural gas. The purpose of this paper is to study the effect of the specific surface area, elemental and phase composition, and operating time of adsorbents on the catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion to dimethyl ether. The composition and structural characteristics of the samples were determined by X–ray fluorescence, X-ray diffraction analysis and low-temperature nitrogen adsorption. Based on the results of IR–spectrometric and thermal studies, changes in the structure of the surfaces of adsorbents during their operation by various components of organic origin were evaluated. The catalytic activity of silica gel adsorbents in methanol conversion was studied in a fixed bed reactor at atmospheric pressure in the range of 120–290°C and an optimized rate of methanol-saturated nitrogen flow of 1200 ml/min. The methanol conversion process was controlled by gas–liquid chromatography. An increase of the catalytic activity of adsorbents in methanol conversion to dimethyl ether was found in the range of ASM VS < BASF KC-Trockenperlen WS < BASF KC-Trockenperlen H < ASM. The maximum catalytic activity at 290°C was shown by the adsorbent ASM with 4.2% aluminum oxide and an amorphous structure, which significantly reduces methanol emissions into the atmosphere. For crystalline adsorbents ASM VS with an alumina content of 13.2%, the catalytic activity was minimal. It is shown that the decrease in the catalytic activity of adsorbents in gas treatment unit during operation is associated with a decrease in the value of the specific surface area of samples with a constant content of aluminum oxide and phase state, which is associated with the possible blocking of the catalytic centers of adsorbents due to the accumulation of components of organic origin in the process of natural gas purification. The establishment of factors affecting the methanol conversion to dimethyl ether on modified silica gel adsorbents will allow managing environmental risks, as well as reducing risks to humans during transportation and disposal of water-methanol waste from natural gas purification.

Keywords: natural gas, silica gel adsorbent, water–methanol waste, methanol conversion, dimethyl ether, adsorbent aging.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the project of the State Task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. FZEN-2023-0006 using scientific equipment of the Central Research Center “Ecological and Analytical Center” of the Kuban State University..

For citation: Temerdashev Z.A., Kostina A.S., Vasil'ev A.M., Vasil'eva L.V. Catalytic activity of modified silica gel adsorbents under conditions of methanol conversion from water-methanol waste of natural gas. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(6): 1024-1033. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11863>

Введение

При транспортировке природного газа для удаления паров воды и тяжелых углеводородов активно используют адсорбционный метод на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах [1, 2]. Для этих целей применяют адсорбенты – силикаге-

левый микропористый АСМ, силикагелевый BASF KC-Trockenperlen H и адсорбенты защитного слоя – силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС. При регенерации насыщенного алюмосиликатного слоя адсорбированные компоненты переходят в газовую фазу с последующей конденсацией и образованием жидкого

отхода – водо-метанольной смеси [2]. На стадии высокотемпературной регенерации модифицированных адсорбентов оксидом алюминия на уровне 3-13% возможна утилизация метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) [3-5], повышающая экологичность протекающих процессов [6]. Диоксид кремния не проявляет выраженных каталитических свойств, поскольку силанольные группы Si–ОН в этих условиях практически не обладают основными и кислотными свойствами в отличие от групп Al–ОН, способных передавать протон и выступать в роли Бренстедовских кислот [6, 7].

Термокаталитические превращения метанола в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем, как правило, проводят в безводной среде [4, 5], при этом гетерогенные катализаторы теряют активность в процессе эксплуатации из-за их высокой кислотности, приводящей к образованию большого количества кокса при термических превращениях алканов и олефинов выше 300°C [8]. Конверсия метанола в ДМЭ на цеолитах ZSM-5 максимальна при 160°C и снижается с увеличением соотношения Si/Al с 12 до 40 [9]. Щелочная обработка и кислотное выщелачивание способствуют образованию дополнительных мезопор и увеличивают жизненный цикл цеолитов ZSM-5 с соотношением Si/Al с 25 до 50 [10], но при этом требуется контроль фазового состава образцов, дабы исключить образование внекаркасных аморфных частиц алюминия, которые могут вызвать отрицательный каталитический эффект [11]. Присутствие 20 % масс. воды в насыщенном метанолом газовом потоке азота снижает каталитическую активность γ -Al₂O₃ в конверсии метанола примерно в 12.5 раз по сравнению с сухим метанолом [12]. Такой отрицательный эффект авторы [13] объясняют конкуренцией молекул воды и метанола за активные кислотные участки на поверхности катализатора.

Деактивация алюмосиликатных адсорбентов на УПГТ сопровождается накоплением компонентов органического происхождения (например, турбинного масла ТП-22С) и серы, снижающих удельную поверхность адсорбентов и блокирующие каталитические центры [14]. Можно полагать, что установление условий, влияющих на конверсию метанола в ДМЭ на промышленных адсорбентах, позволит управлять экологическими рисками, а также снизить риски для человека в процессе транспортирования и утилизации водо-метанольного отхода очистки природного газа.

Цель настоящей работы – изучить влияние различных факторов (удельной поверхности, элементного и фазового состава, времени работы адсорбентов на УПГТ) на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов в условиях конверсии метанола в ДМЭ в водо-метанольном отходе очистки природного газа.

Экспериментальная часть

Объекты исследования, материалы и реактивы. Исследовали исходные и использованные при очистке природного газа образцы модифицированных силикагелевых адсорбентов: адсорбент силикагелевый микропористый АСМ, СТО 61182334-004-2011 (ООО «Салаватский катализаторный завод», Россия); адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, СТО 61182334-012-2012 (ООО «Салаватский катализаторный завод», Россия); адсорбент силикагелевый BASF KC–Trockenperlen H (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия); адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия). Исследование кинетики термокаталитических процессов осуществляли с использованием метанола, х.ч., ГОСТ 6995–77 (АО «ВЕКТОН», Россия).



Методы анализа адсорбентов. Концентрацию оксида алюминия в образцах адсорбентов определяли рентгенофлуоресцентным анализом (РФА). Измельченный (до 45 мкм) образец смешивали с борной кислотой (АО «ЛенРеактив», Россия) в соотношении 1:1, прессовали таблетки и анализировали на энерго-дисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Фазовый состав адсорбентов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с медной рентгеновской трубкой и никелевым фильтром в 2θ 3-45° с шагом съемки 0.02° и скоростью съемки 1°/мин.

Удельную поверхность и удельный объем пор адсорбентов измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М» (ЗАО «КАТАКОН», Россия).

ИК-спектрометрическое исследование образцов проводили на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 4000-400 см⁻¹.

Синхронный термический анализ адсорбентов проводили на приборе STA-409 PC LUX (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона или воздуха в диапазоне 30-1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин в режимах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

Кинетика термокатализитических превращений метанола. Катализитическую активность адсорбентов в конверсии метанола изучали на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении в интервале 120-290°C и оптимальной скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 см³/мин, более подробно условия эксперимента изложены в [6]. Подачу метанола в реактор осуществляли при комнатной температуре генератором азота LCMS 30-1 (Dominic Hunter, Великобритания), обеспечивающим стабильность содержания метанола в смеси во времени.

Конверсию метанола контролировали на газовом хроматографе «Кристалл-2000 М» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм с привитой фазой FFAP. Условия хроматографического разделения: температура колонки – 70°C, температура детектора – 230°C, температура испарителя – 200°C, скорость газоносителя (азота) – 20 см/с, расход водорода – 25 см³/мин, расход воздуха – 250 см³/мин.

Обсуждение результатов

Анализ литературных [8, 9, 15] и экспериментальных данных позволяет полагать, что влияющими на катализитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов факторами в условиях конверсии метанола в ДМЭ в водометанольном отходе очистки природного газа могут быть динамические изменения удельной поверхности, элементного и фазового состава адсорбентов, а также физико-химические процессы взаимодействия адсорбентов с компонентами исследуемого объекта.

Учитывая данные [15] по влиянию структуры адсорбентов на конверсию метанола в ДМЭ, методом порошковой дифрактометрии установили фазовый состав адсорбентов (табл. 1). Идентификацию дифрактограмм проводили с использованием данных международного центра дифракционных данных ICDD, адсорбент АСМ ВС соответствовал кристаллическому бемиту, а образцы АСМ, BASF KC-Trockenperlen Н и BASF KC-Trockenperlen WS оказались рентгеноаморфными. Отдельно отметим, что фазовое состояние исходных и отработавших на УПГТ адсорбентов не менялось. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходного и отработавших различное время образцов на УПГТ, подтверждающие стабильность их фазовое состояние в процессе эксплуатации на примере адсорбента АСМ.

Таблица 1. Каталитическая активность адсорбентов в зависимости от структурных характеристик, содержания оксида алюминия и фазового состояния

Table 1. Catalytic activity of adsorbents depending on structural characteristics, aluminum oxide content and phase state

АСМ						
Время работы адсорбента, мес.	Конверсия метанола*, % масс.	Выход ДМЭ*, % масс.	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	C _{Al₂O₃} , %	Фазовое состояние
исходный	89	48	697	0.33	4.2 ± 0.4	Аморфные
4	38	14	617	0.29	4.2 ± 0.3	
6	29	7	601	0.29	4.3 ± 0.4	
9	26	5	590	0.28	4.2 ± 0.4	
21	22	1.8	577	0.28	4.3 ± 0.3	
33	16	0.4	505	0.28	4.2 ± 0.4	
BASF KC-Trockenperlen H						
исходный	64	24	684	0.34	3.1 ± 0.6	Аморфные
33	16	0.5	500	0.31	3.1 ± 0.4	
48	12	0.4	477	0.31	3.2 ± 0.3	
61	11	0.4	465	0.31	3.1 ± 0.5	
BASF KC-Trockenperlen WS						
исходный	43	18	594	0.28	3.5 ± 0.9	Аморфные
21	13	0.4	427	0.26	3.4 ± 0.5	
52	7	0	394	0.26	3.4 ± 0.4	
61	6	0	391	0.27	3.5 ± 0.6	
АСМ ВС						
исходный	63	12	752	0.34	13.2 ± 0.4	Кристаллическое
24	1.2	0	451	0.32	13.0 ± 0.6	
36	1.1	0	402	0.32	13.2 ± 0.6	

*температура 290°C, скорость потока азота 1200 см³/мин

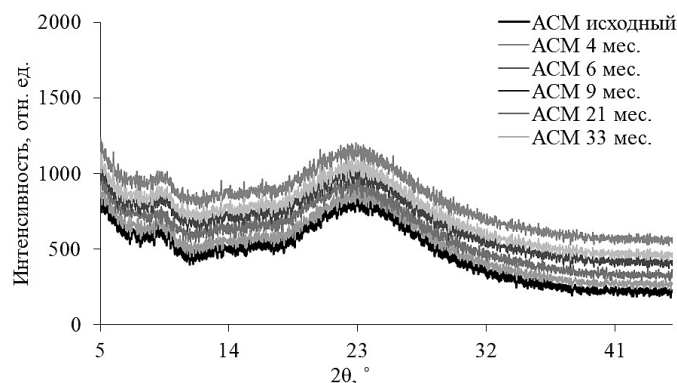


Рис. 1. Дифрактограммы исходных и отработавших адсорбентов АСМ
 Fig. 1. Diffractograms of the initial and spent adsorbents of ASM

Исследуемые адсорбенты характеризуются развитой удельной поверхностью 594-752 м²/г и близкими значениями удельного объема пор 0.28-0.34 см³/г (табл. 1).

При эксплуатации адсорбентов на УПГТ снижаются величины их удельной поверхности: АСМ – с 697 (исходный) до 505 (отработавший 33 месяца) м²/г; BASF

KC –Trockenperlen H – с 684 (исходный) до 465 (отработавший 61 месяц) м²/г; BASF KC–Trockenperlen WS – с 594 (исходный) до 391 (отработавший 61 месяца) м²/г; АСМ ВС – с 752 (исходный) до 402 (отработавший 36 месяцев) м²/г. При этом отметим, что значения удельного объема пор адсорбентов не менялись.

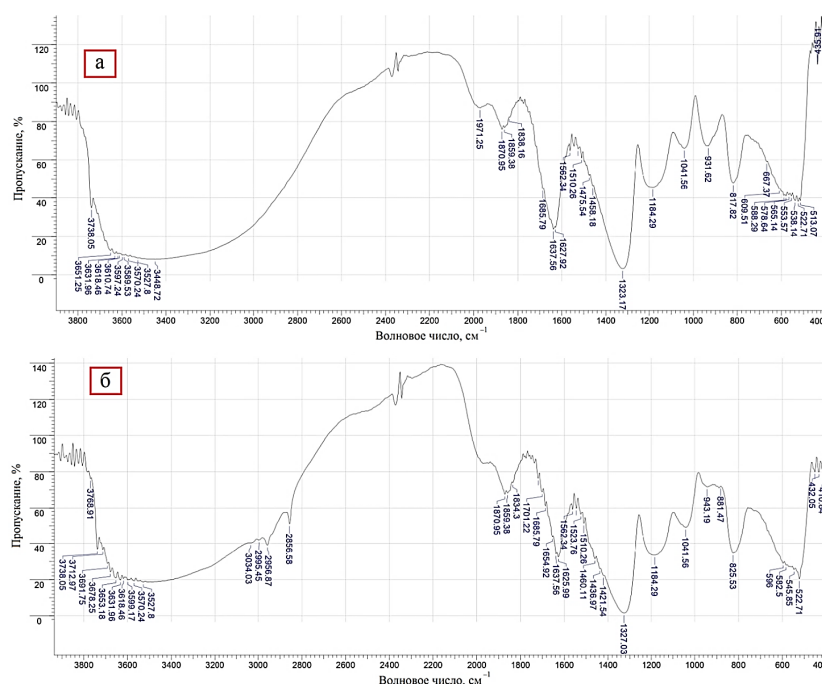


Рис. 2. ИК-спектры исходного (а) и отработавшего 33 месяца (б) адсорбента АСМ
 Fig. 2. IR spectra of the initial (a) and spent 33 months (b) adsorbent ASM

Можно сделать вывод, что конверсия метанола в ДМЭ протекает на поверхности адсорбентов, а снижение каталитической активности в процессе работы на УПГТ связано с заполнением поверхности образцов иными компонентами.

Наряду с конверсией метанола в ДМЭ протекают и другие реакции, приводящие к закоксовыванию адсорбента и снижению селективности образования ДМЭ (табл. 1). Возможность заполнения поверхностей адсорбентов в процессе их эксплуатации другими компонентами, природу их происхождения изучали по результатам ИК-спектрометрических и термических исследований на примере адсорбента АСМ.

ИК-спектр исходного адсорбента АСМ (рис. 2а) имеет поглощения, характерные для валентных асимметричных (1184 , 1042 и 932 cm^{-1}) и симметричных колебаний Si–O (818 cm^{-1}) тетраэдров SiO_4 , а также валентных колебаний Si–OH (931 cm^{-1}) [16]. На ИК-спектре отработавшего 33 месяца адсорбента АСМ регистрируются валентные колебания СН-групп, характерные для ароматических соединений (3034 cm^{-1}) и алканов (2995 ,

2957 и 2857 cm^{-1}), а также деформационных колебаний C–H в ароматических соединениях (881 cm^{-1}) [17], подтверждающие факт загрязнения углеводородами (рис. 2б). Отметим также, что наблюдали ослабление поглощения валентного колебания Si–OH–группы (931 cm^{-1}) в процессе работы адсорбента, что можно рассматривать как признак снижения его каталитической активности в конверсии метанола.

На ИК-спектрах исходных и отработавших адсорбентов АСМ ВС, BASF КС-Trockenperlen Н и BASF КС-Trockenperlen WS были зарегистрированы аналогичные изменения.

Термический анализ также позволил оценить характер процессов на поверхности исходного и отработавшего образца адсорбента. На рис. 3 приведены термограммы исходного, отработавших 9 и 33 месяцев адсорбента АСМ в атмосфере аргона (а) и воздуха (б) в диапазоне 30 – 1000°C .

Адсорбенты теряли адсорбированную воду до 200°C от 7.0 до 8.5 % по массе в атмосфере аргона (рис. 3а). Дальнейшее

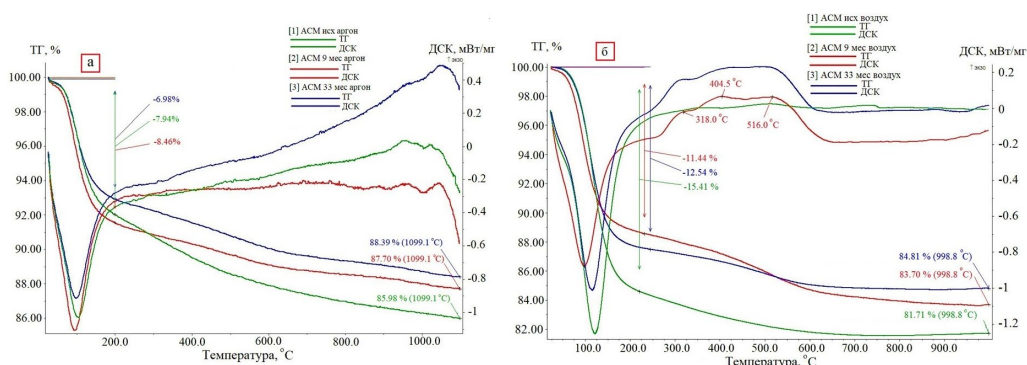


Рис. 3. Термограммы исходного и отработавших 9 и 33 месяцев адсорбентов АСМ в атмосфере аргона (а) и воздуха (б)

Fig. 3. Thermograms of the initial and spent 9 and 33 months of ASM adsorbents in the atmosphere of argon (a) and air (b)

уменьшение массы на ТГ-кривой исходного адсорбента АСМ (около 6%) можно объяснить удалением кристаллизационной воды. Анализ ТГ-кривых отработавших образцов адсорбента АСМ показывают, что с увеличением времени их работы остаточная масса возрастает с 86.0 до 88.4% в ряду АСМ (исходный) < АСМ (отработавший 9 месяцев) < АСМ (отработавший 33 месяца) за счет возможного накопления побочных компонентов, природу происхождения которых следовало установить. Адсорбенты теряли адсорбированную воду до 200°C, а также других компонентов органического происхождения при 220-660°C с суммарной потерей от 11.4 до 15.4% по массе в атмосфере воздуха (рис. 3б). Характер ДСК-кривых при 220-660°C показывает, что убыль массы на ТГ-кривых отработавших адсорбентов протекает с экзотермическим эффектом – выгоранием компонентов органического происхождения. Одним из загрязнителей органического происхождения, применяемых при очистке природного газа, адсорбентов является аэрозоль турбинного масла ТП-22С [14]. Входящие в состав турбинного масла антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки осаждаются на адсорбенте и практически не удаляются, даже при его высокотемпературной регенерации. Отметим также, что термодеструкция

струкция компонентов в атмосфере воздуха не в полной мере удаляет накопившиеся органические соединения. Твердые остатки отработавших образцов при 1000°C по сравнению с исходным на 3% «тяжелее». Можно полагать, что, наряду с термодеструкцией и удалением (выгоранием) органических компонентов, протекает также карбонизация адсорбентов. На ДСК-кривой исходного адсорбента экзотермический эффект при 220-660°C отсутствует, но определенная убыль массы указывает на возможную структурную перестройку материала с участием кислорода воздуха.

Термическое поведение других адсорбентов в диапазоне 30-1000°C близко к вышеописанным схемам.

Каталитическую активность адсорбентов оценивали по степени конверсии метанола в ДМЭ в диапазоне 120-290°C при атмосферном давлении и скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 см³/мин (концентрация метанола 197±3 мг/дм³) (табл. 1). С повышением температуры конверсии снижалась концентрация метанола с увеличением выхода ДМЭ при 290°C. На рис. 4 представлена зависимость выхода ДМЭ от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ.

Каталитическая активность адсорбентов АСМ, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS и АСМ ВС в

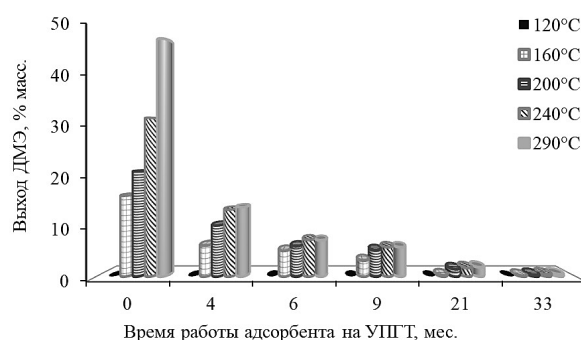


Рис. 4. Зависимость выхода диметилового эфира от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ (температурный диапазон 120-290°C, скорость потока азота 1200 см³/мин)

Fig. 4. Dependence of the dimethyl ether yield on the operating time of the AFM adsorbent on the UPGT (temperature range 120-290°C, nitrogen flow rate 1200 cm³/min)

конверсии метанола существенно отличается (табл. 1). Как видно, максимальную каталитическую активность из всех образцов проявлял адсорбент АСМ с 4.2% оксида алюминия и аморфной структурой, обеспечивающий конверсию метанола 89% масс. с выходом ДМЭ 48% масс. при 290°C. Для адсорбентов BASF KC-Trockenperlen Н ($C_{Al_2O_3}=3.1\%$) и BASF KC-Trockenperlen WS ($C_{Al_2O_3}=3.5\%$) конверсия метанола составила 64 и 43% масс., а выход ДМЭ – 24 и 18 % масс., соответственно (табл. 1). Использование кристаллического адсорбента АСМ ВС ($C_{Al_2O_3}=13.2\%$) в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем в безводной среде могло бы дать высокие значения выхода ДМЭ [4, 5], но в условиях конверсии метанола в УПГТ в водометанольной среде при 290°C каталитическая активность оказалась минимальной и составила 12% масс. Данный факт, по-видимому, можно объяснить тем, что исследованные кристаллические адсорбенты созданы разработчиками для адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа [1].

Каталитическая активность адсорбентов на промышленной установке в процессе работы снижалась (рис. 4) с одновременным уменьшением значения удельной поверхности образцов при постоянстве содержания оксида алюминия

и фазового состояния. Этот факт, по-видимому, обусловлен блокировкой каталитических центров адсорбентов за счет накопления компонентов органического происхождения в процессе очистки природного газа.

Заключение

Изучено влияние удельной поверхности, элементного и фазового состава, времени работы модифицированных силикагелевых адсорбентов на каталитическую активность в условиях конверсии метанола в диметилэфир в водо-метанольном отходе очистки природного газа. Каталитическая активность адсорбентов в процессе эксплуатации была максимальной при 290°C, и снижалась по мере уменьшения значения удельной поверхности образцов при постоянстве содержания оксида алюминия и фазового состояния, что связано с возможной блокировкой каталитических центров адсорбентов за счет накопления компонентов органического происхождения в процессе очистки природного газа.

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. Kondaurov S.Y., Artemova I.I., Nikisheva M.I., Kruchinin M.M., Shajhutdinov A.Z., Zolotovskij B.P., Pilotnye ispytaniya processa adsorbicijnoj osushki i otbenzinivaniya prirodnogo gaza na rossijskikh adsorbentah, *Gazovaya promyshlennost'*, 2011; 12: 26-29.
2. Temerdashev Z.A., Rudenko A.V., Kolychev I.A., Kostina A.S., Effect of aluminosilicate adsorbent regeneration conditions on the dehydration of methanol extracted from natural gas, *Ecology and industry of Russia*, 2020; 24(8): 17-21. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-8-17-21>
3. Khaleel A., Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xerogel alumina catalyst: Flow rate effect, *Fuel Process. Technol.*, 2010; 91(11): 1505-1509. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.028>
4. Catizzone E., Migliori M., Aloise A., Lamberti R., Giordano G., Hierarchical low Si/Al ratio ferrierite zeolite by sequential postsynthesis treatment: catalytic assessment in dehydration reaction of methanol, *J. Chem.*, 2019; 2019: 1-9. <https://doi.org/10.1155/2019/3084356>
5. Rashidi H., Hamoule T., Reza Khosravi Nikou M., Shariati A., DME synthesis over MSU-S catalyst through methanol dehydration reaction, *IJOGST*, 2013; 2(4): 67-73. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2013.4797>
6. Temerdashev Z.A., Kostina A.S., Rudenko A.V., Kolychev I.A., Vasil'ev A.M., Catalytic activity of alumina-modified silica gels in methanol conversion to dimethyl ether, *Russian J. of Appl. Chem.*, 2021; 94(5): 576-585. <https://doi.org/10.1134/S1070427221050049>
7. Macina D., Piwowarska Z., Tarach K., Góra-Marek K., Ryczkowski J., Chmielarz L., Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol, *Mater. Res. Bull.*, 2016; 74: 425-435. <https://doi.org/10.1016/j.materres-bull.2015.11.018>
8. Gao S., Xu S., Wei Y., Qiao Q., Xu Z., Wu X., Zhang M., He Y., Xu S., Liu Z., Insight into the deactivation mode of methanol-to-olefins conversion over SAPO-34: coke, diffusion, and acidic site accessibility, *J. Catal.*, 2018; 367: 306-314. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.010>
9. Wei Y., de Jongh P.E., Bonati M.L., Law D.J., Sunley G.J., de Jong K.P., Enhanced catalytic performance of zeolite ZSM-5 for conversion of methanol to dimethyl ether by combining alkaline treatment and partial activation, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2015; 504: 211-219. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.027>
10. Groen J.C., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites, *J. Mater. Chem.*, 2006; 16(22): 2121-2131. <https://doi.org/10.1039/B517510K>
11. Fan Y., Bao X., Lin X., Shi G., Liu H., Acidity adjustment of HZSM-5 zeolites by dealumination and realumination with steaming and citric acid treatments, *J. Phys. Chem. B.*, 2006; 110(31): 15411-15416. <https://doi.org/10.1021/jp0607566>
12. Raouf F., Taghizadeh M., Eliassi A., Yaripour F., Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina, *Fuel*, 2008; 87(13-14): 2967-2971. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.025>
13. Xu M., Lunsford J.H., Goodman W.D., Bhattacharyya A., Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, 1997; 149(2): 289-301. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00275-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00275-X)
14. Temerdashev Z.A., Kostina A.S., Ryadno E.G., Vasil'ev A.M., Vasil'eva L.V., Kolychev I.A., Life cycle of silica gel adsorbents used in natural-gas purification, *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2022; 58(4): 696-701. <https://doi.org/10.1134/S2070205122040232>
15. Bateni H., Able C., Development of heterogeneous catalysts for dehydration of



methanol to dimethyl ether: a review, *Catal. Ind.*, 2019; 11(1): 7-33.
<https://doi.org/10.1134/S2070050419010045>

16. Chukin G.D. Himiya poverhnosti i stroenie dispersnogo kremnezyoma. M., Paladin, Printa Publ., 2008, 172 p. (In Russ.)

17. Bellami L. Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul. M., Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1963, 590 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

З.А. Темердашев – заведующий кафедрой аналитической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

А.С. Костина – аспирант кафедры аналитической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

А.М. Васильев – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Л.В. Васильева – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Z.A. Temerdashev – grand Ph.D. (chemistry), professor and the Head Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: temza@kubsu.ru

A.S. Kostina – postgraduate of the Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Russia, Krasnodar, e-mail: annakostina0@gmail.com

A.M. Vasil'ev – Ph.D. (chemistry), associate professor of the Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: 9882467015@mail.ru

L.V. Vasil'eva – Ph.D. (chemistry), associate professor of the Department of Analytical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: kavkaz98@list.ru

Статья поступила в редакцию 22.11.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 22.11.2023; approved after reviewing 04.12.2023; accepted for publication 06.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 546.05: 544.72

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11864

Исследование адсорбции ионов меди, никеля и цинка на цеолитсодержащем сорбенте, синтезированном из отходов ТЭС

Елена Леонидовна Усова[✉], Антонина Александровна Решетова, Ирина Николаевна Полещук, Людмила Анатольевна Пимнева

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, usovael@tyuiu.ru[✉]

Аннотация. В работе исследовалась возможность применения золошлаковых отходов теплоэлектростанций в качестве альтернативного сырьевого источника для получения недорогого цеолитсодержащего сорбента, который был синтезирован методом гидротермального синтеза путем добавления 20% гидроксида натрия при температуре 120 С в течение 24ч. Методом РФА было установлено, что синтезированный материал в основном состоит из каркасного алюмосиликатного минерала гидросодалита. На полученном материале изучалась сорбция катионов меди, цинка и никеля из водных сред с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Были определены константы этих уравнений, рассчитаны величины изобарно-изотермического потенциала и свободной энергии адсорбции ионов. Установлено, что сорбция ионов металлов имеет физическую природу. Найдено, что уравнение Дубинина – Радушкевича лучше описывает процесс адсорбции цинка и никеля, а уравнение Ленгмюра – сорбцию ионов меди. Определено уменьшение степени сродства сорбированных ионов к поверхности синтезированного цеолитсодержащего сорбента следующим образом: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Таким образом, на основании полученных значений сорбции ионов меди, цинка и никеля установлена принципиальная возможность применения золошлаковых отходов в качестве сырьевого источника для получения недорогих и эффективных цеолитсодержащих сорбентов для извлечения вышеуказанных ионов металлов из водных сред.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, цеолит, гидросодалит, сорбция, ионы меди (II), ионы цинка (II), ионы никеля (II).

Для цитирования: Усова Е.Л., Решетова А.А., Полещук И.Н., Пимнева Л.А. Исследование адсорбции ионов меди, никеля и цинка на цеолитсодержащем сорбенте, синтезированном из отходов ТЭС // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1034-1041. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11864>

Original article

Study of the adsorption of copper, nickel and zinc ions on a zeolite-containing sorbent synthesized from thermal power plant waste

Elena L. Usova[✉], Antonina A. Reshetova, Irina N. Poleshchuk, Lyudmila A. Pimneva
Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, usovael@tyuiu.ru[✉]

Abstract. The study investigated the possibility of using ash and slag waste from thermal power plants as an alternative raw material source to obtain an inexpensive zeolite-containing sorbent, which was synthesized by hydrothermal synthesis by adding 20% sodium hydroxide at a temperature of 120°C for 24 hours. Using X-ray diffraction, it was established that the synthesized material mainly consists of the framework aluminosilicate mineral hydrosodalite. Using the obtained material, the sorption of copper, zinc, and nickel cations from aqueous media was studied using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models. The constants of these equations were determined, the values of the isobaric-isothermal potential and the free energy of ion



adsorption were calculated. It has been established that the sorption of metal ions is of a physical nature. It was found that the Dubinin–Radushkevich equation better describes the process of adsorption of zinc and nickel, and the Langmuir equation better describes the sorption of copper ions. The decrease in the degree of affinity of sorbed ions to the surface of the synthesized zeolite-containing sorbent was determined as follows: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Thus, based on the obtained values of sorption of copper, zinc, and nickel ions, the fundamental possibility of using ash and slag waste as a raw material source for obtaining inexpensive and effective zeolite-containing sorbents for extracting the above metal ions from aqueous media was established.

Keywords: ash and slag waste, zeolite, hydrosodalite, sorption, copper (II) ions, zinc (II) ions, nickel (II) ions.

For citation: Usova E.L., Reshetova A.A., Poleshchuk I.N., Pimneva L.A. Study of the adsorption of copper, nickel and zinc ions on a zeolite-containing sorbent synthesized from thermal power plant waste. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(6): 1034-1041. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11864>

Введение

В настоящее время в России скопилось более 1 млрд. тонн золошлаковых отходов, что приводит к ухудшению состояния окружающей среды. Существует много направлений утилизации отходов ТЭС, одно из перспективных направлений является получение материалов, обладающих сорбционными свойствами. Утилизация золошлаковых отходов в технологии получения сорбентов позволит не только решить экологические проблемы, связанные с содержанием золоотвалов, но и снизить себестоимость продукции.

В работах [1-3] показана возможность применения золы уноса как сырьевого источника для получения цеолитов методом гидротермального синтеза, а также установлена возможность извлечения катионов NH_4^+ , Ba^{2+} и Sr^{2+} [1], катионов Pb^{2+} [2], катионов Cd^{2+} [3] из водных сред. Цеолиты широко применяются в различных областях для защиты окружающей среды, в частности, в качестве сорбентов для очистки водных объектов.

Целью данной работы является исследование закономерностей сорбции на синтезированном из золошлаковых отходов цеолитсодержащем сорбенте по отношению к ионам меди, цинка и никеля и обоснование механизма сорбции данных ионов. Таким образом, будет установлена принципиальная возможность применения золошлаковых отходов в качестве

сырьевого источника для получения недорогих сорбентов для извлечения вышеуказанных ионов металлов из водных сред.

Теоретическая часть

Для оценки селективности сорбента были построены изотермы сорбции с применением метода переменных концентраций. Количественно сорбцию можно описать с применением различных моделей [4]. В таблице 1 приведены модели, используемые в данной работе.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности катионита образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные места обладают равной энергией и энтальпией сорбции [4]. Сорбция на гетерогенной поверхности описывается моделью Фрейндлиха. Согласно этой модели, сначала происходит заполнение активных сорбционных положений, обладающих меньшей энергией, в результате чего энергия сорбции непрерывно изменяется.

Более широкую картину о природе сорбции ионов позволяет получить модель Дубинина-Радушкевича, которая учитывает гетерогенность поверхности и переменность потенциала адсорбции [5,6].

Экспериментальная часть

В работе использовались золошлаковые отходы Томской ГРЭС в качестве алюмосиликатного сырья для синтеза

Таблица 1. Модели изотерм сорбции
 Table 1. Sorption isotherm models

Модель	Уравнение	Номер уравнения
Ленгмюра	$C_R = \frac{C_{\max} \cdot C_S \cdot K_L}{1 + K_L \cdot C_S}$	(1)
	$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_{\max}} + \frac{1}{K_L \cdot S \cdot C_S}$	(2)
Фрейндлиха	$C_R = K_F \cdot C_S^{1/n}$	(3)
	$\ln C_R = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_S$	(4)
Дубинина-Радуш-кевича	$C_R = C_{\max} \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2)$	(5)
	$\ln C_R = \ln C_{\max} - k \cdot \varepsilon^2$	(6)

C_R – равновесная концентрация сорбированного иона металла на единицу массы сорбента; C_{\max} – максимальная емкость сорбента, ммоль/г, C_S – концентрация ионов в растворе, моль/дм³, n , k – константы, определяемые опытным путем; ε – потенциал Поляни (кДж/моль), рассчитанный по уравнению $\varepsilon = RT \ln(1 + |C|)$, R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Таблица 2. Химический состав золошлаковых отходов
 Table 2. Chemical composition of ash and slag waste

Содержание, масс.%							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO ₂	K ₂ O
50.5	39.3	4.2	0.9	3.1	0.7	0.5	0.8

цеолитоподобных фаз. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был установлен химический состав золошлаковых отходов, представленный в таблице 2.

Исходя из химического состава, исследуемое золошлаковое сырье относится к кислым, инертным золошлаковым материалам. Содержание оксидов кремния и алюминия в исследуемом техногенном сырье совпадает с содержанием данных оксидов в каолинах, что позволяет его опробовать как альтернативный источник сырья для синтеза цеолитов. В работе [7] исследовались способы активации каолина по извлечению катионов меди из водных объектов.

Предварительно была определена сорбирующая способность исходного золошлакового отхода по извлечению катиона меди (II) из водного раствора, которая составила порядка 0.05 ммоль/г. Низкое значение сорбции катионов меди на золошлаке не позволяет применить его в качестве сорбента, поэтому для увеличения сорбирующей способности необходимо его активирование.

Для получения сорбента золошлаковые отходы предварительно были подвержены магнитной сепарации. Навески немагнитной части золошлака смешивали с 20% раствором гидроксида натрия. Смесь помещали в автоклав и выдерживали при 120°C в течение 24 часов. Затем продукты гидротермального синтеза промывали до нейтральной реакции среды дистиллированной водой и высушивали при температуре 105°C в течение 3 ч. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра «рН-340» по методике [8].

Исследования минералогических составов образцов проводились рентгенофазовым методом анализа на дифрактометре ДРОН-6 при 40 кВ и 40 мА, излучением CuK α с фильтром Ni (k 1.5406 Å). На полученной дифрактограмме исследуемых отходов ГРЭС (рис.1 а) видно, что его минералогический состав представлен минералами кварца, муллита. После термической обработки золошлаковых отходов в щелочной среде наблюдается появление новой кристаллической фазы

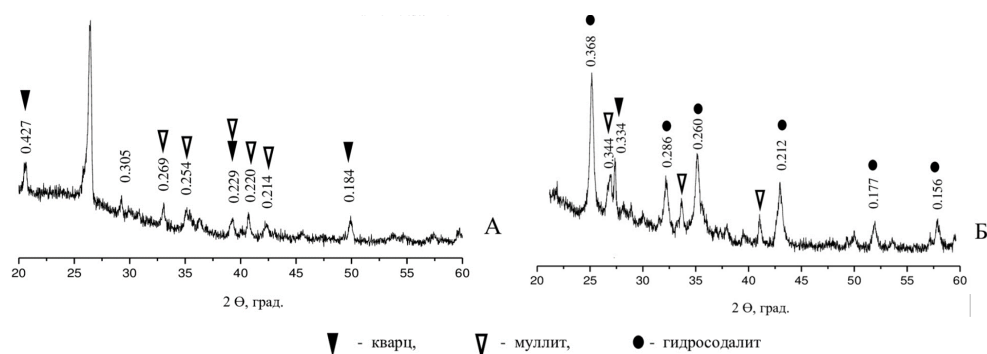


Рис. 1. Дифрактограммы исходного золошлакового материала (а) и продукта гидротермального синтеза, полученного при температуре 120°C в течение 24 часов (б)
 Fig. 1. Diffraction patterns of the initial ash and slag material (a) and the hydrothermal synthesis product obtained at a temperature of 120°C for 24 hours (b)

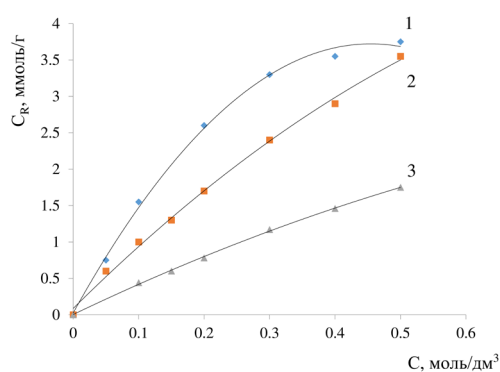


Рис. 2. Изотерма сорбции на синтезированном золошлаковом сорбенте:
 1 – ионы меди (II); 2 – ионы цинка (II); 3 – ионы никеля (II)
 Fig. 2. Sorption isotherm on synthesized ash and slag sorbent

типа гидросодалита (рис.1 б). Гидросодалит является алюмосиликатным минералом, входящим в состав группы содалита, обладающего цеолитоподобной каркасной структурой.

На цеолите, полученном в результате гидротермального синтеза при выше указанных условиях, исследовалась его сорбционная способность к ионам меди, цинка и никеля.

Содержание ионов металлов определяли комплексонометрическим титрованием. Концентрация исходных растворов меди, цинка и никеля варьировалась от 0.05 до 0.5 моль/дм³. Навески CuSO₄ · 5H₂O, NiCl₂ · 6H₂O и ZnSO₄ · 7H₂O (квалификация «х.ч.») растворяли в бидистилляте. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных.

Изучение адсорбционных свойств проводили в статических условиях. Исследуемый цеолитсодержащий сорбент

массой 1 г помещали в полиэтиленовые стаканы с добавлением 20 см³ исследуемого раствора и выдерживали при комнатной температуре 72 часа. Затем сорбент отфильтровывали и в фильтрате определяли содержание катионов металлов. Величину сорбции (C_R, ммоль/г) определяли по формуле:

$$C_R = (C - C_S) \cdot V/m,$$

где C – содержание ионов металла в модельном растворе, моль/дм³; C_S – содержание ионов металла в состоянии равновесия, моль/дм³; V – объем раствора, см³; m – масса цеолитсодержащего сорбента, г.

Обсуждение результатов

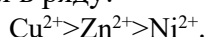
На рисунке 2 представлены изотермы сорбции исследуемых ионов металлов на активированном сорбенте. Пропорциональный характер зависимости сорбции от концентрации на начальном этапе

Таблица 3. Константы изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича
 Table 3. Constants of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich isotherms

Модель Ленгмюра				
Ион	K_L	C_{max}	R_L	R^2
Cu^{2+}	1.833	9.091	0.845	0.992
Zn^{2+}	2.130	5.555	0.824	0.989
Ni^{2+}	0.964	6.250	0.912	0.996
Модель Фрейндлиха				
Ион	K_F	ΔG , кДж/моль	n	R^2
Cu^{2+}	7.029	-21.945	1.428	0.961
Zn^{2+}	5.529	-21.351	1.290	0.998
Ni^{2+}	4.096	-20.607	1.143	0.998
Модель Дубинина-Радушкевича				
Ион	k	C_{max}	E	R^2
Cu^{2+}	-0.033	4.904	3.892	0.999
Zn^{2+}	-0.037	3.743	3.676	0.947
Ni^{2+}	-0.043	2.489	3.410	0.996

(участок Генри) свидетельствует о количественной сорбции. Кривая изотермы сорбции для ионов меди идет выше, чем для ионов цинка и никеля, что говорит об уменьшении сродства синтезированного сорбента к ионам металлов в ряду: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$.

В таблице 3 показаны найденные значения параметров из моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича. Найденные по модели Фрейндлиха величины K_F и n показывают, что сродство сорбированного иона к поверхности цеолитсодержащего сорбента и интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат изменяется в ряду:



Полученная закономерность хорошо согласуется с литературными данными по сорбции данных ионов на синтезированных и природных цеолитах [9-12].

Также об уверенном характере сорбции и хорошем закреплении ионов на поверхности можно судить по полученным отрицательным значениям энергии Гиббса.

Полученные высокие значения максимальной сорбции при низкой величине K_L в уравнении изотермы Ленгмюра характеризуют сорбент как хороший [13].

О благоприятном протекании адсорбции можно судить по коэффициенту разделения (или параметру равновесия), R_L , найденному по уравнению:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \quad (8)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³.

Адсорбция считается необратимой, когда $R_L = 0$, благоприятной, когда $0 < R_L < 1$ [5]. Полученные значения коэффициентов R_L говорят о благоприятном процессе адсорбции.

Для того, чтобы определить характер сорбционного процесса, было определено значение свободной энергии адсорбции E. Полученная величина свободной энергии $E < 8$ кДж/моль говорит о слабом взаимодействии активных центров поверхности активированного сорбента и ионов металла, а, следовательно, о физической природе сорбции [6].

Значительную разницу в полученных термодинамических параметрах изобарно-изотермического потенциала ΔG и энергии E взаимодействия адсорбирующихся ионов металлов с сорбентом по уравнениям изотерм Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича можно объяснить разным подходом к описанию этих моделей и взглядом на природу поверхности сорбирующего слоя.



Заключение

Изотермы сорбции ионов меди, цинка и никеля на синтезированном цеолитсодержащем сорбенте, полученного из золошлаковых отходов, были описаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича. Определены константы этих уравнений, на основе которых были рассчитаны величины изобарно-изотермического потенциала и свободной энергии адсорбции ионов на полученном сорбенте. Установлено, что сорбция ионов металлов имеет физическую природу. Найдено, что уравнение Дубинина-Радушкевича лучше описывает процесс адсорбции цинка и никеля, а уравнение Ленгмюра – сорбцию ионов меди. Определено уменьшение степени

средства сорбированных ионов к поверхности синтезированного сорбента следующим образом: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Полученные значения сорбции свидетельствуют об эффективном извлечении исследуемых ионов на цеолитсодержащем сорбенте и возможности применения золошлаковых отходов в качестве сырьевого источника для получения недорогих сорбентов.

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. Котова О.Б., Шабалин И.Л., Котова Е.Л. Фазовые трансформации в технологиях синтеза и сорбционные свойства цеолитов из угольной золы уноса // *Записки Горного института*. 2016. Т. 220. С.526-531.
2. Luo J., Zhang H., Yang J. Hydrothermal Synthesis of Sodalite on Alkali-Activated Coal Fly Ash for Removal of Lead Ions // *Procedia Environmental Sciences*. 2016. Vol. 31. P. 605-614.
3. Wang C., Feng K., Wang L. et al. Characterization of coal gangue and coal gangue-based sodalite and their adsorption properties for Cd^{2+} ion and methylene blue from aqueous solution // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023. Vol. 25. P. 1622-1634.
4. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4Пх2 // *Современные наукоемкие технологии*. 2008. № 4. С. 1-5.
5. Филатова Е.Г., Матиенко О.И. Исследование адсорбции ионов никеля (II) природными сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, №1. С. 116-128.
6. Шумилова М. А., Петров В.Г. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва // *Теоретическая и прикладная экология*. 2017. № 4. С. 32-38.
7. Пимнева Л. А., Андреев О.В. Модифицированные формы каолинита для извлечения ионов меди из природных и сточных вод // *Фундаментальные исследования*. 2018. № 5. С. 13-17.
8. ГОСТ 33776-2016 Межгосударственный стандарт. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение pH, кислотности и щелочности. Введ. 2017-03-01. М., 2019. 8с.
9. Белова Т.П., Ершова Л.С., Ратчина Т.И. Рентгенофазовое исследование изменения структуры природного цеолита в результате сорбции тяжелых металлов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 6. С. 673-681.
10. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Гавриленко Ю.С. Адсорбция меди, никеля и кобальта натуральным цеолитом из водных растворов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2014. № 12. С. 76-80.
11. Марченкова Т.Г., Кунилова И.В. Исследование сорбции меди, никеля, цинка и серебра на модифицированном



Сибайском цеолите // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2004. № 11. С. 298-301.

12. Asma S. Al-Wasidi, Ahmed M. Naglah, Fawaz A. Saad et al. Modification of sodium aluminum silicate hydrate by thioglycolic acid as a new composite capable of removing and preconcentrating Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions from food and water samples // *Arabian Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 15, no. 10. 104178.

13. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами. Дисс. докт. хим. наук. Иваново: ФГБОУ ВПО ИГХТУ, 2014, 365 с.

References

1. Kotova O.B., Shabalin I.L., Kotova E.L. Phase transformations in synthesis technologies and sorption properties of zeolites from coal fly ash. *Zapiski Gornogo instituta*. 2016; 220: 526-531. <https://doi.org/10.18454/pmi.2016.4.526> (In Russ.)

2. Luo J., Zhang H., Yang J. Hydrothermal Synthesis of Sodalite on Alkali-Activated Coal Fly Ash for Removal of Lead Ions. *Procedia Environmental Sciences*. 2016; 31: 605-614. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.105>

3. Wang C., Feng K., Wang L. et al. Characterization of coal gangue and coal gangue-based sodalite and their adsorption properties for Cd²⁺ ion and methylene blue from aqueous solution // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023; 25: 1622-1634. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01630-x>

4. Pimneva L.A., Nesterova E.L. Isotherms of sorption of barium, copper and yttrium ions on carboxyl cationite KB-4Px2. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2008; 4: 1-5. (In Russ.)

5. Filatova E.G., Matienko O.I. Investigation of the adsorption of nickel (II) ions by natural sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(1):116-

128. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10999> (In Russ.)

6. Shumilova M. A., Petrov V.G. Adsorption models for describing the equilibrium in the arsenite-ion-soil system. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2017; 4: 32-38. <https://www.doi.org/10.25750/1995-4301-2017-4-032-038> (In Russ.)

7. Pimneva L. A., Andreev O.V. Modified forms of kaolinite for extraction of copper ions from natural and wastewater. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2018; 5: 13-17. (In Russ.)

8. GOST 33776-2016 Methods of testing chemical products that pose a danger to the environment. Determination of pH, acidity and alkalinity. М., 2019; 8. (In Russ.)

9. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. X-ray phase study of changes in the structure of natural zeolite as a result of sorption tyazhelykh metallo. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19(6): 673-681. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2228> (In Russ.)

10. Belova T.P., Ratchina T.I., Gavrilenko Yu.S. Adsorption of copper, nickel and cobalt with natural zeolite from aqueous solutions. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten*. 2014; 12: 76-80. (In Russ.)

11. Marchenkova T.G., Kunilova I.V. Investigation of sorption of copper, nickel, zinc and silver on modified Sibai zeolite. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2004; 11: 298-301. (In Russ.)

12. Asma S. Al-Wasidi, Ahmed M. Naglah, Fawaz A. Saad et al. Modification of sodium aluminum silicate hydrate by thioglycolic acid as a new composite capable of removing and preconcentrating Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions from food and water samples. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022; 15(10): 104178. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104178>

13. Nikiforova T.E. Physico-chemical bases of chemisorption of d-metal ions by modified cellulose-containing materials. Diss. dokt. khim. nauk. Ivanovo: FGBOU VPO IGKhTU, 2014, 365 p. (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

Е.Л. Усова – к.х.н., доцент кафедры общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

E.L. Usova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: usovael@tyuiu.ru

А.А. Решетова – к.т.н., доцент кафедры общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

A.A. Reshetova – Ph.D. (technical), associate prof., department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: reshetovaaa@tyuiu.ru

И.Н. Полещук – к.х.н., доцент кафедры общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

I.N. Poleshchuk – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru

Л.А. Пимнева – д.х.н., заведующий кафедрой общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

L.A. Pimneva – prof., grand Ph.D (chemistry), head of the department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

Статья поступила в редакцию 03.08.2023; одобрена после рецензирования 04.10.2023; принята к публикации 18.10.2023.

The article was submitted 03.08.2023; approved after reviewing 04.10.2023; accepted for publication 18.10.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.52

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11865

Адсорбция ионов меди(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим тиосемикарбазидом

Александр Дмитриевич Чугунов¹✉,

Елена Геннадьевна Филатова¹, Сергей Николаевич Адамович²,

Елизавета Николаевна Оборина², Игорь Алексеевич Ушаков²

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия,
chugunovsasha1996@yandex.ru✉

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

Аннотация. Статья посвящена расчету кинетики и термодинамики адсорбции ионов меди(II) цеолитом, активированным соляной кислотой и модифицированным 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазидом. Для расчета кинетических параметров использовали уравнение Лагергрена, Хо и Маккея. Нахождение энергии активации производили с помощью уравнения Аррениуса. Для расчета термодинамических параметров использовали линеаризованное уравнение Вант-Гоффа и уравнение Гиббса-Гельмгольца. Сравнение коэффициентов детерминации модели псевдо-первого (от 0.815 до 0.892) и псевдо-второго (от 0.995 до 0.999) порядка позволило отдать предпочтение последней как ведущей модели адсорбции ионов Cu(II). Константы скорости псевдо-второго порядка в зависимости от температуры лежат в интервале 0.201-3.915 г·ммоль⁻¹·мин.⁻¹. Найденное значение энергии активации 42.3 кДж·моль⁻¹ лежит в интервале 40-120 кДж, что характерно для хемосорбции ионов Cu(II). Изотермы адсорбции хорошо описываются моделью Ленгмюра. Адсорбция протекает с образованием монослоя сорбата на внешней поверхности. Предельные значения адсорбции составляют от 0.0016 до 0.0039 моль·г⁻¹ в зависимости от температуры от 238 до 309 К. Процессы адсорбции ионов Cu(II) на поверхности модифицированного цеолита протекают самопроизвольно. Наблюдали уменьшение энергии Гиббса ΔG^0 (с -14.20 до -16.29 кДж·моль⁻¹) с повышением температуры. Положительное значение энтальпии ΔH^0 (3.6 кДж·моль⁻¹) указывает на то, что адсорбция ионов Cu(II) протекает эндотермически. Положительное значение энтропии ΔS^0 (58.15 Дж·моль⁻¹) свидетельствует о возрастании хаотичности на межфазной границе вследствие разрушения сольватных оболочек, окружающих ионы переходного металла в растворе. Таким образом, соотношения кинетических и термодинамических величин свидетельствуют о том, что значительный вклад в процесс адсорбции ионов Cu(II) модифицированным цеолитом вносят процессы, связанные с химическим взаимодействием молекул адсорбата и функциональных азот- и серо-содержащих групп тиосемикарбазидов.

Ключевые слова: адсорбция, природные цеолиты, тиосемикарбазид, кинетический анализ, термодинамический анализ, ионы меди(II).

Благодарности: основные результаты были получены на оборудовании Байкальского аналитического центра коллективного пользования, Сибирского отделения Российской академии наук.

Для цитирования: Чугунов А. Д., Филатова Е. Г., Адамович С. Н., Оборина Е. Н., Ушаков И. А. Адсорбция ионов меди(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим тиосемикарбазидом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1042-1050. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11865>



Original article

Adsorption of copper(II) ions by zeolite modified with organosilicon thiosemicarbazide

Alexander D. Chugunov^{1✉}, Elena G. Filatova¹, Sergey N. Adamovich²,
 Elizaveta N. Oborina², Igor A. Ushakov²

¹Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, chugunovsasha1996@yandex.ru[✉]

²A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

Abstract. The article is devoted to the calculation of the kinetics and thermodynamics of adsorption of copper(II) ions by zeolite activated with hydrochloric acid and modified 1-(3-triethoxysilylpropyl)thiosemicarbazide. For the calculation of the kinetic parameters, we used the Lagergren, Ho, and Mackay equation. The activation energy was found using the Arrhenius equation. For the calculation of thermodynamic parameters, the linearized Van't Hoff equation and the Gibbs-Helmholtz equation were used. A comparison of the determination coefficients of the pseudo-first (from 0.815 to 0.892) and pseudo-second (from 0.995 to 0.999) order models allowed choosing the latter as the leading model for the adsorption of Cu(II) ions. Pseudo-second order rate constants depending on temperature were in the range 0.201-3.915 g·mmol⁻¹·min⁻¹. The determined value of the activation energy 42.3 kJ mol⁻¹ was in the range of 40-120 kJ, which is typical for chemisorption of ions Cu(II). Adsorption isotherms were well described by the Langmuir model. Adsorption proceeded with the formation of sorbate monolayer on the outer surface. Adsorption limit values ranged from 0.0016 to 0.0039 mol g⁻¹ depending on temperature from 238 to 309 K. The processes of adsorption of Cu(II) ions on the surface of the modified zeolite occurred spontaneously. A decrease in the Gibbs energy ΔG^0 was observed (from -14.20 to -16.29 kJ mol⁻¹) with increasing temperature. Positive enthalpy value ΔH^0 (3.6 kJ mol⁻¹) indicated that the adsorption of Cu(II) ions occurred endothermically. Positive entropy value ΔS^0 (58.15 J mol⁻¹) indicated an increase in randomness at the interface due to the destruction of the solvation shells surrounding the transition metal ions in solution. Thus, the ratios of kinetic and thermodynamic quantities indicated that a significant contribution to the process of adsorption of Cu(II) ions by a modified zeolite was made by processes associated with the chemical interaction of adsorbate molecules and functional nitrogen and sulphur containing groups of thiosemicarbazide.

Keywords: adsorption, natural zeolites, thiosemicarbazide, kinetic analysis, thermodynamic analysis, copper(II) ions

Acknowledgments: the main results were obtained using the equipment of the Baikal Analytical Centre for Collective Use, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Chugunov A.D., Filatova E.G., Adamovich S.N., Oborina E.N., Ushakov I.A. Adsorption of copper(II) ions by zeolite modified with organosilicon thiosemicarbazide. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1042-1050. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11865>

Введение

Одними из основных поллютантов водных систем являются ионы Cu(II). Для тонкой очистки сточных вод от ионов Cu(II), так и от других ионов тяжелых металлов, применяют различные углеродистые [1-3] и минеральные сорбенты [4-6]. Среди минеральных сорбентов, проявляющих молекулярно-ситовые свойства, все большее применение находят природные цеолиты [7]. Однако они характеризуются относительно низкой сорбционной емкостью, что ограничивает их при-

менение. Модифицирование минеральных сорбентов позволяет улучшать их текстурные характеристики, а также существенно увеличить сорбционную емкость по отношению к извлекаемым ионам. Различают методы физической и химической модификации. Физическая модификация проводится посредством термической, или, например, ультразвуковой обработки цеолитов. Химическая модификация может осуществляться посредством кислотной обработки [8], а также аппретирования органическими



соединениями, способными к комплексообразованию с удаляемыми ионами тяжелых металлов [9, 10].

Ранее нами было установлено, что активация цеолита соляной кислотой и модификация 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом позволяет значительно увеличить сорбционную емкость сорбента по отношению к ионам Ni(II) [11]. Кинетический анализ показал, что адсорбция ионов Ni(II) осуществляется путем его хелатирования азот- и серосодержащими группами тиосемикарбазидного фрагмента. Это дает основание полагать, что сорбция ионов Cu(II) модифицированным цеолитом будет осуществляться по схожему механизму. В тоже время оценка термодинамических показателей позволяет сделать важные заключения о спонтанности процесса сорбции, его теплового эффекта и хаотичности.

Цель работы: исследование кинетических и термодинамических характеристик адсорбции ионов Cu(II) цеолитом, активированным соляной кислотой и модифицированным 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом.

Экспериментальная часть

При модифицировании использовали природные образцы цеолита Холинского месторождения Восточного Забайкалья, состоящие на 70-75% из гейландита кальция $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также примесных пород – санидина KAlSi_3O_8 и кристобалита SiO_2 . В экспериментах использовали фракцию цеолита размером 0.5 мм.

Перед иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом (TSC) природные цеолиты обрабатывали 12%-ным раствором соляной кислоты при 80-90°C в течении суток. Затем суспензию фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученные активированные образцы AS-HCl сушили до постоянного веса.

Иммобилизацию TSC на поверхности цеолита проводили следующим образом:

10 г воздушно-сухого цеолита AS-HCl добавляли к 99.0 г гексана. К полученной смеси небольшими порциями в течение 10 мин прибавляли 1.0 г TSC для получения соответствующих модифицированных сорбентов AS-HCl-TSC. Смесь нагревали до 50°C при перемешивании в течение 1 часа. Продукт фильтровали и промывали последовательно гексаном и этиловым спиртом для удаления избытка свободного TSC. Затем цеолиты с иммобилизованным TSC сушили на воздухе в течение 12 часов и далее в сушильном при 110°C в течение 1 часа.

Морфологию сорбентов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM3000 с увеличением до 30000X и разрешением до 25 нм. Наблюдение образцов производилось в режиме 5 кВ, что позволяет наблюдать дефекты (тонкие пленки), находящиеся на исследуемой поверхности. Применение детектора обратно-отраженных электронов позволяет наблюдать объемные образцы с теневым и объемным контрастом. Элементы поверхности определяли с помощью анализа энергодисперсионных рентгеновских спектров (ЭДРС) (Quantax 70). Электронный микроскоп Quanta 200 FEI SEM-EXD использовали для электронного сканирования образцов.

Исследование адсорбционных свойств модифицированных цеолитов по отношению к ионам Cu(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из CuSO_4 «х.ч.» и дистиллированной воды. Содержание ионов Cu(II) в растворах определяли фотометрически [12]. Исследования проводили в интервале температур 298-358 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 350 об/мин. Адсорбционную способность исследуемых цеолитов изучали статическим методом. В работе использован метод неизменных навесок (0.1 г) и переменных концентраций (от 0.16 до 1.10 ммоль/дм³). Исследуемые растворы готовили объемом 100 см³.

Для описания закономерностей адсорбции применяли кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Константу псевдо-первого порядка k_1 находили по уравнению Лагергрена:

$$\lg(A_{\text{равн}} - A) = \lg A_{\text{равн}} - k_1 \cdot \tau / 2.3, \quad (1)$$

где k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин^{-1} ; $A_{\text{равн}}$ – равновесная адсорбция, ммоль/г ; A – рабочая адсорбционная емкость, ммоль/г ; τ – время, мин .

Константу псевдо-второго порядка k_2 определяли по уравнению Хо и Маккея:

$$\frac{\tau}{A} = \frac{1}{k_2 A_{\text{равн}}^2} + \frac{\tau}{A_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, $\text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$.

Энергию активации вычисляли, используя логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, $\text{г}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$; R – универсальная газовая постоянная (8.314), $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; E_a – энергия активации, кДж/моль ; T – температура, К .

Для расчета свободной энергии Гиббса

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

использовали константу адсорбционного равновесия K , которую находили из линеаризованной формы уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}, \quad (5)$$

где A_∞ – предельная адсорбция, ммоль/г ; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация, ммоль/дм^3 .

Энтальпию ΔH^0 и энтропию ΔS^0 определяли из уравнения изобары Вант-Гоффа [13]:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (6)$$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия адсорбции, кДж/моль ; ΔS^0 – стандартная энтропия адсорбции, Дж/моль .

Пригодность использования кинетических и термодинамических параметров адсорбции определяли методом линейари-

зации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации R^2 .

Обсуждение результатов

СЭМ-изображение, ЭДРС-спектр и результаты элементного картирования ионов Cu(II) на поверхности исследуемых сорбентов показаны на рис. 1. В результате адсорбции ионов Cu(II) на поверхности исследуемых образцов не происходит заметных структурных изменений. В результате адсорбции содержание металла в модифицированном образце составило не менее 2.3%. В исследовании [14] при модификации природного цеолита тиосемикарбазидом содержание меди(II) после адсорбции в сорбенте составляло 1.79%. В настоящем исследовании в результате активации соляной кислотой содержание меди повышается в модифицированном сорбенте на 0.51%. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями адсорбционных емкостей, найденными из анализа кинетических кривых (рис. 2) и изотерм адсорбции (рис. 3).

На рис. 2 представлены кинетические кривые адсорбции ионов меди(II) сорбентом AS-HCl-TSC, полученные в интервале температур 298-358 К. Как можно видеть, величина адсорбции увеличивается с ростом температуры, что указывает на эндотермичность исследуемого процесса. Время наступления сорбционного равновесия составило 120 мин.

Для определения константы скорости адсорбции псевдо-первого порядка строили линейные зависимости $\lg(A_{\text{равн}} - A) = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона, полученных зависимостей определяли значения k_1 (табл. 1). Для определения константы скорости адсорбции псевдо-второго порядка строили линейные зависимости $\tau/A = f(\tau)$. По величине отрезков, полученных при пересечении вышеуказанных

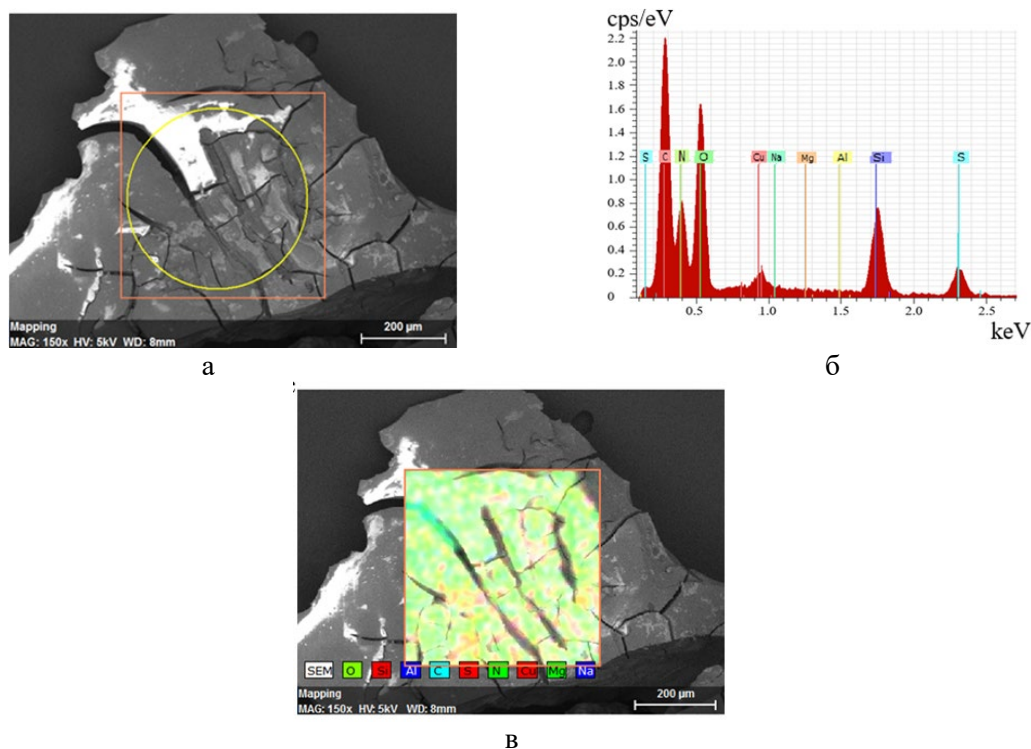


Рис. 1. СЭМ-изображение (а), ЭДРС-спектр (б) и результаты элементного картирования (в) модифицированного цеолита после адсорбции ионов Cu(II)
 Fig. 1. SEM-image (a), EDX-spectrum (б), and elemental mapping results (в) of the modified zeolite after adsorption of Cu(II) ions

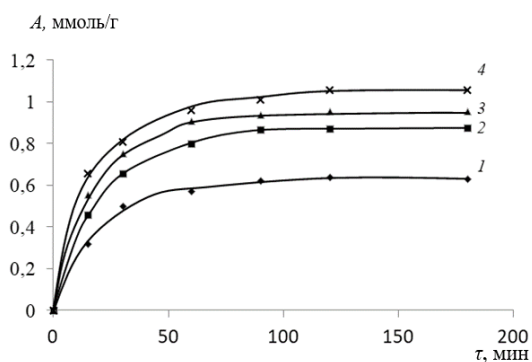


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ионов меди(II) AS-HCl-TSC при $C_{Cu}=1.1$ ммоль/дм³ (1 – 298 К, 2 – 318 К, 3 – 338 К, 4 – 358 К)

Fig. 2. Kinetic curves of adsorption of copper(II) ions AS-HCl-TSC at $C_{Cu}=1.1$ mmol/l (1 – 298 K, 2 – 318 K, 3 – 338 K, 4 – 358 K)

прямых с осью ординат, определяли значения константы скорости псевдо-второго порядка k_2 (табл. 1). Из данных таблицы видно, что более высокие коэффициенты детерминации соответствуют кинетической модели адсорбции псевдо-второго порядка, свидетельствующей о

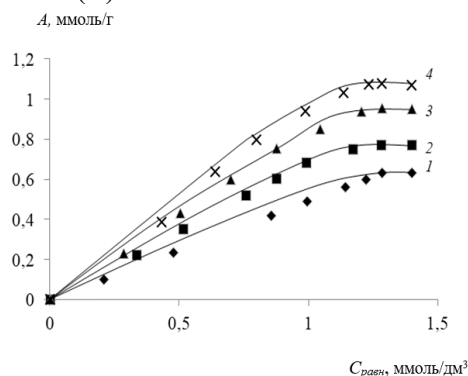


Рис. 3. Изотермы адсорбции (1 – 298 К, 2 – 318 К, 3 – 338 К, 4 – 358 К)

Fig. 3. Adsorption isotherms (1 – 298 K, 2 – 318 K, 3 – 338 K, 4 – 358 K)

химическом взаимодействии ионов Cu(II) и образца AS-HCl-TSC. Рост константы скорости k_2 с температурой подтверждает эндотермический характер адсорбции.

Из графической зависимости логарифмической формы уравнения Аррениуса (с использованием значений констант k_2)

Таблица 1. Кинетические параметры адсорбции ионов Cu(II) образцом AS-HCl-TSC
 Table 1. Kinetic parameters of adsorption of Cu(II) ions by the AS-HCl-TSC sample

T, K	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	Уравнение регрессии	k_1 , мин ⁻¹	R^2	Уравнение регрессии	k_2 , г/(ммоль·мин)	R^2
298	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -0.457 - 0.011\tau$	0.026	0.815	$\tau/A = 12.142 + 1.502\tau$	0.201	0.995
318	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -0.358 - 0.022\tau$	0.050	0.928	$\tau/A = 3.455 + 1.106\tau$	0.371	0.999
338	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -0.325 - 0.016\tau$	0.037	0.836	$\tau/A = 3.0506 + 0.886\tau$	0.804	0.999
358	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -1.342 - 0.017\tau$	0.024	0.892	$\tau/A = 0.4508 + 0.776\tau$	3.915	0.999

Таблица 2. Значения предельной величины адсорбции A_∞ и константы адсорбционного равновесия K

Table 2. Values of the limiting adsorption value A_∞ and adsorption equilibrium constant K

T, K	Линейная форма уравнения Ленгмюра	R^2	A_∞ , моль/г	K
298	$1/A = 2.021 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.630$	0.999	0.0016	309
318	$1/A = 1.489 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.430$	0.996	0.0023	292
338	$1/A = 1.208 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.328$	0.996	0.0030	276
358	$1/A = 1.078 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.258$	0.978	0.0039	238

определено значение энергии активации. Полученное значение 42.3 кДж/моль лежит в интервале 40-120 кДж/моль, что подтверждает химический характер адсорбции ионов Cu(II). Можно предположить, что хемосорбция обусловлена координационной связью, возникающей между сорбатом и сорбентом, в частности, между ионами Cu(II) и функциональными группами модификатора TSC.

Получены изотермы адсорбции ионов Cu(II) (рис 3). Изотермы относятся к I типу по классификации БЭТ. Полученные изотермы обработаны с использованием линеаризованной формы уравнения Ленгмюра. По модели Ленгмюра, адсорбция ионов протекает с образованием монослоя сорбата на внешней поверхности. По величине отрезка прямой, пересекающейся с осью ординат, определяли предельную величину адсорбции A_∞ , а по тангенсу угла наклона прямой – константу адсорбционного равновесия K . Значения предельной величины адсорбции A_∞ и константы адсорбционного равновесия K показаны в таблице 2. Исполь-

зуя полученные значения константы адсорбционного равновесия осуществляли расчет свободной энергии Гиббса.

Отрицательные значения свободной энергии Гиббса (табл. 3) свидетельствуют о том, что процессы адсорбции ионов Cu(II) на поверхности образца AS-HCl-TSC протекают самопроизвольно. Уменьшение ΔG^0 с повышением температуры показывает, что увеличение температуры благоприятствует протеканию адсорбции.

Из графической зависимости $\ln K = f(1/T)$ уравнения изобары Вант-Гоффа определены энтальпия и энтропия адсорбции (табл. 3). Положительные значения энтальпии ΔH^0 показывают, что процесс адсорбции на AS-HCl-TSC является эндотермическим. Известно, что адсорбция ионов меди(II), может протекать с поглощением теплоты [15-17]. В работе [15] положительное значение ΔH^0 объясняется, переносом ионов Cu(II) из водной среды в твердую фазу при этом затрачивается большое количество теплоты. Как предполагают авторы [16] ионы переходных металлов должны отдавать большую долю своей гидратной воды, прежде чем

Таблица 3. Значения стандартной энтальпии ΔH^0 , стандартной энтропии ΔS^0 и свободной энергии Гиббса ΔG^0

Table 3. Standard enthalpy ΔH^0 , standard entropy ΔS^0 , and Gibbs free energy ΔG^0

T, K	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	Линейная форма уравнения Вант-Гоффа	R^2
298	-14.20	3.6	58.15	$\ln K = -433.33 \cdot 1/T + 6.9939$	0.983
318	-15.01				
338	-15.79				
358	-16.29				

они смогут попасть в более мелкие полости. Такое высвобождение воды из двухвалентных катионов часто приводит к положительным значениям ΔH^0 . Положительное изменение энтальпии наблюдается также если процесс адсорбции ионов Cu(II) лимитируется совместно стадиями пленочной и внутренней диффузией [17].

Положительное значение ΔS^0 отражает повышение беспорядочности на границе фаз во время процесса адсорбции. Хаотичность возрастает вследствие разрушения сольватных оболочек, окружающих ионы переходного металла в растворе. Положительное изменение также характеризует меру случайности в системе с увеличением степени гидратации адсорбирующихся ионов [16]. Значения полученных параметров адсорбции Cu(II) образцом AS-HCl-TSC согласуются с литературными данными [15, 18].

Можно предположить, что в случае адсорбции ионов Cu(II) образцом AS-HCl-TSC имеет место быть поверхностное комплексообразование. Отрицательно заряженные группы AlO_2^- на поверхности цеолита также способствуют адсорбции ионов Cu(II). Кроме того, нельзя исключать взаимодействия ионов Cu(II) с гидроксо-группами цеолита, а также ионного обмена с атомами Ca(II).

Заключение

Таким образом, в данной работе был проведен кинетический и термодинамический анализ адсорбции ионов Cu(II) цеолитом, активированным соляной кислотой и модифицированным 1-(3-триэтоксисилилпропил)-тиосемикарбазидом. Кинетический анализ показал, что процесс адсорбции хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка. Данная модель указывает на химическое взаимодействие ионов Cu(II) и функциональных азот- и серосодержащих групп тиосемикарбазида, что подтверждает данные предыдущих исследований.

Термодинамический анализ показал, что процесс адсорбции протекает самопроизвольно (и с возрастанием температуры интенсифицируется) эндотермически (что характерно для хемосорбции) и с увеличением хаотичности на границе раствор-сорбент. Полученные в данной работе сведения можно использовать при проектировании сооружений очистки сточных вод с использованием модифицированного сорбента.

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. Wani A., Muthuswamy E., Savithra G.L., Mao G., Brock S., Oupický D. Surface Functionalization of Mesoporous Silica

Nanoparticles Controls Loading and Release Behavior of Mitoxantrone. *Pharm Res*, 2012; 29(9): 2407-2418. <https://doi.org/10.1007/s11095-012-0766-9>
2. Krishnani K., Meng X.,



- Cristodoulatos C., Boddu V. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J Hazard Mater*, 2008; 153(3):1222-1234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.113>
3. SenthilKumar P., Ramalingam S., Sathyaselvabala V., Kirupha S.D., Sivanesan S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 2011; 266(1-3): 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.003>
4. Ibrahim R.K., Hayyan M., AlSaadi M.A., Hayyan A., Ibrahim S. Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. *Environ Sci Pollut Res*, 2016; 23(14):13754-13788. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>
5. Dada A.O., Olalekan A.P. Olatunya A.M. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR J Appl Chem*, 2012; 3(1): 38-45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
6. Sandoval O.M., Trujillo G.D., Orozco A.L. Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the regeneration of industrial pre-treated wastewater. *Water Resour Ind*, 2018; 20: 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.07.002>
7. Chugunov A.D., Filatova E.G. Adsorption of petroleum products by modified and activated adsorbents. *Proc Univ Appl Chem Biotechnol*, 2021; 11(2): 318-325. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-318-325>
8. Ferella F., Leone S., Innocenzi V., De Michelis I., Taglieri G., Gallucci K. Synthesis of zeolites from spent fluid catalytic cracking catalyst. *J Clean Prod*, 2019; 230: 910-926. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.175>
9. Wamba A.N., Kofa G.P., Koungou S.N. Grafting of Amine functional group on silicate based material as adsorbent for water purification: A short review. *J Environ Chem Eng*, 2018; 6(2): 3192-3203. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.062>
10. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N. Adsorption of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) ions by natural aluminosilicate modified with N,N'-bis(3-triethoxysilylpropyl)thiocarbamide. *Prot Met Phys Chem Surfaces*, 2017; 53(3): 416-421. <https://doi.org/10.1134/S2070205117030182>
11. Filatova E.G., Chugunov A.D., Pozhidaev Yu.N., Oborina E.N., Ushakov I.A., Adamovich S.N. Povyszenie adsorbtsionnoi aktivnosti prirodnogo alyumosilikata modifikatsiei solyanoi kislotoi i kremniorganicheskim tiosemikarbazidom. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2023; 59(1): 10-16. <https://doi.org/10.31857/S0044185622700097>
12. Marczenko, Z., Spectrophotometric Determination of the Elements, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, New York: Wiley, 1976. 643.
13. Taşar Ş., Kaya F., Özer A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J Environ Chem Eng*, 2014; 2(2): 1018-1026. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015>
14. Adamovich S.N., Filatova E.G., Chugunov A.D., Pozhidaev Y.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Rozentsveig I.B., Verpoort F. Natural zeolite modified with 4-(3-triethoxysilylpropyl) thiosemicarbazide as an effective adsorbent for Cu(II), Co(II) and Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical engineers*. 2021; 123: 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.09.014>
15. Eren E., Tabak A., Eren B. Performance of magnesium oxide-coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution. *Desalination*, 2010; 257(1-3): 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.028>
16. Nunes L.M., Airoidi C. Some features of crystalline α -titanium hydrogenphosphate, modified sodium and N-butylammonium forms and thermodynamics of ionic



exchange with K^+ and Ca^{2+} . *Thermochim. Acta.* 1999; 328: 297-305. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00654-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00654-6)

17. Singha, S.K. Das, Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2013; 107: 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.060>.

18. Prabhu P.P., Prabhu B. A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water using Natural/ Modified Bentonite. Raghuvir PB, Mathew TM, eds. *MATEC Web Conf*, 2018; 144: 02021. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>

Информация об авторах / Information about the authors

А.Д. Чугунов – аспирант кафедры химии и биотехнологии им. В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

Е.Г. Филатова – доцент кафедры химии и биотехнологии им. В.В. Тутуриной, к.т.н., Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

С.Н. Адамович – в.н.с., д.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

Е.Н. Оборина – с.н.с., к.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

И.А. Ушаков – с.н.с., к.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

A.D. Chugunov – postgraduate student of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tuturina, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, ORCID 0000-0002-7700-884X, E-mail: chugunovsasha1996@yandex.ru

E.G. Filatova – Associate Professor of the department of chemistry and biotechnology named after V.V. Tuturina, Ph.D. (technical), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, ORCID 0000-0002-3387-2089, E-mail: efila@list.ru

S.N. Adamovich – Leading Researcher, grand Ph.D (chemistry), Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorskogo SB RAS, Irkutsk, 664033, Irkutsk, Russia, E-mail: mir@irioch.irk.ru

E.N. Oborina – Senior Researcher, Ph.D. (chemistry), Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorskogo SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: oborina@irioch.irk.ru

I.A. Ushakov – Senior Researcher, Ph.D. (chemistry), Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorskogo SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: ushakov@irioch.irk.ru

Статья поступила в редакцию 13.07.2023; одобрена после рецензирования 10.10.2023; принята к публикации 18.10.2023.

The article was submitted 13.07.2023; approved after reviewing 10.10.2023; accepted for publication 18.10.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 628.316.12

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11866

Сорбционная активность зоокомпоста по отношению к ионам меди Cu(II)

Светлана Васильевна Свергузова¹,
Ильдар Гильманович Шайхиев², Жанна Ануаровна Сапронова¹,
Илья Васильевич Бомба¹✉, Светлана Евгеньевна Спесивцева¹

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия,
Ilya.bomba86@gmail.com✉

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Аннотация. В работе исследована возможность использования зоокомпоста – отхода, полученного в процессе производства белка и липидного концентрата из личинок мухи «Черная львинка» (*Hermetia illucens*), для снижения подвижности ионов меди (II) в почвах вследствие сорбции ионов меди (II). Использовался зоокомпост «Гермеция», имеющий высокую воздухопроницаемость, влагоудерживающие свойства и пористую структуру.

Адсорбцию ионов Cu^{2+} исследовали в статических условиях на модельных медьсодержащих растворах, приготовленных путем растворения соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Установлено, что сорбционная емкость зоокомпоста по отношению к ионам Cu^{2+} составляет 1 ммоль/г или 64 мг/г. Эффективность очистки модельного раствора, содержащего ионы Cu^{2+} достигает 95% от начальной концентрации. Математическая обработка изотермы адсорбции в рамках моделей моделей Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ), Темкина, Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха показала, что процесс адсорбции наиболее точно описывается моделью Фрейндлиха ($R^2=0.9686$). Значение энергии Гиббса ($\Delta G^\circ=-15.18$ кДж/моль) свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса. Рассчитанная энергия сорбции ($E=15.022$ кДж/моль) указывает на специфический характер адсорбции.

Ключевые слова: зоокомпост, личинки мухи «Черная львинка», ионы меди (II), сорбционная емкость.

Благодарности: работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Для цитирования: Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Сапронова Ж.А., Бомба И.В., Спесивцева С.Е. Сорбционная активность зоокомпоста по отношению к ионам меди Cu(II) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1051-1059. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11866>

Original article

Sorption activity of zoocompost relative to copper ions Cu(II)

Svetlana V. Sverguzova¹, Ildar G. Shaikhiev², Zhanna A. Sapronova¹,
Ilya V. Bomba¹✉, Svetlana E. Spesivtseva¹

¹Shukhov Belgorod State Technological University, Belgorod, Russia, Ilya.bomba86@gmail.com✉

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Abstract. The study explored the possibility of using zoocompost, a waste product obtained during the production of protein and lipid concentrate from the larvae of the black soldier fly (*Hermetia illucens*), to reduce the mobility of copper (II) ions in soils due to the sorption of copper (II) ions. The *Hermetia* zoocompost, which has high air permeability, moisture-retaining properties, and a porous structure was used in the study.

The adsorption of Cu^{2+} ions was studied under static conditions using model copper containing solutions prepared by dissolving $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ salt in distilled water. It has been established that the sorption capacity of

Cu^{2+} ions by zoocompost was 1 mmol/g or 64 mg/g. The efficiency of purification of a model solution containing Cu^{2+} ions reached 95% of the initial concentration. The mathematical processing of the adsorption isotherm within the framework of the Brunauer-Emmett-Teller (BET), Temkin, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, and Freundlich models showed that the adsorption process was most accurately described by the Freundlich model ($R^2=0.9686$). The value of Gibbs energy ($\Delta G^{\circ}=-15.18$ kJ/mol) indicated a spontaneous process. The calculated sorption energy ($E=15.022$ kJ/mol) indicated the specific nature of adsorption.

Keywords: zoocompost, black soldier fly larvae, copper (II) ions, sorption capacity.

Acknowledgments: the work was carried out as part of the implementation of the Federal Program for supporting universities Priority 2030 using equipment on the Centre for High Technologies of Shukhov Belgorod State Technological University.

For citation: Svergzuzova S.V., Shaikhiev I.G., Saprionova Zh.A., Bomba I.V., Spesivtseva S.E. Sorption activity of zoocompost relative to copper ions Cu (II). *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1051-1059. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11866>

Введение

Почвы, как и остальные объекты окружающей среды, повсеместно подвергаются негативному антропогенному воздействию в результате человеческой деятельности. Одними из токсичных веществ, попадающих в окружающую среду в результате деятельности человека, являются соединения меди. Последние широко используются в электро- и радиотехнике, фармацевтике, как средство химзащиты растений; для изготовления запорной арматуры в водоснабжении и водоотведении, при производстве различных металлических сплавов и электрооборудования. В сельском хозяйстве источниками соединений меди являются медьсодержащие удобрения и медьсодержащие фунгициды [1, 2]. Следовательно, существует необходимость в разработке методов снижения опасности поступления ионов меди в растения и далее – в живые организмы. Этого можно добиться внесением в почвы веществ, превращающих ионы тяжелых металлов в малорастворимые соединения типа гидроксидов и основных солей или связывающих их в прочные комплексы, например, хелатные. Возможно также снижение подвижности ионов путем поглощения их различными сорбционными материалами (СМ).

В качестве сорбционных материалов актуально использовать различные производственные и сельскохозяйственные отходы. Авторами [3] проведено исследо-

вание по выявлению потенциальной возможности использования зоокомпоста культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* для снижения токсичности почв, загрязненных соединениями тяжелых металлов. Внесение зоокомпоста (5 т/га) в загрязненный почвенный слой позволило ускорить всхожесть растений (на примере горчицы белой - *Sinapis alba*), благодаря снижению эффекта начального торможения развития семян, обеспечить развитие корней, средняя длина которых возросла в 2 раза, обеспечить массу выросших растений, превышающую массу культуры при росте на «чистых» почвах.

Авторы [4] предлагают повысить эффективность сорбционного способа очистки загрязненных почв от тяжелых металлов гуминовыми кислотами из природноокисленных углей в водонерастворимом виде. Технический результат достигается тем, что для детоксикации загрязненных металлами почв использованы гуминовые кислоты, повышенная сорбционная емкость которых обусловлена введением в их состав новых реакционных центров для связывания с ионами металлов в почве в нерастворимые и нетоксичные комплексы.

В данной работе исследовали возможность использования зоокомпоста культивирования личинок мухи «Черная львинка» в качестве сорбента для снижения подвижности ионов Cu^{2+} . Культивирование личинок может происходить на различных органических материалах, таких как навоз, остатки овощей и фруктов,



просроченные продукты питания и т.д. [5,6]. В процессе жизнедеятельности личинок мухи образуется зоокопост, который может быть использован в качестве удобрения, а также перспективного сорбционного материала.

Вскармливание личинок мухи *Hermetia illucens*, при котором используют различные сельскохозяйственные отходы, является одной из перспективных и актуальных проблем в агропромышленной сфере. В процессе питания органическим субстратом личинки мухи *Hermetia illucens* измельчают его на близкие по размеру частицы от 1 до 3 мм. Высокая дисперсность частиц, их шероховатость и пористость, а также большое содержание в них гуминовых веществ (с множеством функциональных групп) являются предпосылкой высоких сорбционных свойств зоокопоста [7,8].

Цель работы – исследование сорбционных свойств зоокопоста по отношению к ионам Cu^{2+} в водных растворах.

Экспериментальная часть

В работе использовался зоокопост «Гермения» предприятия промышленного производства белка и липидного концентрата из личинок мухи «Черная львинка», который: имеет пористую текстуру, благодаря чему обеспечивает хорошую воздухопроницаемость и влагоудерживающие свойства; имеет темно-коричневый цвет, что связано с высоким содержанием органического вещества и минеральных элементов [8]; обладает относительно малой плотностью, что облегчает возможность его использования с целью ремедиации почвы.

Модельные растворы, содержащие ионы Cu^{2+} с концентрацией от 10 до 50 мг/дм³ готовили путем растворения реактива $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде. Зоокопост высушивался до постоянной массы при 105°C в сушильном шкафу марки «ТРМ-1».

Адсорбция ионов Cu^{2+} зоокопостом проводилась статическим способом при

20°C и времени сорбционного взаимодействия 24 часа. Во всех случаях объем раствора, взятого для исследований, составлял 100 см³, с добавлением расчетного количества зоокопоста. По истечении заданного времени контактирования, содержимое колб отфильтровывалось через бумажный фильтр.

Остаточную концентрацию ионов меди Cu^{2+} в фильтрате определяли фотоколориметрическим методом при длине волны $\lambda=550$ нм согласно [9] на фотоколориметре КФК-01-3. По значениям концентраций ионов меди Cu^{2+} в растворах до и после процессов адсорбции рассчитывали сорбционную емкость зоокопоста (А) по формуле (1):

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot 100}{M \cdot 1000}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов меди Cu^{2+} , мг/дм³; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов меди Cu^{2+} , мг/дм³; М – масса сорбционного материала, добавляемого к раствору, г; 1000 – переход от см³ к дм³.

По полученным значениям строилась изотерма адсорбции, которая обрабатывалась в рамках моделей Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ), Темкина, Ленгмюра, Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха.

Для определения влияния дозы навески зоокопоста на эффективность поглощения ионов меди Cu^{2+} в плоскодонные колбы вместимостью 250 см³ вносили исходный модельный раствор объемом 100 см³, далее добавляли навески зоокопоста массой от 0.5 до 3 грамм. Полученные суспензии перемешивали в течение 20 минут на лабораторном шейкере ЛАБ-ПУ-02, после чего зоокопост отделяли фильтрованием через бумажный фильтр и определяли остаточное содержание ионов меди Cu^{2+} (мг/дм³) согласно [9].

С целью изучения влияния длительности перемешивания на эффективность

очистки в реакционные колбы вместимостью 250 см³ вносили по 100 см³ модельного раствора, содержащего ионы меди Cu²⁺ и навески зоокомпоста массой 1, 2 и 3 г. Остаточное содержание ионов Cu²⁺ определяли через 5, 10, 15 и 20 минут после начала эксперимента.

Для исследования влияния размера частиц зоокомпоста на эффективность очистки от ионов меди в растворе, исходный материал разделили на фракции разного размера методом ситового анализа. Затем проводилась серия экспериментов аналогично описанной выше методике.

Обсуждение результатов

С увеличением дозы зоокомпоста снижается концентрация ионов меди Cu²⁺ в растворе (рис. 1). Минимальная концентрация ионов Cu²⁺ в растворе составляет 1.9 мг/дм³ и достигается при дозе сорбционного материала в 3 г/дм³.

В первые 10 минут после начала эксперимента (рис. 2) концентрация ионов Cu²⁺ в растворе снижается с 40 до 5.4 мг/дм³ (при добавке 3 г/дм³). Уменьшение концентрации меди при массе добавки 3 г/дм³ в промежутке времени от 10 до 20 минут достигает 2 мг/дм³. Т.е. при добавлении зоокомпоста в количестве 3 г/дм³ и времени взаимодействия 20 минут эффективность очистки модельного раствора, содержащего ионы Cu²⁺ достигает 95% от начальной концентрации.

С уменьшением размера частиц зоокомпоста эффективность очистки модельных растворов от ионов меди Cu²⁺ возрастает (рис. 3). Так, при использовании частиц размерами от 1.4 до 2 мм эффективность составляет 72.3%, для частиц от 0.315 до 0.63 мм эффективность составляет 90.5%, что выше на 18.2%.

Изотермы адсорбции имеют значение при описании взаимодействия адсорбата с адсорбентом, при этом важна емкость адсорбента. Из изотермы адсорбции ионов Cu²⁺ зоокомпостом (рис. 4) сле-

дует, что сорбционная емкость зоокомпоста по отношению к ионам Cu²⁺ составляет 1 ммоль/г или 64 мг/г.

Процесс адсорбции может быть описан с помощью различных моделей сорбции. С этой целью изотерма адсорбции обработана с применением двухпараметрических моделей БЭТ, Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина с помощью программного комплекса Microsoft Excel [8].

В линейном виде уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{max}} + \frac{1}{K_L \times A_{max} \times C_p},$$

где A – сорбционная емкость, ммоль/г; A_{max} – предельное количество сорбированного вещества (емкость монослоя), ммоль/г; K_L – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции, дм³/ммоль; C_p – равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм³.

Для эффективных сорбентов характерны высокие A_{max} и низкие K_L. Изотерма, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, представлена на рис. 5.

Сродство между адсорбатом и адсорбентом оценивалось с использованием параметра уравнения Ленгмюра K_L по величине безразмерного коэффициента R_L:
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_n} = \frac{1}{1 + 633,94436 \times 0,734} = 0,00215,$$
 где C_n – начальная концентрация адсорбата, ммоль/дм³.

В зависимости от коэффициента R_L можно оценить процесс адсорбции следующим образом: если R_L=1, то наблюдается линейная зависимость, при значениях 0 < R_L < 1 условия для сорбции благоприятны, а при R_L=0 процесс сорбции считается необратимым. В данном случае R_L=0.00215, что указывает на благоприятные условия для сорбции и практически необратимый процесс. Также рассчитывали энергию Гиббса ΔG по следующей формуле:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L,$$

где ΔG⁰ – энергия Гиббса, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная (8.314

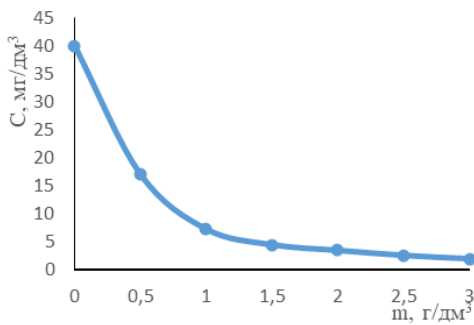


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Cu^{2+} в растворе от дозы зоокомпоста

Fig. 1. Dependence of concentration of Cu^{2+} ions in solution depending on the dose of zoocompost

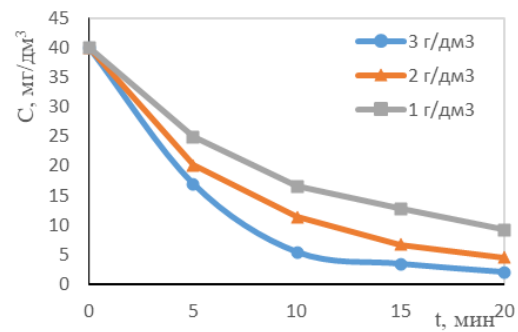


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Cu^{2+} в растворе от времени взаимодействия при добавлении разных дозе зоокомпоста
 Fig. 2. Dependence of concentration of Cu^{2+} ions in solution depending on the time of interaction when adding different doses of zoocompost

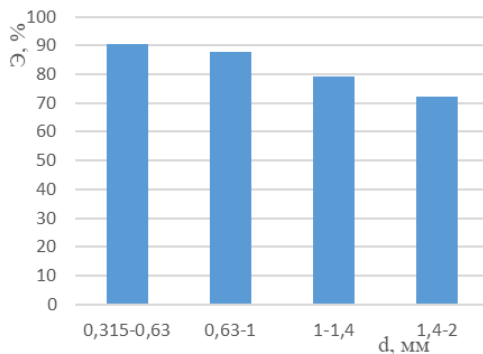


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки ионов Cu^{2+} в растворе от фракционного состава зоокомпоста

Fig. 3. Dependence of the efficiency of purification of Cu^{2+} ions in solution depending on the fractional composition of zoocompost

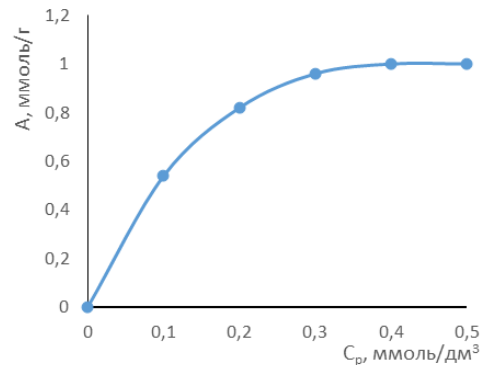


Рис. 4. Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} зоокомпостом

Fig. 4. Cu^{2+} ion adsorption isotherm by zoocompost

Дж/(моль·К)); T – абсолютная температура, К; K_L – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$.

Установлено, что $\Delta G^0 = -15.18$ кДж/моль, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса.

Модель Фрейндлиха действительна для многослойной адсорбции на неоднородной поверхности без равномерного распределения теплоты адсорбции. И может быть выражена уравнением $\lg A = \lg K_F + 1/n \lg C_p$, где n и K_F связаны с интенсивностью адсорбции и сорбционной емкостью, соответственно.

При условии $n < 1$, энергия связи сорбент-сорбат возрастает, при $n > 1$ энергия связей уменьшается по мере заполнения поверхности, в случае $n = 1$ все сорбционные центры эквивалентны.

Изотерма, обработанная в соответствии с уравнением Фрейндлиха, представлена на рис. 6.

Параметр $n = 4.7526$, что свидетельствует об ослабевании энергии связи «сорбент-сорбат» по мере заполнения поверхности. Значение параметра n свидетельствует о Благоприятных условиях процесса сорбции.

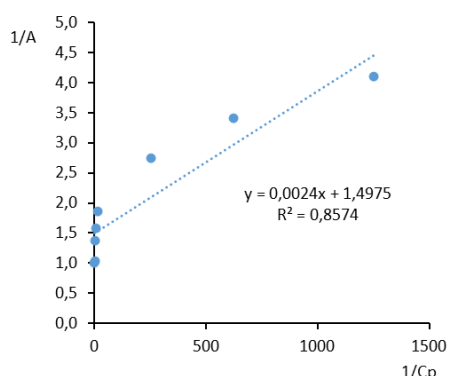


Рис. 5. Зависимость $1/A = 1/A = f(1/C_p)$.
 Fig. 5. Dependence $1/A = 1/A = f(1/C_s)$.

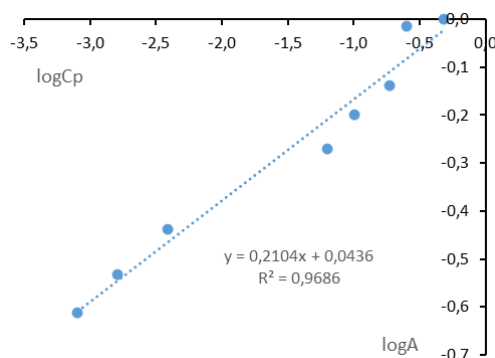


Рис. 6. Зависимость $\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$.
 Fig. 6. Dependency $\log A = \log K_F + 1/n \log C_s$.

Таблица 1. Константы уравнения Ленгмюра
 Table 1. Langmuir equation constants

$1/A = 1/A_\infty + 1/(K_L A_\infty C_p)$	
$y = 1.4975 + 0.0024x$	
$1/A_\infty = 1.49749$	$1/(K_L A_\infty) = 0.00236$
$A_\infty = 0.66779$	$K_L = 633.94436$

Таблица 2. Константы уравнения Фрейндлиха
 Table 2. Constants of the Freundlich equation

$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$	
$y = 0.0436 + 0.2104x$	
$\log K_F = 0.04362$	$1/n = 0.21041$
$K_F = 1.10566$	$n = 4.75258$

Изотерма Дубинина-Радушкевича разработана для описания процессов сорбции на твердых пористых адсорбентах и широко используется для определения типа процесса адсорбции, физического или химического:

$$\ln A = \ln A_\infty \times \exp\left(-\frac{RT}{E} \times \frac{C_H}{C_p}\right)^2$$

и линеаризуется по формуле:

$$\ln A = \ln A_\infty - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \times \left(\ln \frac{C_H}{C_p}\right)^2$$

Одним из способов определения сил взаимодействия между сорбатом и активными центрами поверхности сорбента является численное значение энергии сорбции (E). При $E < 8$ кДж/моль обычно происходит физическая адсорбция, а при E более 40 кДж/моль – хемосорбция, при $8 < E < 40$ кДж/моль энергию относят к специфической. Физическая адсорбция происходит благодаря слабым взаимодействиям между сорбатом и поверхностью

сорбента, таким как ван-дер-ваальсовы силы или диполь-дипольные взаимодействия. Хемосорбция происходит благодаря более сильным химическим взаимодействиям, таким как обмен ионами или образование ковалентных связей. Поэтому, зная значение энергии сорбции, можно предположить, какие типы взаимодействий происходят между сорбатом и сорбентом. Изотерма, обработанная по модели Дубинина-Радушкевича представлена на рис.7.

Как видно из приведенных расчетов, значения энергии сорбции E составляет 15.022 кДж/моль, что свидетельствует о протекании специфической адсорбции. Изотерма, обработанная в рамках модели БЭТ изображена на рис. 8.

Изотерма БЭТ описывает зависимость количества адсорбированного вещества на поверхности твердого материала от концентрации вещества в растворе при постоянной температуре. При низких

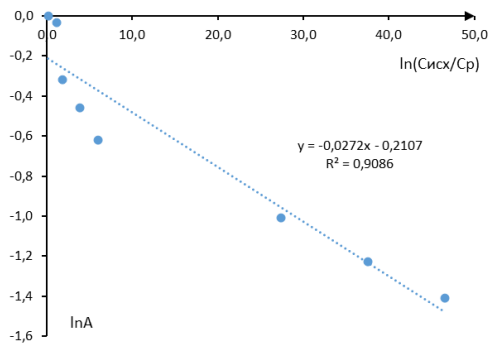


Рис. 7. Зависимость $\ln A = \ln A_\infty - (R \cdot T/E)^2 \cdot (\ln(C_{исх}/C_p))^2$
 Fig. 7. Dependence $\ln A = \ln A_\infty - (RT/E)^2 \cdot (\ln(C_{ref}/C_s))^2$

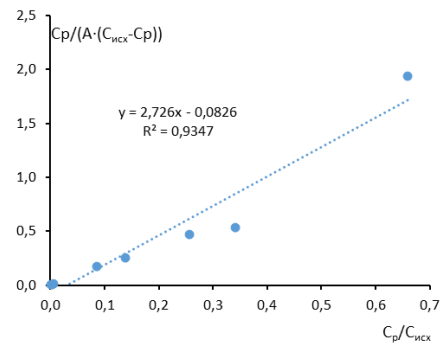


Рис.8. Зависимость $C_{исх}/(A \cdot (C_{исх} - C_p))$
 Fig.8. Dependence $C_{ref}/(A \cdot (C_{ref} - C_s))$

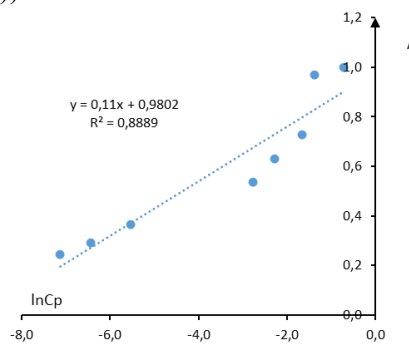


Рис. 9. Зависимость $A = f(\ln C_p)$
 Fig. 9. Dependence $A = f(\ln C_s)$

Таблица 3. Константы уравнения Дубинина-Радушкевича
 Table 3. Constants of the Dubinin-Radushkevich equation

$\ln A = \ln A_\infty - (RT/E)^2 \cdot (\ln(C_{исх}/C_p))^2$	
$y = -0.2107 - 0.0272x$	
$\ln A_\infty = -0.21074$	$(RT/E)^2 = 0.02720$
$A_\infty = 0.80998$	$E = 15022.07256$

Таблица 4. Константы уравнения БЭТ
 Table 4. Constants of the BET equation

$C_{исх}/(A \cdot (C_{исх} - C_p)) = 1/(A_\infty \cdot K_{БЭТ}) + (K_{БЭТ} - 1)/(A_\infty \cdot K_{БЭТ}) \cdot (C_p/C_{исх})$			
$y = -0.0826 + 2.726x$			
$1/(A_\infty \cdot K_{БЭТ})$	-0.08262313	$(K_{БЭТ} - 1)/(A_\infty \cdot K_{БЭТ})$	2.7260
$(A_\infty \cdot K_{БЭТ})$	-12.103148	$K_{БЭТ} - 1$	-32.9926
$A_\infty =$	0.378310894	$K_{БЭТ}$	-31.9926

Таблица 5. Константы уравнения Темкина
 Table 5. Constants of the Temkin equation

$A = (RT)/b_{ТЕ} \cdot \ln a_{ТЕ} + (RT)/b_{ТЕ} \cdot \ln C_p$			
$y = 0.9802 + 0.11x$			
$(R \cdot T)/b_{ТЕ} \cdot \ln a_{ТЕ}$	0.980233923	$(RT)/b_{ТЕ}$	0.1100286
$\ln a_{ТЕ}$	8.908901177	$b_{ТЕ}$	22518.78023
$a_{ТЕ}$	7397.528058		

концентрациях адсорбата изотерма имеет линейный участок, называемый участком монослоя, где адсорбат поглощается

только на поверхности твердого материала. При дальнейшем увеличении кон-

центрации адсорбата на поверхности образуются многослойное покрытие, и изотерма становится более плавной.

Изотерма Темкина (рис. 9) описывает процесс мономолекулярной адсорбции на неоднородной поверхности адсорбента, в линейном виде уравнение имеет вид:

$$A = \frac{RT}{b_{TE}} \times \ln a_{TE} + \frac{RT}{b_{TE}} \times \ln C_p$$

где b_{TE} – константа, характеризующая теплоту адсорбции; a_{TE} – константа связывания при равновесии, соответствующая максимальной энергии связывания.

Модель Темкина предполагает, что теплота адсорбции всех молекул в слое снижается линейно, по мере заполнения слоя. Полученные значения параметров уравнения Темкина позволяет расценивать поверхность зоокомпоста как равномерно-неоднородную. Адсорбция ионов Cu^{2+} зоокомпостом может быть многослойной или с присутствием химической реакцией на поверхности сорбента.

Заключение

Изучена возможность адсорбции ионов Cu^{2+} зоокомпостом, образующимся после культивирования личинок

Список литературы/References

1. Borisov P.O. Vliyaniye tyazhelykh metallov na organizm cheloveka. *Vestnik nauki*. 2019; 12 (21): 6-8. (In Russ.)
2. Efremova S.YU. Priemy detoksikatsii himicheskii zagryaznennykh pochv. *Izvestiya PGU im. V.G. Belinskogo*. 2012; 29; 379-382. (In Russ.)
3. Vasilenko M., Goncharova E., Serykh E. Vliyaniye zookomposta v sostave zagryaznennykh soedineniyami medi pochv na razvitiye fitotsenoza. *Annali d'Italia*. 2021; 19-1: 10-13. (In Russ.)
4. Patent № 2233293 C1. 27.07.2004 ZHakina A.H., Akkulova Z.G., Amirhanova A.K., Utegenova A.S. Sposob ochistki zagryaznennykh pochv ot tyazhelykh metallov. Patent Kazahstana 16.07.2012. Byul. № 7. (In Russ.)

мухи *Hermetia illucens*. Построена изотерма адсорбции ионов меди зоокомпостом и описана в рамках двухпараметровых моделей адсорбции. Установлено, что сорбционная емкость зоокомпоста по отношению к ионам Cu^{2+} составляет 64 мг/г. Определено, что изотерму адсорбции ионов меди Cu^{2+} зоокомпостом наиболее точно описывает модель Фрейндлиха ($R=0.9686$). Энергия сорбции ($E=15.022$ кДж/моль) указывает на специфический характер адсорбции. На основании значений термодинамических параметров, установлена специфическое взаимодействие между ионами Cu^{2+} и функциональными группировками гуминовых кислот, входящих в состав зоокомпоста.

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. Ipepa A.F., Bokkers E.A.M., Gerrits W.J.J. Providing live black soldier fly larvae (*Hermetia illucens*) improves welfare while maintaining performance of piglets post weaning. *Scientific Reports*. 2021; 11: 7371.
6. Shaikhiev I.G., Saponova Zh.A., Sverguzova S.V. Use of fly larvae *Hermetia illucens* in feed diet for growing piglets and adult pigs. *Sciences of Europe*. 2020; 2(59): 12-19.
7. El-Hack M.E.A., Shafi M.E., Alghamdi W.Y. Black soldier fly (*Hermetia illucens*) meal as a promising feed ingredient for poultry: A comprehensive review. *Agriculture*. 2020; 10: Article 339.
8. Cullere M., Woods M.J., Emmenes L. van *Hermetia illucens* larvae reared on different substrates in broiler quail diets: effect on physicochemical and sensory quality of the quail meat. *Animals*. 2019; 9: Article 525.



9. GOST 4388-72 «Voda pit'evaya. Metody opredeleniya massovoj koncentracii medi». (In Russ.)

10. Galimova R.Z., SHajhiev G., Sverguzova S.V. Obrabotka rezul'tatov issledovaniya processov adsorbicii s ispol'zovaniem programmnoho obespecheniya Microsoft excel. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2017. 60 p. (In Russ.)

11. Pendyurin E.A., Rybina S.YU., Smolenskaya L.M. Ispol'zovanie zookomposta Chernoj l'vinki v kachestve organicheskogo udobreniya. *Agrarnaya nauka*. 2020; 7-8: 106-110. (In Russ.)

12. Setti L., Francia E., Pulvirenti A. Use of black soldier fly (*Hermetia illucens* (L.), Diptera: Stratiomyidae) larvae processing residue in peat-based growing media. *Waste Management*. 2019; 95: 278-288.

13. European Commission. A Farm to Fork Strategy for a fair, healthy and environmentally-friendly food system. In Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions; European Commission: Brussels, Belgium, 2020; 20.5.2020 COM (2020) 381.

Информация об авторах / Information about the authors

С.В. Свергузова – д-р техн. наук, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухов», Белгород, Россия

И.Г. Шайхиев – д.т.н., заведующий кафедрой инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Ж.А. Сапронова – д.т.н., Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

И.В. Бомба – ассистент кафедры Промышленной экологии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

С.Е. Спесивцева – канд. пед. наук, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

S.V. Sverguzova – Belgorod state technological university after named V.G. Shukhov, Belgorod, Russia

I.G. Shaikhiev – Kazan national research technological university, Kazan, Russia

Zh.A. Sapronova – Belgorod state technological university after named V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, E-mail: sapronova.2016@yandex.ru

I.V. Bomb – Belgorod state technological university after named V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, E-mail: ilya.bomba86@gmail.com

S.E. Spesivtseva – Belgorod state technological university after named V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, E-mail: spesivceva.se@bstu.ru

Статья поступила в редакцию 02.05.2023; одобрена после рецензирования 10.10.2023; принята к публикации 18.10.2023.

The article was submitted 02.05.2023; approved after reviewing 10.10.2023; accepted for publication 18.10.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544: 615.074

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11867

Определение родственных примесей субстанции диоксидина хроматографическими методами

Надежда Александровна Образцова[✉],

Алексей Алексеевич Самсонов, Валентин Сергеевич Бережной,

Варвара Николаевна Шмелева, Наталья Александровна Голубева

АО «Валента Фарм» Россия, Щелково, Московская область, Россия,

Nadezhda.Obraztsova@valentapharm.com[✉]

Аннотация. При разработке методов анализа активных фармацевтических субстанций (АФС) необходимо учитывать современные требования к содержанию в них примесей. При этом для некоторых лекарственных средств (ЛС), длительное время присутствующих на фармацевтическом рынке, по-прежнему применяются методы анализа, которые неспособны обеспечить необходимую чувствительность и специфичность. Одной из таких АФС является 2,3-бис(гидроксиэтил)хиноксалин-1,4-диоксид (диоксидин), который обладает высокой бактерицидной активностью в отношении широкого спектра микроорганизмов. В соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Российской Федерации XV издания (ГФ РФ) для анализа его родственных примесей используется тонкослойная хроматография (ТСХ). Однако, этот метод является полуколичественным и относительным. Цель данной работы – определение примесей в субстанции диоксидина с использованием методов высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии. В соответствии с требованиями монографии ГФ РФ в АФС оценивается суммарное содержание всех примесей и отдельно определяется только содержание хиноксидина, который зачастую отсутствует в субстанции. При помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) были впервые обнаружены три типичные родственные примеси диоксидина. Далее мы подобрали условия для их обнаружения методом ТСХ. Смеси метанол/ацетонитрил (75/25) и дихлорметан/ацетонитрил (50/50) являлись наиболее подходящими в качестве растворителя для примесей и подвижной фазы для ТСХ соответственно. В подобранных условиях наблюдалось удовлетворительное разделение хроматографических зон всех четырех примесей и субстанции диоксидина. Соответствующие зоны хорошо различимы при концентрации веществ 1%. Однако уменьшение их концентрации до требуемых 0.1% приводит к затруднению визуального фиксирования примесей. Таким образом, при варьировании условий ТСХ не удалось получить достоверные данные о содержании родственных примесей, что связано с ограничениями самого метода. Напротив, анализ субстанций диоксидина методом ВЭЖХ позволяет достаточно точно количественно определять отдельные родственные примеси.

Ключевые слова: родственные примеси диоксидина, тонкослойная хроматография, хиноксидин, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Для цитирования: Образцова Н.А., Самсонов А.А., Бережной В.С., Шмелева В.Н., Голубева Н.А. Определение родственных примесей субстанции диоксидина хроматографическими методами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1060-1068. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11867>

Original article

Optimization of the thin layer chromatography method conditions for the detection of related dioxidine impurities

Nadezhda A. Obraztsova[✉], Aleksey A. Samsonov, Valentin S. Berezhnoy,

Varvara N. Shmeleva, Natalia A. Golubeva

Valenta Pharm, Shchelkovo, Moscow region, Russia, Nadezhda.Obraztsova@valentapharm.com[✉]



Abstract. When developing methods for analysing active pharmaceutical substances (API), it is necessary to take into account modern requirements for the content of impurities in them. At the same time, for some drugs that have been on the pharmaceutical market for a long time, analysis methods are still used that are unable to provide the necessary sensitivity and specificity. One of these API is 2,3-bis(hydroxymethyl)quinoxaline-1,4-dioxide (dioxidin), which has high bactericidal activity against a wide range of microorganisms. According to the requirements of the State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIV edition, related impurities of this API are analysed by thin layer chromatography (TLC). However, this method is semi-quantitative and relative. The purpose of this work is to determination of impurities in the dioxidine substance using high-performance liquid and thin-layer chromatography methods. In accordance with the requirements of the monograph of the State Pharmacopoeia of the Russian Federation, the total content of all impurities in the API is assessed and only the content of quinoxidine is determined separately, which is often absent from the substance. For the first time, three typical dioxidine related impurities were revealed using HPLC. Next, we selected the optimal conditions for their detection by TLC. Methanol/acetonitrile (75/25) and dichloromethane/acetonitrile (50/50) mixtures were the most suitable as a solvent for impurities and the TLC elution system, respectively. Under the selected conditions, satisfactory separation of the chromatographic zones of all four impurities and the dioxidine substance was observed. The corresponding zones were clearly visible at a substance concentration of 1%. However, reducing their concentration to the required 0.1% made it difficult to visually detect impurities. Thus, even when optimizing TLC conditions, it is impossible to obtain reliable data on the content of related impurities, which is due to the limitations of the method. On the contrary, the analysis of dioxidine substances by HPLC allows fairly accurate quantitative determination of individual related impurities.

Keywords: related impurities of dioxidine, thin layer chromatography, quinoxidine, high performance liquid chromatography.

For citation: Obraztsova N.A., Samsonov A.A., Berezhnoy V.S., Shmeleva V.N., Golubeva N.A. Optimization of the thin layer chromatography method conditions for the detection of related dioxidine impurities. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1060-1068. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11867>

Введение

Одним из ключевых вопросов современной фармации является профилирование примесей. Развитие технологий и методов исследования способствует увеличению специфичности, точности и воспроизводимости анализа веществ. Это, в свою очередь, позволяет обнаруживать и идентифицировать новые примеси в используемых активных фармацевтических субстанциях (АФС). При этом формируются предпосылки к пересмотру ранее утвержденных методов анализа и требований к чистоте АФС.

Стоит заметить, что для ряда веществ, давно присутствующих на фармацевтическом рынке, методы анализа были утверждены до того, как были приняты современные требования к безопасности лекарственных средств (ЛС). Так, например, подходы к анализу гепарина были значительно изменены после многочисленных летальных случаев в 2008 году, связанных с присутствием в нем примеси гипертсульфатированного хондроитин

сульфата [1]. Методы оценки чистоты гепарина (тесты оптического вращения и зонный электрофорез), применяемые в соответствии с фармакопейными требованиями, не позволяли объективно установить присутствие этой примеси [2]. В результате на рынок были выпущены ЛС фальсифицированного гепарина. После проведенных исследований для идентификации примесей гепарина стал применяться метод анионообменной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и ¹H-ЯМР спектроскопии.

По мнению авторов работы [3], методы тонкослойной хроматографии (ТСХ) и аминокислотного анализа, которые в соответствии с фармакопейными требованиями применяются для анализа АФС, содержащих аминокислоты или их производные, не дают корректной информации для определения родственных примесей. Одним из примеров является инцидент с примесями триптофана, которые вызывают синдром эозинофильной миалгии [4]. Такие примеси были определены при помощи многоступенчатой

масс-спектрометрии (МС-МС), совмещенной с жидкостной хроматографией (ЖХ). Соответствующие изменения были внесены в Европейскую фармакопею (ЕФ) 9.0 для оценки чистоты субстанции триптофана.

Стоит отметить, что к ЛС, направляемым на фармэкспертизу, применяют современные требования по содержанию родственных примесей в зависимости от их токсичности и максимальной суточной дозы препарата. Соответственно, методы анализа таких веществ должны давать достоверную информацию о количественном содержании известных примесей и позволять своевременно фиксировать новые. В то же время для ЛС, зарегистрированных уже длительное время, применяются методы анализа, которые, согласно современным фармацевтическим стандартам, не обеспечивают требуемую чувствительность и специфичность. Так, например, для цефрадина, антибиотика полусинтетического происхождения, основной примесью является цефалексин [5]. Его количественное содержание определяли методом ВЭЖХ и оно должно было составлять не более 5.0%. В то же время для анализа остальных родственных примесей цефрадина долгое время применялся метод ТСХ, рекомендованный ЕФ. При этом определялось только их общее содержание, которое не должно было превышать 1.0%. В ряде работ [6, 7] исследователи отмечали низкую чувствительность и воспроизводимость метода ТСХ при анализе примесей цефрадина. В качестве альтернативы для анализа родственных примесей был предложен метод ВЭЖХ, который превосходит ТСХ по чувствительности, воспроизводимости и простоте пробоподготовки [8, 9]. Интересно, что ни один из шести препаратов цефрадина, проанализированных методом ВЭЖХ, не соответствовал фармакопейным требованиям. В монографии цефрадина ЕФ 5.4 метод ТСХ для анализа родственных примесей

был заменен на ВЭЖХ с градиентным режимом. Список примесей был расширен до девяти, и содержание каждой из них ограничено 0.25%.

Для гидрохлорида ципрогептадина характерно появление дополнительных пятен при анализе на родственные примеси методом ТСХ [10]. Было установлено [11], что это связано с разложением анализируемого вещества и образованием аддукта ципрогептадина и дихлорметана. Природу побочных продуктов определили с использованием ЖХ/МС и ¹H-ЯМР спектроскопии. Появление дополнительных пятен приводило к ложноотрицательным результатам. Таким образом метод ТСХ в данном случае являлся неподходящим и в ЕФ 6.5 он был заменен на ВЭЖХ, в которой не требуется применение дихлорметана.

Метод анализа родственных примесей был изменен для многих веществ, среди них лоразепам [12], диазепам [13], триамтерен [14], дапсон [15], тропикамид [16]. В приведенных выше примерах исследователи отмечали, что ВЭЖХ позволяет достаточно точно количественно определять отдельные примеси. В то время как применение ТСХ дает возможность только оценить содержание примесей по визуальному сравнению их зон адсорбции с зонами эталонных растворов известной концентрации. Метод ТСХ является относительным и зависит от многих факторов, в том числе от субъективного восприятия размера и насыщенности пятна.

Для некоторых АФС по-прежнему в качестве анализа на родственные примеси в соответствии с Государственной фармакопеей Российской Федерации XV издания (ГФ РФ) требуется использование метода ТСХ [17]. Одной из таких субстанций является гидроксиметилхиноксалиндиоксид (диоксидин), который обладает высокой бактерицидной активностью в отношении широкого спектра микроорганизмов.



Таблица 1. Состав и полярность элюирующих систем, примененных в ТСХ
Table 1. Composition and polarity of elution systems used in TLC

Элюирующая система	Соотношение компонентов системы	Полярность
C_3H_7OH/C_6H_{14}	70/30	3.0
$CHCl_3/C_2H_5OH$	95/5	4.4
$CHCl_3/C_4H_8O_2$	90/10	4.4
$CHCl_3/CH_3OH$	95/5	4.5
CH_2Cl_2/CH_3CN	60/40; 50/50; 40/60; 20/80	4.5; 4.8; 5.1; 5.6
$CH_3CN/CH_3OH/H_2O$	50/40/10	6.6
CH_3CN/H_2O	90/10; 80/20; 50/50	6.5; 6.8; 7.6

Цель данной работы – определение примесей в субстанции диоксидина с использованием методов высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии.

Экспериментальная часть

В качестве элюентов и растворителей в работе использовали: хлороформ ($CHCl_3$), дихлорметан (CH_2Cl_2), метанол (CH_3OH), этанол (C_2H_5OH), 2-пропанол (C_3H_7OH), ацетонитрил (CH_3CN), вода, н-гексан (C_6H_{14}), этилацетат ($C_4H_8O_2$). Применяемые в работе реактивы имели класс чистоты «для ВЭЖХ» или осч. производства Sigma Aldrich (США) и Криохром (Россия). Диоксидин и стандартный образец хиноксидина (примесь А) производства ОАО «Усолъе-Сибирский химфармзавод», Россия. Примеси В, С и D были выделены из субстанции диоксидина при помощи препаративной хроматографии (на хроматографе Waters, США) и охарактеризованы как типичные примеси АФС.

ТСХ проводили на пластинах Silicagel 60 F254 с флуоресцентным индикатором размером 20x20 см (Merck, Германия) на алюминиевой подложке, предварительно активированные нагревом в течении 60 мин при 105°C в сушильном шкафу. Растворы образцов готовили в смеси метанол/ацетонитрил (75/25 об.) и наносили на стартовую линию хроматографической пластинки микрошприцами (Hamilton, США) объемом 10 и 100 мкл. Затем пластинку высушивали на воздухе и помещали в камеру, предварительно насыщенную парами подвижной фазы (ПФ). В качестве ПФ использовали смеси

растворителей в различном соотношении (табл. 1). После поднятия фронта ПФ на 80-90% высоты пластинки от линии старта, ее вынимали и сушили на воздухе в течение 10 мин. Детектирование анализов осуществляли, просматривая пластинки в камере при облучении УФ светом ($\lambda=254$ нм). Концентрация раствора диоксидина составляла 5 мг/см³, примесей 0.5 мг/см³. Растворы для проверки пригодности хроматографической системы (ППХС) имели концентрацию 0.1 и 0.2% по отношению к анализируемой субстанции.

Для количественной оценки содержания родственных примесей диоксидина был проведен анализ ВЭЖХ на хроматографе Waters Alliance (США) со спектрофотометрическим детектором при $\lambda=242$ нм. Разделение проводили на колонке «Hydrosphere C18», 3 мкм, 150x4.6 мм, УМС (Япония). ПФ состояла из раствора фосфорной кислоты 0.1% (А) и ацетонитрила (В). Хроматографический анализ проводили в градиентном режиме (соотношение элюентов А:В от 95:5 до 60:40); скорость потока 1.0 см³/мин; температура колонки 30°C; объем вводимой пробы 5 мкл. Растворитель представляет собой смесь фосфорной кислоты (0.1%)/ацетонитрила (95/5), концентрация испытуемого раствора 0.25 мг/см³.

Обсуждение результатов

Метод ТСХ имеет значительные ограничения при анализе родственных примесей: низкая специфичность и чувствительность, невозможность объективной

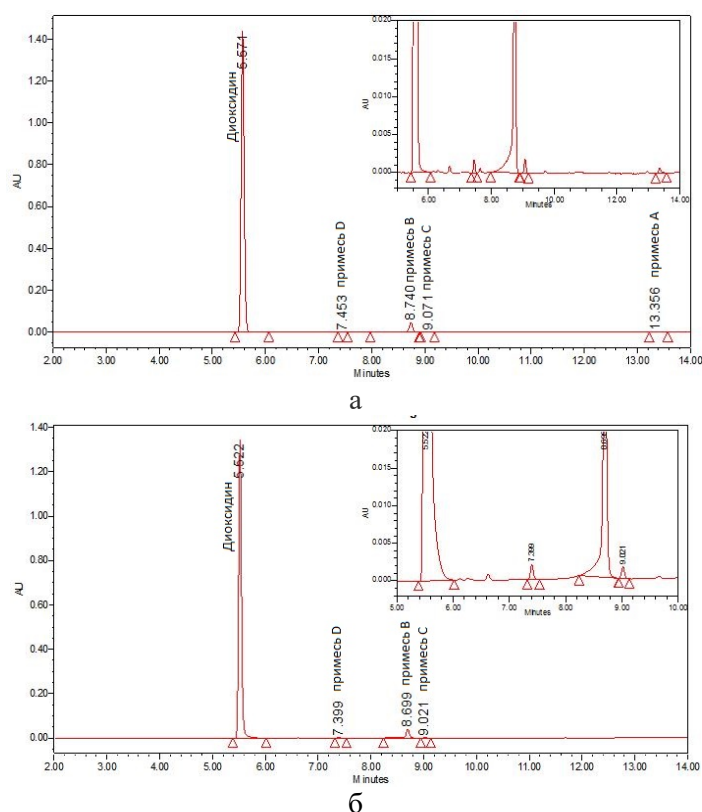


Рис. 1. Хроматограммы, полученные методом ВЭЖХ, для субстанций диоксидина I (а) и II (б).

Fig. 1. Chromatograms obtained by HPLC for dioxidine substances I (a) and II (b).

количественной оценки вещества. Поэтому для разделения и количественного определения примесей диоксидина использовали метод ВЭЖХ как более информативный. Сначала в статье будет приведено описание результатов, полученных с применением ЖХ, затем будут представлены данные ТСХ.

Метод ВЭЖХ. Метод ВЭЖХ применяется для определения диоксидина в биологических жидкостях и тканях [18, 19]. Однако анализ примесей не являлся целью этих исследований. В патенте [20] авторы указывают на присутствие дополнительных родственных примесей помимо хиноксидина. В нашей работе выделены три новые родственные примеси (В, С, D) диоксидина.

На рисунке 1а приведена хроматограмма субстанции I. На ней присутствуют пики диоксидина и его четырех родственных примесей. Пик в области 13.35 мин соответствует примеси А. Хиноксидин является исходным веществом,

из которого посредством гидролиза получают диоксидин. Стоит отметить, что хиноксидин легко гидролизуется, поэтому примесь А присутствует в незначительном количестве или часто полностью отсутствует на хроматограммах. Так, например, в субстанции II, которая длительное время (3 года) хранилась в защищенном от света месте с доступом влаги воздуха, пик, соответствующий примеси А, отсутствует. При этом в анализируемых субстанциях содержание примесей В, С и D близкое и составляет 2.46, 0.14, 0.06% для субстанции I, и 2.21, 0.13, 0.08% для субстанции II. Было установлено, что примеси В и D образуются из диоксидина в результате окислительно-восстановительных реакций. Вероятно, примесь В представляет собой описанный в литературе полуацеталь диоксидина [21]. В то время как, примесь С является промежуточным продуктом реакции при синтезе диоксидина из хиноксидина.

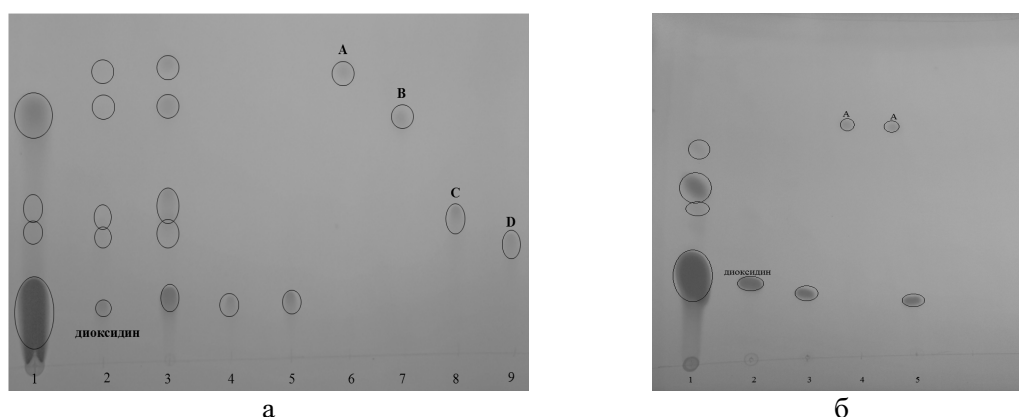


Рис. 2. Хроматограммы субстанции диоксидина II, полученные методом ТСХ в подобранных нами условиях (а) и описанных в ГФ РФ (б). (2 а) Концентрации веществ: 1, 4, 5 – субстанция 500 мкг, 0.5 мкг (0.1%) и 1 мкг (0.2%) соответственно; 2 и 3 – раствор ППХС, 0.5 мкг и 5 мкг (0.1 и 1% соответственно); 6, 7, 8, 9 – примеси А, В, С, D 5 мкг (1%). (2 б) Концентрации веществ: 1, 2, 3 – субстанция 500 мкг, 5 мкг (1%) и 2 мкг (0.4%) соответственно; 4 – примесь А 1 мкг (0.2%); 5 – раствор ППХС, 1 мкг хиноксидина и 2 мкг субстанции (0.2 и 0.4% соответственно).

Fig. 2. Chromatograms of the dioxidine II substance, obtained by TLC under the conditions selected by us (a) and described in the State Pharmacopoeia of the Russian Federation (b). (2 a) Substance concentrations: 1, 4, 5 – substance 500 μg , 0.5 μg (0.1%) and 1 μg (0.2%) respectively; 2 and 3 – SST solution, 0.5 μg and 5 μg (0.1 and 1%, respectively); 6, 7, 8, 9 – A, B, C, D impurities, 5 μg (1%). (2 b) Substance concentrations: 1, 2, 3 – substance 500 μg , 5 μg (1%) and 2 μg (0.4%), respectively; 4 – impurity A 1 μg (0.2%); 5 – SST solution, 1 μg of quinoxidine and 2 μg of the substance (0.2 and 0.4%, respectively).

Метод ТСХ. Одной из задач было подобрать условия проведения ТСХ таким образом, чтобы получить информацию о содержании каждой примеси диоксидина по отдельности. При этом анализ субстанции в соответствии с требованиями ГФ РФ дает данные о суммарном содержании примесей и позволяет отдельно оценить только примесь А. В качестве среды растворения для примесей нами были проанализированы отдельные растворители и их смеси. При этом учитывали, что примеси плохо растворимы в воде. Кроме того, в водном растворе диоксидина содержание примесей В и D растет значительно быстрее по сравнению с неводными средами. Поэтому применение воды при работе с диоксидином было ограничено. В качестве растворителя для примесей была выбрана смесь метанол/ацетонитрил (75/25). В работе были исследованы более 10 элюирующих систем с различным значением полярности,

определенной с применением индекса полярности Снайдера (табл. 1). Наиболее подходящей элюирующей системой была смесь дихлорметан/ацетонитрил (50/50). На рисунке 2а приведены результаты ТСХ для субстанции II диоксидина, полученные в условиях, которые были выбраны как наиболее предпочтительные для обнаружения всех родственных примесей данной АФС. Раствор для ППХС был получен смешиванием индивидуальных растворов диоксидина и его четырех родственных примесей. Для раствора ППХС с концентрацией 1% в подобранных условиях наблюдается удовлетворительное разделение хроматографических зон всех четырех примесей и самой субстанции диоксидина (3, рис. 2а). Однако визуальное фиксирование примесей при уменьшении их концентрации до 0.1% осложнено нечетким и размытым контуром их зон сорбции (2, рис. 2а). Стоит отметить, что зоны сорбции инди-

видуальных примесей С и D расположены близко и имеют небольшой «шлейф» (8, 9 рис. 2а). В результате хроматографического анализа субстанции II на пластине наблюдаются пятна трех примесей. Поскольку зоны сорбции С и D частично перекрываются, не представляется возможным однозначно установить присутствие примеси D, содержание которой составляет 0.08% (данные ВЭЖХ), что меньше предела визуального фиксирования. В тоже время в данной субстанции содержание примеси В составляет 2.21% (данные ВЭЖХ), что выше допустимых значений для суммарной концентрации примесей в соответствии с требованиями ГФ РФ (не более 1%). Установить такое значительное превышение содержания примеси В по яркости его пятна не представляется возможным. Следовательно, метод ТСХ не подходит для контроля содержания примесей субстанции диоксидина.

Для субстанции II диоксидина приведена также хроматограмма (рис. 2б), полученная по методике, описанной в ГФ РФ. Раствор ППХС (концентрация 0.2%) в данном случае представляет собой смесь индивидуальных растворов субстанции и примеси А. В соответствии с требованиями, приведенными в фармакопее, можно только оценить суммарное содержание всех примесей диоксидина по совокупности величины и интенсивности окраски зон. Однако, такая оценка является относительной и зависит от многих факторов (освещенности, квалификации исследователя и т.п.). При этом видно, что на хроматограмме субстанции присутствуют 3 хроматографические зоны, которые, вероятно, соответствуют её примесям, зона самой субстанции сильно размыта.

Список литературы/References

1. Szajek A.Y., Chess E., Johansen K., Gratzl G., Gray E., Keire D., Al-Hakim A. The US regulatory and pharmacopeia response to the global heparin contamination

Заключение

Таким образом, варьирование условий метода ТСХ не позволяет получить данные необходимые для объективной оценки качества субстанции и её безопасности, что связано с ограничениями самого метода. Напротив, метод ВЭЖХ делает возможным количественное определение отдельных родственных примесей в субстанции диоксидина даже при их низком содержании.

Определение содержания примесей является важным этапом в оценке качества АФС, поскольку их потенциальный вклад в побочные эффекты ЛС достаточно велик. При этом профиль примесей ЛС зависит от многих факторов: пути синтеза, происхождения и чистоты исходных материалов и реагентов, метода очистки и условий хранения. Различные примеси могут возникать из-за изменения этих параметров. Поэтому используемые методы анализа должны обеспечивать специфичность, точность и воспроизводимость необходимые для контроля содержания уже известных примесей и своевременного обнаружения новых. Пересмотр и актуализация методов анализа АФС с внесением соответствующих изменений в фармакопею должен быть своевременным и систематическим.

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.

crisis. *Nat. biotechnol.* 2016; 34(6): 625-630. <https://doi.org/10.1038/nbt.3606>

2. Volpi N., Maccari F., Suwan J., Linhardt R.J. Electrophoresis for the analysis of heparin purity and quality. *Electrophoresis.*



- 2012; 33(11): 1531-1537. <https://doi.org/10.1002/elps.201100479>
3. Wahl O., Holzgrabe U. Amino acid analysis for pharmacopoeial purposes. *Talanta*. 2016; 154: 150-163. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.071>
4. Kamb M.L., Murphy J.J., Jones J.L., Caston J.C., Nederlof K., Horney L.F., Swygert L.A., Falk H., Kilbourne E.M. Eosinophilia-myalgiasyndrome in l-tryptophan-exposed patients. *Jama*. 1992; 267: 77-82.
5. Hyun M.H., Jeong E.D., Shin M.S., Jin J.S. A comparison of analytical methods for the content and purity of cefradine. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008; 29(6): 1185-1189. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2008.29.6.1185>
6. Hendrix C., Roets E., Bervoets V.R., Thomas J., Pijcke M., Busson R., Hoogmartens J. Synthesis of potential impurities of cefalexin and cefradine. *Archiv der pharm.* 1994; 327(4): 215-219. <https://doi.org/10.1002/ardp.19943270405>
7. Crombez E., Bens G.A., Van der Weken G., Van den Bossche W., De Moerloose P. Application of thin layer and high performance liquid chromatography to the separation and determination of cephalixin in cephadrine, in bulk powder and in pharmaceuticals. *Chromatographia*. 1978; 11(11): 653-657. <https://doi.org/10.1007/BF02269000>
8. Yongxin Z., Hendrix C., Busson R., Janssen G., Roets E., Hoogmartens J. Isolation and structural elucidation of an impurity of cefradine. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1994; 12(9): 1137-1140. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(94\)00042-5](https://doi.org/10.1016/0731-7085(94)00042-5)
9. Hendrix C., Yongxin Z., Pijcke M., Roets E., Hoogmartens J. A comparative study of LC methods for analysis of cefradine. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1993; 11(7): 595-599. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(93\)80010-X](https://doi.org/10.1016/0731-7085(93)80010-X)
10. Beckett A.H., Ali H.M. Artifacts produced by using dichloromethane in the extraction and storage of some antihistaminic drugs. *J. Chromatogr. A*. 1979; 177(2): 255-262. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)96321-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)96321-6)
11. Li M., Ahuja E.S., Watkins D.M. LC-MS and NMR determination of a dichloromethane artifact adduct, cyproheptadine chloromethochloride. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003; 31(1): 29-38. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00599-X](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00599-X)
12. Zhu S., Jiang J., Liu Y., Zou W., Hu P., Lu Y., Structural identification of the related substances of lorazepam tablets by LC-MS. *J. China Pharm. Univ.* 2021: 555-565.
13. Jatoi W.B., Shar G.Q., Makheja P.M. Scope of harmonization of pharmacopoeial liquid chromatography (LC) methods for diazepam and its related substances. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 2015; 16(1): 6-9.
14. Bonfilio R., De Araujo M.B., Salgado H. R. N. Recent applications of analytical techniques for quantitative pharmaceutical analysis: a review. *WSEAS Trans. Biol. Biomed.* 2010; 7(4): 316-338.
15. Leistner A., Holzgrabe U. Impurity profiling of dapsone using gradient HPLC method. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2021; 198: 113982. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.113982>
16. Stefanowicz Z., Stefanowicz J., Mulas K. Determination of tropicamide and its major impurity in raw material by the HPLC-DAD analysis and identification of this impurity using the off-line HPLC-FT-IR coupling. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2009; 49(2): 214-220. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2008.10.024>
17. Golubitckiy G.B., Kulikov A.L. Khromatograficheskiye svoystva Arbidola i kolichestvennoe opredelenie ego primesej metodom obrashchenno-fazovoj vysokojefektivnoj zhidkostnoj khromatografii, *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2019; 12(6): 981-988. (In Russ.)
18. Temenchuk K.P., Dvoryantsyeva G.G., Musatova I.S., Elina A.S. Photochemical reactions of 2, 3-bis (hydroxymethyl) quinoxaline 1, 4-di-N-oxide (dioksidin). *Pharm. Chem. J.* 1984. Vol. 18(12), pp. 848-853. <https://doi.org/10.1007/BF00768342>.
19. Budanova L.I., Vigdorichik M.M., Elina A.S., Kuzovkin V.A., Musatova I.S.,



Padeiskaya E.N., Sokolov S.D. Investigation of the metabolism of dioxidin. *Pharm. Chem. J.* 1980; 14(1): 4-9.

20. Morgunina L.V., Volodina T.V. Patent RF, № 2 517 761 C1, 2014.

21. Temenchuk K.P., Dvoryantseva G.G., Musatova I.S., Elina A.S. Investigation of the kinetics of the redox reactions of dioxidine. *Pharm. Chem. J.* 1984; 18(5): 340-345. <https://doi.org/10.1007/BF00766670>

Информация об авторах / Information about the authors

Н.А. Образцова – к.х.н., научный сотрудник, АО «Валента Фарм», Щелково, Россия

А.А. Самсонов – главный научный сотрудник, АО «Валента Фарм», Щелково, Россия

В.С. Бережной – младший научный сотрудник АО «Валента Фарм», Щелково, Россия

В.Н. Шмелева –руководитель управления по исследованиям и разработкам, АО «Валента Фарм», Щелково, Россия

Н.А. Голубева –директор по НИОКР, АО «Валента Фарм», Щелково, Россия

N.A. Obratsova– Ph.D (chemistry), JSC "Valenta Pharm", researcher, Shchelkovo, Moscow region, Russia, e-mail:Nadezhda.Obratsova@valentapharm.com; ORCID: 0000-0002-3239-9613

A.A. Samsonov – JSC "Valenta Pharm", chief researcher, Shchelkovo, Moscow region, Russia, e-mail:aleksey.samsonov@valentapharm.com; ORCID: 0000-0002-3557-3824;

V.S. Berezhnoy – JSC "Valenta Pharm", junior researcher, Shchelkovo, Moscow region, Russia, e-mail: Valentin.Berezhnoy@valentapharm.com; ORCID: 0000-0002-1035-8239;

V.N. Shmeleva – JSC "Valenta Pharm", head of research and development, Shchelkovo, Moscow region, Russia, e-mail: Varvara.Shmeleva@valentapharm.com; ORCID: 0000-0001-6973-0405;

N.A. Golubeva – JSC "Valenta Pharm", R&D director, Shchelkovo, Moscow region, Russia, e-mail: natalia.golubeva@valentapharm.com; ORCID: 0000-0002-4065-8494

Статья поступила в редакцию 26.05.2023; одобрена после рецензирования 11.12.2023; принята к публикации 20.12.2023.

The article was submitted 26.05.2023; approved after reviewing 11.12.2023; accepted for publication 20.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11868

Одновременная дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция и ГХ-МС-определение ПХБ и ПАУ в природных водах

Зауаль Ахлоевич Темердашев✉,

Татьяна Артемовна Червонная, Татьяна Николаевна Мусорина

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, arttat718@gmail.com✉

Аннотация. Объектом исследования данной работы являются полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полиароматические углеводороды (ПАУ) – суперэкоксиканты и широко распространенные органические загрязнители природных вод. Опасность их заключается в острой токсичности, кумулятивном действии и отдаленных последствиях на живые организмы, степень загрязненности водной экосистемы оценивают по содержаниям индикаторных соединений, из ПАУ таковыми являются 16, ПХБ-7 поллютантов. Оценка содержания этих суперэкоксикантов при их одновременном присутствии в природных водах – актуальная задача экологического мониторинга для получения достоверной информации об уровне загрязненности акватории. Целью данного исследования является оценка возможности дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (DLLME) полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов и ГХ-МС определение в природных водах при совместном присутствии. Для достижения поставленной цели изучили особенности одновременного извлечения и определения ПАУ и ПХБ из природных вод. Выбранный диапазон определяемых концентраций аналитов обусловлен встречающимися в литературе данными экологического мониторинга и предельно допустимыми концентрациями (ПДК) исследуемых компонентов в природных водах. Схожесть применяемых вариантов извлечения и детектирования ПАУ и ПХБ позволила обосновать подход к выбору универсальной схемы пробоподготовки при одновременном извлечении и ГХ-МС определении обоих классов аналитов. Изучили возможности модификаций DLLME-извлечения ПАУ и ПХБ, различающихся способом диспергирования и природой экстрагента, сочетающихся с хроматомасс-спектрометрическим определением аналитов. Одновременного извлечения суперэкоксикантов достигали применением DLLME с бинарным диспергирующим агентом – 500 мкл ацетона + 500 мкл ацетонитрила и 150 мкл хлороформа в качестве экстрагента. Хлороформный экстракт после DLLME-извлечения аналитов без перерастворения использовали при ГХ-МС определении 16 ПАУ и 7 ПХБ на специфической капиллярной колонке длиной 60 м с привитой фазой 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана при постепенном нагреве термостата от 60 до 290°C. Использование режима заданных ионов (SIM) повысило надежность идентификации компонентов в матрицах природных вод. Изучили возможность взаимного влияния экотоксикантов на их извлечение при совместном присутствии. Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция с бинарным диспергирующим агентом обеспечила одновременное извлечение аналитов на уровне 80-97%. Предложенная схема анализа позволила проводить ГХ-МС определение 16 ПАУ и 7 ПХБ при совместном присутствии в природных водах в широком диапазоне концентраций (0.02-40 мкг/дм³) с точностью 7-18% (ПАУ), 11-18% (ПХБ). Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости для ПАУ находились в диапазонах 3.1-6.5%, 4.3-7.7%, соответственно, а для ПХБ 2.8-5.3%, 3.4-6.0%.

Ключевые слова: полиароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, одновременное извлечение, дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция, природная вода.

Для цитирования: Темердашев З.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н. Одновременная дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция и ГХ-МС-определение ПХБ и ПАУ в природных водах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1069-1079. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11868>



Original article

A simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS determination of PCBs and PAHs in nature waters

Zauul A. Temerdashev[✉], Tatiana A. Chervonnaya, Tatiana N. Musorina

Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, arttat718@gmail.com [✉]

Abstract. The subject of this study is polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – super ecotoxicants and widely distributed organic pollutants in natural waters. Their danger lies in acute toxicity, cumulative action, and long-term effects on living organisms. The degree of water ecosystem pollution is assessed based on the levels of indicator compounds, with 16 PAHs and 7 PCBs. Assessing the levels of these super ecotoxicants when they are simultaneously present in natural waters is an urgent task of ecological monitoring in order to obtain reliable information about the pollution level of the water body. The aim of this study is to evaluate the possibility of dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) of PCBs and PAHs and GC-MS determination in natural waters in their simultaneous presence. To achieve the set goal, the peculiarities of simultaneous extraction and determination of PAHs and PCBs from natural waters were studied. The selected range of analyte concentrations was determined based on literature data on environmental monitoring and the maximum allowable concentrations (MAC) of the investigated components in natural waters. The similarity of the applied methods for extraction and detection of PAHs and PCBs allowed for the justification of the approach to selecting a universal sample preparation scheme for simultaneous extraction and GC-MS determination of both classes of analytes. The possibilities of modifications of DLLME extraction of PAHs and PCBs, differing in dispersion method and nature of the extractor, were studied in combination with chromatographic-mass spectrometric determination of the analytes. Simultaneous extraction of super-toxicants was achieved by applying DLLME with a binary dispersant – 500 µl acetone + 500 µl acetonitrile and 150 µl chloroform as the extractor. The chloroform extract after DLLME extraction of the analytes without re-dissolution was used for GC-MS determination of 16 PAHs and 7 PCBs on a specific 60 m long capillary column with a 5% polyarylene + 95% dimethylpolysiloxane stationary phase with gradual heating of the thermostat from 60 to 290°C. Using the selected ion monitoring (SIM) mode increased the reliability of component identification in matrices of natural waters. The possibility of mutual influence of ecotoxicants on their extraction in the presence of each other was studied. Dispersive liquid-liquid microextraction with a binary dispersant provided simultaneous extraction of analytes at a level of 80-97%. The proposed analysis scheme allowed for GC-MS determination of 16 PAHs and 7 PCBs in the presence of each other in natural waters over a wide range of concentrations (0.02-40 µg/L) with an accuracy of 7-18% (PAHs) and 11-18% (PCBs). The relative standard deviations of repeatability and reproducibility for PAHs were in the ranges of 3.1-6.5% and 4.3-7.7%, respectively, and for PCBs 2.8-5.3% and 3.4-6.0%.

Keywords: polyaromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, simultaneous extraction, dispersive liquid-liquid microextraction, natural waters.

For citation: Temerdashev Z.A., Chervonnaya T.A., Musorina T.N. A simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS determination of PCBs and PAHs in nature waters. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1069-1079. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11868>

Введение

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полиароматические углеводороды (ПАУ) являются суперэкоотоксикантами и широко распространенными органическими загрязнителями природных вод. Данные экологических мониторингов свидетельствуют о возможности их одновременного присутствия в природных водах, особенно в индустриально-развитых регионах [1, 2]. Значительная

опасность ПАУ и ПХБ заключается в острой токсичности, их кумулятивном действии и отдаленных последствиях на живые организмы. Данные суперэкоотоксиканты в природных водах распространены неравномерно, от сотых долей до 1000 нг/дм³ и более [3-5]. Для большинства индивидуальных ПАУ и ПХБ в России нет ПДК, за исключением бенз[а]пирена, три- и пентахлорбифенилов [6].



Степень загрязненности исследуемой водной экосистемы оценивают по содержаниям индикаторных соединений. Из ПАУ таковыми являются 16 поллютантов – нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен и индено[1,2,3–с,d]пирен [7]. Среди ПХБ индикаторными соединениями определены ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-180, как наиболее часто встречающиеся в объектах окружающей среды, а также диоксиноподобный ПХБ-118 [8].

Для определения суперэкотоксикантов в природных водах применяют газовую хроматомасс-спектрометрию (ГХ-МС) [9-11], обеспечивающую эффективное разделение большого количества изомеров и высокую надежность идентификации. Действующие аттестованные методики определения суперэкотоксикантов преимущественно предусматривают экстракцию и концентрирование аналитов, очистку экстракта и хроматографирование [12-13]. В исполнении они трудо- и времязатратны, сопровождаются значительными потерями аналитов, что отражается на метрологических характеристиках определения ПАУ или ПХБ в природных водах. В настоящее время разрабатываются подходы, предполагающие одновременное определение ПАУ и ПХБ, повышающие информативность и экспрессность анализа вод [14, 15]. Авторы [16] показали возможность твердофазной экстракции обоих классов суперэкотоксикантов со степенью извлечения ПХБ от 80 до 100%, а ПАУ – до 90%.

Повышение чувствительности, воспроизводимости и экспрессности определения аналитов достигают применением различных вариантов микроэкстракции [17]. Одновременная твердофазная микроэкстракция ПАУ и ПХБ из

вод показана на волокнах с полидиметилсилоксановыми покрытиями [18, 19], а также нанесенном на магнитную мешалку покрытии с последующей термодесорбцией аналитов [20]. В последнем случае степени извлечения четырнадцати ПАУ с тремя и более ароматическими кольцами варьировали от 73 до 91%, а шести ПХБ – от 48 до 83%.

Перспективным подходом извлечения и концентрирования органических загрязнителей с учетом требований зеленой химии является дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (DLLME), обеспечивающая минимизацию объемов используемых органических реагентов [21, 22]. Различные модификации данного вида экстракции применяют для извлечения хлорорганических пестицидов, ПАУ и ПХБ, различающиеся способом диспергирования и природой экстрагента, сочетающиеся с другими способами пробоподготовки и методами последующего детектирования аналитов [23-28]. Органический растворитель (экстрагент) и смешивающийся с водой и экстрагентом диспергирующий агент в традиционном варианте DLLME резко вводят в анализируемую пробу, в этих условиях равновесное состояние достигается в течение 3 минут благодаря большой площади поверхности контакта между экстрагирующим растворителем и пробой воды [22]. В качестве экстрагента для извлечения ПАУ и ПХБ в большей степени применяют хлорорганические растворители – тетрахлорэтилен, хлороформ, дихлорметан, хлорбензол, а диспергирующего агента – ацетон, метанол, ацетонитрил [22, 23, 29]. Авторы [30] достигли высокой эффективности извлечения ПАУ различной молекулярной массы из вод использованием бинарного диспергирующего агента (ацетон + ацетонитрил).

Применяемые подходы для извлечения и детектирования ПАУ и ПХБ схожи, что позволяет предположить возможность

универсализации пробоподготовки при одновременном извлечении и ГХ-МС определении обоих классов аналитов. Целью данного исследования является оценка возможности DLLME-извлечения полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов и их ГХ-МС определение в природных водах при совместном присутствии.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. Для проведения исследования применяли растворители: хлороформ (ACS reagent grade, $\geq 99.8\%$ purity – Acros Organic, Belgium); ацетонитрил (gradient grade, $\geq 99.9\%$), ацетон (HPLC grade, $\geq 99.8\%$), гексан (ACS reagent grade, $\geq 99.5\%$) фирмы Sigma-Aldrich (USA) и Merck (Germany), ультрачистую воду, подготовленную на установке Milli-Q system (Millipore, Bedford, MA, USA).

В работе использовали стандартные образцы полихлорбифенилов – смесь ПХБ (ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153, и ПХБ-180), ПХБ-118 в изооктане с концентрацией каждого аналита 10 мкг/см^3 (Dr. Ehrenstorfer, Germany). В качестве внутреннего стандарта применяли ПХБ-166 в изооктане с концентрацией 10 мкг/см^3 (Dr. Ehrenstorfer, Germany).

Определение ПАУ проводили с использованием стандартных растворов индивидуальных соединений в ацетонитриле – нафталина, флуорена, аценафтена, аценафтилена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]-флуорантена, бенз[а]пирена, дибенз[а, h]-антрацена и бенз[g, h, i]перилена (НПО «Экрос», Санкт-Петербург, Россия); аналитические стандарты ПАУ в циклогексане – индено[1,2,3-с, d]пирен, бенз[е]пирен (Sigma-Aldrich, США). Бенз[е]пирен использовали в качестве внутреннего стандарта. Концентрация каждого ПАУ в растворах составляла 200 мкг/мл , кроме стандартов дибенз[а, h]антрацена, бенз-

[g, h, i]перилена, бенз[е]пирена и индено[1,2,3-с, d]пирена, в которых концентрация аналитов была 100 мкг/см^3 .

Оборудование. Для проведения хроматографических исследований применяли систему, включающую хроматограф и моноквадрупольный масс-спектрометрический детектор «Shimadzu GCMS-QP2020» (Япония). Ультразвуковую обработку образцов проводили на установке «Гранд 57-35» (Россия). Хлороформный экстракт отделяли центрифугой С 2201 «Liston» (Россия). Для идентификации аналитов использовали интегрированные библиотеки масс-спектров «Wiley8» и «NIST-17.1» и времена удерживания индивидуальных стандартных растворов ПАУ и ПХБ.

ГХ/МС определение ПАУ и ПХБ в воде. ГХ/МС определение аналитов проводили при температурном программировании термостата: $60^\circ\text{C}/1 \text{ мин}$ – нагрев $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ – $170^\circ\text{C}/3 \text{ мин}$ – нагрев $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ – $280^\circ\text{C}/8 \text{ мин}$ – нагрев $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ – $290^\circ\text{C}/25 \text{ мин}$. Повышения чувствительности и минимизацию влияния матрицы достигали в режиме мониторинга заданных ионов SIM: ПХБ – 252, 296, 326, 360, 392; ПАУ – 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278. Разделения аналитов достигали на капиллярной колонке «Zebron-5ms», 60 м , 0.25 мм x 0.25 мкм с привитой фазой – 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана. Интегрирование пиков хроматограмм проводили программным обеспечением GCMSsolution Version 4.45.

Экстракция аналитов. К 10 см^3 не содержащей определяемые компоненты воды добавляли стандартные растворы ПХБ и ПАУ в соотношении 1:1, 1:5 и 1:10, соответственно. Затем в раствор вносили по 100 нг внутренних стандартов – ПХБ-166 и бенз[е]пирен, шприцем на 2 см^3 резко вносили смесь для DLLME с бинарным диспергирующим растворите-

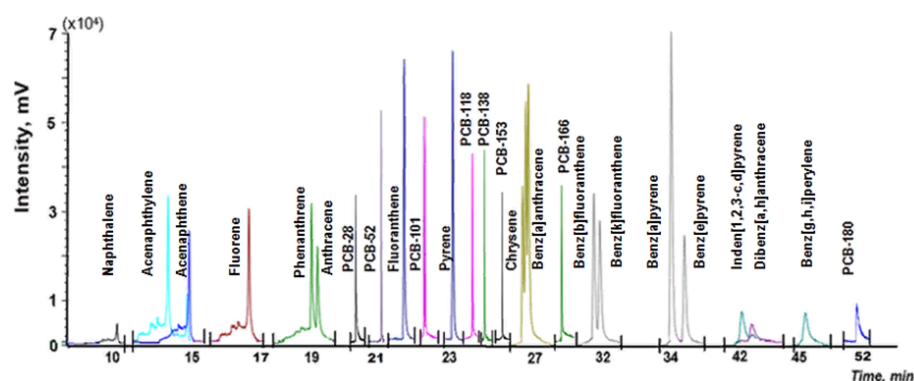


Рис. 1. ГХ-МС хроматограмма гексанового раствора смеси ПАУ и ПХБ с концентрацией каждого 0.05 мкг/см^3 , ПХБ-166 и бенз[е]пирен – внутренние стандарты
Fig. 1. GC-MS chromatogram of a hexane solution of a mixture of PAHs and PCBs with a concentration of 0.05 mcg/cm^3 each, PCBs-166 and benz[e]pyrene – internal standards

лем состава – 150 мкл хлороформа (экстрагент), 500 мкл ацетона и 500 мкл ацетонитрила (диспергирующая смесь). Экстракционную систему встряхивали, проводили ультразвуковую обработку в течение 6 мин при 35 кГц. Полученную смесь центрифугировали 2 минуты со скоростью вращения ротора центрифуги 2600 об/мин. для отделения и последующего хроматографирования органической фазы.

Обсуждение результатов

ГХ-МС определение ПАУ и ПХБ различного строения при совместном присутствии в природных водах. Хлороформный экстракт после DLLME-извлечения аналитов без перерастворения использовали для их ГХ-МС определения, что упростило процедуру анализа. Эффективное хроматографическое разделение 17 ПАУ и 8 ПХБ достигали применением специфической капиллярной колонки длиной 60 м с привитой фазой 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана при постепенном нагреве термостата в 3 этапа от 60 до 290°C (рис. 1). Использование режима заданных ионов (SIM) повысило надежность идентификации определяемых компонентов в сложных матрицах природных вод.

После подготовки проб воды к анализу проводили ГХ-МС определение ПАУ и

ПХБ по градуировочному графику с использованием стандартных образцов. Были установлены коэффициенты корреляции (R^2), близкие к 0.99, а также пределы обнаружения ($\text{П}_{\text{обн}}$, 3σ) и определения ($\text{П}_{\text{опр}}$, 10σ). В этих условиях возможно определение нафталина, аценафтена, аценафтилена и флуорена на уровне 0.01 мкг/дм^3 , а фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, бенз[а]пирена, бенз[к]флуорантена, бенз[б]флуорантена, хризена, дибенз[а, h]антрацена и бенз[g, h, i]перилена – на уровне 0.0075 мкг/дм^3 . Пределы определения ПХБ в водах оказались на уровне от 0.02 мкг/дм^3 .

Экстракция ПАУ и ПХБ при совместном присутствии с использованием DLLME. DLLME-извлечение ПХБ из вод в оптимизированных условиях с использованием экстракционной смеси – хлороформ, дихлорметан, четыреххлористый углерод, изопропиловый и этиловый спирты, ацетон и этилацетат, позволяет экстрагировать в хлорорганический растворитель аналиты со степенями извлечения 90-105% и проводить их ГХ-МС определение на уровне от 0.025 мкг/дм^3 [31]. Для уменьшения количества применяемых органических растворителей в качестве диспергирующего агента для DLLME предложена бинарная смесь – ацетон+ацетонитрил [30], которая отвечает концепции зеленой химии. Данная

Таблица 1. Степени извлечения ПХБ из образцов природной воды
 Table 1. Extraction degree of PCB from natural water samples

С _{ПАУ} , мкг/дм ³	С _{ПХБ} , мкг/л	Степень извлечения, %						
		ПХБ- 28	ПХБ- 52	ПХБ- 101	ПХБ- 118	ПХБ- 138	ПХБ- 153	ПХБ- 180
0.02	0.02	85±3	83±1	82±2	81±6	83±1	80±3	81±2
	0.1	83±3	86±1	86±2	85±6	81±1	85±3	82±2
	0.2	88±3	89±1	84±2	80±6	84±1	82±4	83±2
0.4	0.4	84±3	88±1	86±2	83±6	85±1	84±3	82±2
	2	88±3	91±1	84±2	83±6	84±1	83±4	82±2
	4	88±3	87±1	87±2	85±3	82±1	82±4	83±2
4	4	87±3	88±1	85±2	83±3	83±1	81±4	85±2
	20	84±3	85±1	84±2	81±4	80±1	83±3	81±1
	40	81±2	79±1	73±2	74±5	71±1	70±4	73±2

схема экстракции оказалась универсальной ввиду высокой эффективности извлечения ПАУ различной молекулярной массы (91-99%) из природных вод.

С учетом полученных результатов рассмотрели применимость одновременного DLLME-извлечения ПАУ и ПХБ из образцов природных вод с использованием диспергирующего агента – ацетон+ацетонитрил. Для этого провели серию экспериментов в оптимизированных условиях, включающих добавление к 10 см³ образца воды смеси для микроэкстракции – 150 мкл хлороформа, 500 мкл ацетона и 500 мкл ацетонитрила, ультразвуковую обработку в течение 6 минут при 35 кГц и последующее центрифугирование в течение 2 минут и 2600 об/мин. Возможность совместного экстрагирования ПАУ и ПХБ из вод оценивали на модельных образцах природной воды, содержащих 0.02, 0.4 и 4 мкг/дм³ каждого ПАУ, куда вносили смесь исследуемых ПХБ в эквивалентных отношениях. Выбранный диапазон концентраций аналитов обусловлен наиболее часто встречающимися в литературе данными экологического мониторинга природных вод [3, 4] и ПДК по исследуемым компонентам. Результаты проведенных экспериментов показали отсутствие мешающего влияния аналитов – степени извлечения ПАУ (91-99%) были близки к полученным ранее данным [30]. По ПХБ этот показатель составил, %: ПХБ-28 (81-88), ПХБ-52 (80-91), ПХБ-

101 (82-87), ПХБ-118, ПХБ-138 и ПХБ-153 (80-85), ПХБ-180 (81-85).

По степени извлечения ПХБ (81-91%) такая схема уступает данным методики одновременного определения 22 аналитов (90-105%), учитывающей индивидуальные особенности их извлечения [31], но в этих условиях достигается одновременное DLLME-извлечение ПХБ и ПАУ из вод. Можно было полагать, что при одновременном присутствии этих экотоксикантов возможно влияние ПХБ ввиду большего их сродства к хлорорганическому экстрагенту при совместном извлечении с ПАУ. Для оценки возможности такого влияния проводили серию экспериментов с пяти- и десятикратными избытками ПХБ по отношению к нижнему (С_{ПАУ}= 0.02 мкг/дм³), среднему (С_{ПАУ}= 0.4 мкг/дм³) и верхнему (С_{ПАУ}= 4 мкг/дм³) уровню содержания ПАУ (таблица 1). При содержаниях ПАУ на уровне 0.02, 0.4 и 4 мкг/дм³ в воде и высоких концентрациях ПХБ (до 20 мкг/дм³) снижение степеней извлечения всех исследуемых компонентов не наблюдали.

При десятикратном избытке ПХБ (40 мкг/дм³) уменьшались степени извлечения всех ПАУ на 10-15% (рисунок 2а), в этих условиях также снижались степени извлечения ПХБ на 6-11% (рисунок 2б).

В условиях сильно загрязненных суперэкоксикантами природных вод объема

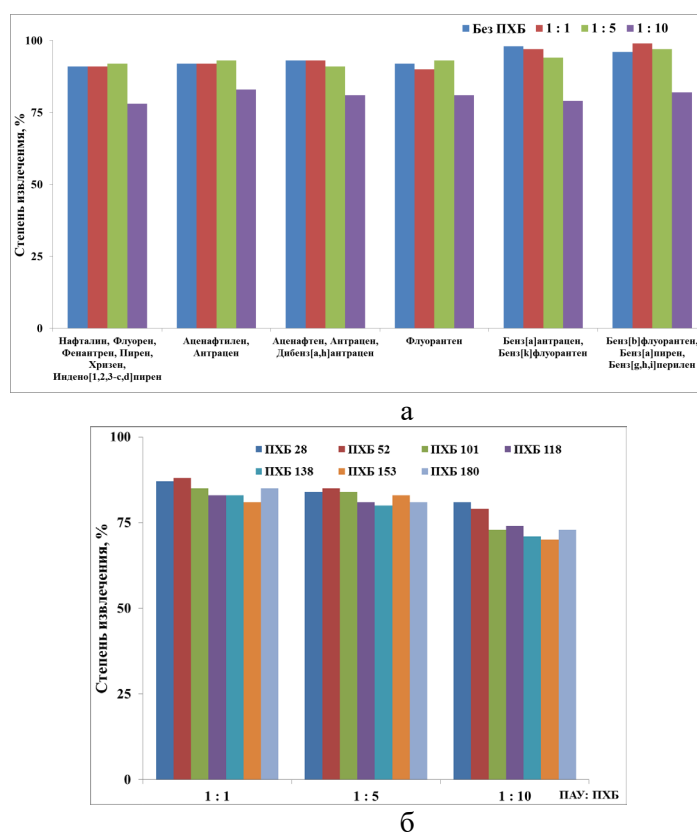


Рис. 2. Степени DLLME-извлечения экотоксикантов в условиях соэкстракции при различных соотношениях (а – ПАУ, б – ПХБ)
 Fig. 2. Extraction degree of DLLME of ecotoxikants under conditions of co-extraction at different ratios (a – PAHs, b – PCBs)

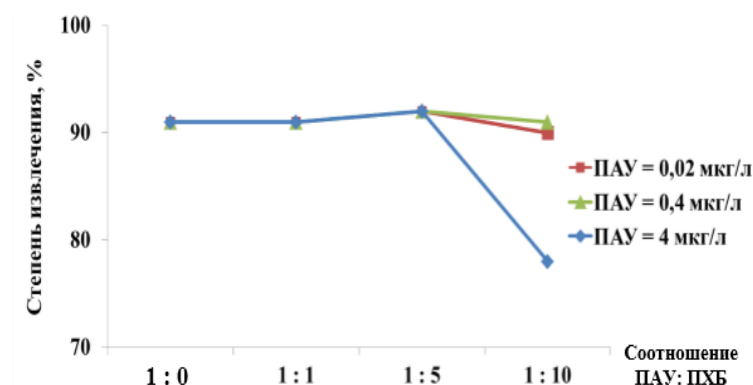


Рис. 3. Зависимость степени DLLME-извлечения суммы ПАУ (от 0.02 до 4 мкг/дм³) от суммарного содержания ПХБ в воде
 Fig. 3. Dependence of the degree of DLLME extraction of the amount of PAHs (from 0.02 to 4 mcg/l) on the total content of PCBs in water

капли экстрагента становится недостаточно для извлечения ПАУ и ПХБ (рис. 3). В случае, когда концентрация аналитов выше 20 мкг/дм³, можно провести экстракцию в два этапа и по результатам ана-

лиза первого и второго экстрактов рассчитать суммарную концентрацию аналитов до 40 мкг/дм³.

Предлагаемая схема анализа позволяет определять аналиты при совместном присутствии в природных водах в широком

Таблица 2. Метрологические показатели методики ГХ-МС-определения в водах с одновременным DLLME – извлечением ПАУ и ПХБ

Table 2. Metrological indicators of the GC-MS determination technique in waters with simultaneous DLLME extraction of PAHs and PCBs

Аналиты	Повторяемость (n=16), %		Воспроизводимость (n=6), %		Точность, %
	0.05 мкг/дм ³	20 мкг/дм ³	0.05 мкг/дм ³	20 мкг/дм ³	
ПХБ-28	5.7	5.1	6.5	6.1	18
ПХБ-52	6.1	5.6	6.9	6.3	15
ПХБ-101	4.8	4.5	6.1	6.0	15
ПХБ-118	4.7	4.5	5.7	5.5	14
ПХБ-138	5.0	4.4	5.8	5.3	15
ПХБ-153	4.3	4.0	5.3	5.0	12
ПХБ-180	4.8	4.2	5.6	5.2	11
Нафталин	6.9	6.5	7.7	7.0	17
Аценафтен	6.3	6.2	7.3	6.8	18
Флуорен	5.5	5.3	6.8	6.3	16
Аценафтилен	5.7	5.2	6.2	6.1	15
Фенантрен	5.1	4.8	6.3	6.2	16
Антрацен	5.2	4.9	6.4	6.0	14
Флуорантен	4.8	5.0	5.7	5.2	14
Пирен	5.0	4.8	6.0	5.8	13
Бенз[а]антрацен	4.4	4.4	6.3	6.0	12
Хризен	4.3	4.3	5.5	5.2	10
Бенз[б]флуорантен	3.9	4.5	4.9	4.3	9
Бенз[к]флуорантен	3.8	4.0	4.7	4.5	11
Бенз[а]пирен	4.0	3.8	4.9	4.4	7
Дибенз[а,h]антрацен	3.1	3.7	4.3	4.0	8
Бенз[g,h,i]перилен	3.5	3.7	4.3	4.1	9
Индено[1,2,3-c,d]пирен	3.7	3.5	4.2	3.9	8

диапазоне концентраций (0.02-40 мкг/дм³), т.е. ниже и значительно выше ПДК.

Повторяемость результатов анализа методики оценивали по 16 параллельным определениям в модельных образцах вод для двух уровней концентраций – 0.05 и 20 мкг/дм³ каждого аналита. Показатели воспроизводимости оценивали по результатам шестидневного эксперимента на этих уровнях концентраций ПАУ и ПХБ (таблица 2). Относительные стандартные отклонения (ОСКО) повторяемости для ПАУ находились в диапазоне 3.1-6.5%, для ПХБ 2.8-5.3%, воспроизводимости 4.3-7.7% (ПАУ), 3.4-6.0% (ПХБ), точность определения аналитов 7-18% (ПАУ), 11-18% (ПХБ).

Как видно, определение ПАУ и ПХБ при совместном присутствии в природ-

ных водах может быть реализовано с использованием дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с бинарным диспергирующим агентом с последующим ГХ-МС детектированием.

Заключение

Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция аналитов с бинарным диспергирующим агентом (ацетон+ацетонитрил) обеспечила их одновременное извлечение на уровне 80-97%. Разработанная схема анализа позволила проводить ГХ-МС определение 16 ПАУ и 7 ПХБ при совместном присутствии в природных водах в диапазоне 0.02-40 мкг/дм³ с точностью 7-18% (ПАУ), 11-18% (ПХБ).



Конфликт интересов

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

Список литературы/References

1. Manodori L., Gambaro A., Piazza R., Ferrari S., Stortini A.M., Moret I., Capodaglio G. PCBs and PAHs in sea-surface microlayer and sub-surface water samples of the Venice Lagoon (Italy), *Mar. Pollut. Bull.*, 2006; 52(2): 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.08.017>

2. Verweij F., Booi K., Satumalay K., Van der Molen N., Van der Oost R. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp, *Chemosphere.*, 2004; 54(11): 1675-1689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.002>

3. Yang J., Qadeer A., Liu M., Zhu J.-M., Huang Y.-P., Du W.-N., Wei X.-Y. Occurrence, source, and partition of PAHs, PCBs, and OCPs in the multiphase system of an urban lake, Shanghai, *Appl. Geochemistry.*, 2019; 106: 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.023>

4. Han D., J. Currell M. Persistent organic pollutants in China's surface water systems, *Sci. Total Environ.*, 2017; 580: 602-625. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.007>

5. Yang Y., Chen Z., Zhang J., Wu S., Yang L., Chen L., Shao Y. The challenge of micropollutants in surface water of the Yangtze River, *Sci. Total Environ.*, 2021; 780: 146537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146537>

6. SanPiN 1.2.3685-21 Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya. Available at: Ofitsial'nyi internet-portal pravovoi informatsii www.pravo.gov.ru. <https://docs.cntd.ru/document/573500115>.

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

N 0001202102030022. (accessed 3 February 2021). (In Russ.)

7. Environmental Protection Agency. Health Effects Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH); EPA 540/1-86-013; Environmental Criteria and Assessment Office: Cincinnati, OH, USA, 1984; 1-61.

8. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls / IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2013: Lyon, France). (IARC monographs on the valuation of carcinogenic risks to humans; vol. 107). 510 p

9. Guo L., Tan S., Li X., Lee H. K. Fast automated dual-syringe based dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples, *J. Chromatogr. A.*, 2016; 1438: 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.008>

10. Liu Q., Xu X., Wang L., Lin L., Wang D. Simultaneous determination of forty-two parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons using solid-phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry in drinking water, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2019; 181: 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.011>

11. Kuzukiran O., Yurdakok-Dikmen B., Totan F. E., Celik C., Orhan E. C., Bilir E. K., Kara E., Filazi A. Analytical Method Development and Validation for Some Persistent Organic Pollutants in Water and Sediments by Gas Chromatography Mass Spectrometry, *Int. J. Environ. Res.*, 2016; 10: 401-410.

12. PND F 14.1:2:3:4.204-04. Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod metodika



izmerenii massovykh kontsentratsii khlororganicheskikh pestitsidov i polikhlorirovannykh bifenilov v probakh pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod metodom gazovoi khromatografii. Federal'naya sluzhba po nadzoru v sfere prirodopol'zovaniya. 2018. 31 p. (In Russ.)

13. FR. 1.31.2019.33863. Massovaya kontsentratsiya politsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov v probakh pit'evykh, prirodnykh (presnykh i morskikh) i ochishchennykh stochnykh vod. Metodika izmerenii metodom gazovoi khromatogrammasspektrometrii. Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Kubanskii gosudarstvennyi universitet». 2018. 12 p. (In Russ.)

14. Ololade I. A., Arogunrerin I. A., Oladoja N. A., Ololade O.O., Alabi A. B. Concentrations and Toxic Equivalency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners in Groundwater Around Waste Dumpsites in South-West Nigeria, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2021; 80(1): 134-143. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00790-3>

15. Temerdashev Z. Musorina T. Chervonnaya T. Arutyunyan Z.V. Possibilities and Limitations of Solid-Phase and Liquid Extraction for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples, *J. Anal. Chem.*, 2021; 76(12): 1357-1370. <https://doi.org/10.1134/S1061934821120133>

16. Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namiesnik J. Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005; 382(6): 1383-1397. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3280-7>

17. Lorenzo-Parodi N., Kaziur W., Stojanović N., Jochmann A. M., Torsten C.

Schmidt Solventless microextraction techniques for water analysis, *TrAC.*, 2019; 113: 321-331. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.071>

18. Karacık B., Okay O.S., Henkelmann B., Pfister G., Schramm K.-W. Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments, *Mar. Pollut. Bull.*, 2013; 70: 258-265. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.031>

19. Wang J., Bi Y., Pfister G., Henkelmann B., Zhu K., Schramm K.-W. Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD), *Chemosphere.*, 2009; 75(8): 1119-1127. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.016>

20. Pérez-Carrera E., León León V. M., Gómez Parra A., González-Mazo E. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, 2007; 1170(1-2): 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.013>

21. Hashemi B., Zohrabi P., Kim K.-H., Shamsipur M., Deep A., Hong J. Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants, *TrAC.*, 2017; 97: 83-95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.014>

22. Rezaee M. Assadi Y. Hosseini M.-R.M. Aghaee E. Ahmadi F. Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction, *J. Chromatogr. A.*, 2006; 1116(1-2): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>

23. Ozcan S., Tor A., Aydın M.E. Determination of selected polychlorinated biphenyls in water samples by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas



- chromatography-mass-selective detection, *Anal. Chim. Acta.*, 2009; 647(2): 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.037>
24. Ozcan S. Analyses of polychlorinated biphenyls in waters and wastewaters using vortex-assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Sep. Sci.*, 2011; 34(5): 495-600. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000623>
25. Yurdakok-Dikmen B., Kuzukiran O., Filazi A., Kara E. Measurement of selected polychlorinated biphenyls (PCBs) in water via ultrasound assisted emulsification-microextraction (USAEME) using low-density organic solvents, *J. Water. Health.*, 2016; 14(2): 214-222. <https://doi.org/10.2166/wh.2015.177>
26. Tan, Y.H. Chai, M.K. Wong, L.S. A review on extraction solvents in the dispersive liquidliquid microextraction, *Malays. J. Anal. Sci.*, 2018; 22(2): 166-174. <https://doi.org/10.17576/mjas-2018-2202-01>
27. Farajzadeh M.A., Afshar M.M.R., Aghanassab M. Deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction, *Anal. Methods.*, 2016; 8(12): 2576-2583. <https://doi.org/10.1039/C5AY03189C>
28. Makos P., Przyjazny A., Boczkaj G. Hydrophobic deep eutectic solvents as “green” extraction media for polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples, *J. Chromatogr. A*, 2018; 1570: 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.07.070>
29. Rezaeia F., Bidari A., Birjandi A.P., Hosseini M.R.M., Assadi Y. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water, *J. Hazard. Mater.*, 2008; 158(2-3): 621-627. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.005>
30. Temerdashev Z., Prasad S., Musorina T., Chervonnaya T., Arutyunyan Z. Simultaneous Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Determination of Different Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water, *Molecules.*, 2022; 27: 8586. <https://doi.org/10.3390/molecules27238586>
31. Temerdashev Z., Chervonnaya T., Musorina T., Shpigun O. A new scheme of dispersive liquid-liquid microextraction of polychlorinated biphenyls having different degrees of chlorination from waters with subsequent identification by gas chromatography coupled with mass spectrometry, *Microchem. J.*, 2023; 194: 109321. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109321>

Информация об авторах / Information about the authors

З.А. Темердашев – заведующий кафедрой аналитической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Т.Н. Мусорина – старший научный сотрудник, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Т.А. Червонная – аспирант кафедры аналитической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Z.A. Temerdashev – head of the department of analytical chemistry, grand Ph.D (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, E-mail: temza@kubsu.ru

T.N. Musorina – Senior Researcher, Ph.D (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, E-mail: mustatnik@yandex.ru

T.A. Chervonnaya – the postgraduate student, department of analytical chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, E-mail: arttat718@gmail.com

Статья поступила в редакцию 22.11.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 22.11.2023; approved after reviewing 04.12.2023; accepted for publication 06.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.77

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11869

Адсорбционное исследование особенностей распределения заряда высокозарядных смектитов

Сергей Вячеславович Закусин,

Борис Владимирович Покидько[✉], Виктория Валерьевна Крупская

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), Москва, Россия, pokidko2000@mail.ru[✉]

Аннотация. В работе рассмотрены результаты оценки распределения плотности заряда слоев смектитов из бентонитовой провинции респ. Казахстан (м-я Таганское и Динозавровое) т.н. алкиламмонийным методом. Метод основан на исследовании взаимодействия гомологического ряда жирных аминов с поверхностью смектитов. Органические катионы формируют на базальных поверхностях мономолекулярные и бимолекулярные адсорбционные слои. Это позволяет провести анализ зависимости положения максимума дифракции в малоугловой области от посадочной площади органического катиона и получить распределение плотности заряда по слоям смектита. Результаты, полученные для исследованных образцов, показывают близкий состав монтмориллонита: во всех случаях смектиты характеризуются значительной плотностью заряда с различной долей высокозарядных слоев (емкость катионного обмена – 120-130 мг-экв/100 г). Полученные данные о распределении заряда сопоставлены с некоторыми адсорбционными и коллоидно-химическими характеристиками смектитов, включая значения их емкостей катионного обмена. В тоже время, такие технологические параметры, как эффективная вязкость водных дисперсий, несмотря на близкое распределение заряда, значительно различаются и показывают резкую зависимость от доли катионов натрия в обменном комплексе.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, Таганское месторождение, распределение плотности заряда, алкиламмонийный метод, метод Cu-trien.

Благодарности: рентгенодифракционные исследования проведены при использовании оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Исследования выполнялись в рамках реализации темы государственного задания ИГЕМ РАН.

Для цитирования: Закусин С.В., Покидько Б.В., Крупская В.В. Адсорбционное исследование особенностей распределения заряда высокозарядных смектитов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1080-1093. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11869>

Original article

Adsorption study of the charge distribution features of highly charged smectites

Sergey V. Zakusin, Boris V. Pokidko[✉], Viktoriya V. Krupskaya

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, pokidko2000@mail.ru[✉]

Abstract. The study examines the results of assessing the charge density distribution of smectite layers from the bentonite province of the Republic. Kazakhstan (Taganskoye and Dinosaurovoye fields) by alkylammonium method. The method is based on the study of the interaction of a homologous series of fatty amines with the surface of smectites. Organic cations form monomolecular and bimolecular adsorption layers on the basal surfaces. This allows the analysis of the dependence of the position of the diffraction maximum in the small-angle region on the bounding area of the organic cation and to obtain the charge density distribution over the



smectite layers. The results obtained for the studied samples show a similar composition of montmorillonite: in all cases, smectites were characterized by a significant charge density with a different proportion of highly charged layers (cation exchange capacity – 120-130 mEq/100 g). The obtained data on charge distribution were compared with some adsorption and colloid-chemical characteristics of smectites, including the values of their cation exchange capacities. At the same time, such technological parameters as the effective viscosity of aqueous dispersions, despite the close charge distribution, differed significantly and showed a sharp dependence on the proportion of sodium cations in the exchange complex.

Keywords: bentonite, montmorillonite, Taganskoe deposit, charge density distribution, alkylammonium method, Cu-trien method.

Acknowledgments: X-ray diffraction studies were carried out using equipment purchased using the funds of the Development Program of Lomonosov Moscow State University. The research was carried out as part of the state assignment of the Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Zakusin S.V., Pokidko B.V., Krupskaya V.V. Adsorption study of the charge distribution features of highly charged smectites. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1080-1093. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11869>

Введение

Бентонитовые глины месторождений р-на озера Зайсан на северо-востоке респ. Казахстан (Таганское и Динозавровое месторождения) характеризуются существенными промышленными запасами, а также высокой степенью чистоты отдельных участков и горизонтов, содержащих 80, 90 и даже свыше 95% порообразующего минерала из группы смектита – монтмориллонита (ММ) [1, 2]. При этом бентониты указанных месторождений имеют высокие адсорбционные и ионообменные показатели и могут быть использованы практически для любых областей промышленного применения, начиная с фармацевтики, заканчивая производством бентонита буровых марок.

Единственная широко применяемая для оценки адсорбционной способности и качества бентонитовых глин характеристика заряда смектитов – показатель емкости катионного обмена (ЕКО) [3] – во многих случаях дает неполное либо искаженное представление о заряде смектитов, поскольку зависит от содержания смектита и состава обменного комплекса. Даже при использовании комплексного подхода (фракционирование, перевод в монокатионную Na^+ -форму, количественный фазовый анализ), получаемые на практике значения ЕКО отражают лишь среднее состояние заряда всех фракций смектитов, имеющих в образце. Те же недостатки имеет известная

методика оценки содержания ММ по адсорбции Родамина БЖ [4]). В большинстве случаев методы демонстрирует либо завышенные - свыше 100% содержания монтмориллонита [5] и непропорционально высокие значения ЕКО (до 120-140 мг-экв/100 г), либо, напротив, существенно заниженные (до 30-50 мг-экв/100 г) значения ЕКО. Подобные цифры не дают объективной информации о бентонитах исследованных месторождений и не позволяют дифференцировать эти глины, в том числе для разработки оптимальных направлений их промышленного использования. Аналогичным образом достаточно бесполезным и часто несущим ошибочную информацию, является метод оценки средней величины заряда по результатам химического анализа (т.н. метод структурных формул), который бесполезен без использования количественного фазового анализа, информации о составе обменного комплекса, содержании примесей, и дает информацию лишь об усредненной величине заряда (плотности заряда) всех частиц.

Высокий интерес к информации о детальном строении ММ в бентонитовых глинах связан с применением высококачественных бентонитов Таганского и Динозаврового месторождений в таких областях промышленности, как катализ, медицинская и косметическая промышленность, полимерные композиты и в других направлениях тонкой химической технологии и нанотехнологии. Для подобных

областей применения указанные бентониты имеют широкую перспективу, однако требуется разработка и оптимизации технологий их селективной добычи, активации, очистки, органомодификации и др.

Наиболее важной и основополагающей особенностью строения смектитовых глин, включая бентониты, содержащие ММ в качестве порообразующего минерала, является, как известно [6], наличие изоморфных замещений в кристаллической структуре. Свойства частиц и пород зависят не только от суммарной и усредненной характеристики числа таких замещений, которую отражает значение ЕКО, но и от локализации и плотности распределения зарядов в кристаллической структуре и на поверхности смектитов.

Алкиламмонийный метод, впервые предложенный Лэгали (G.Lagaly) с соавторами, является, по сути, единственным и безальтернативным методом оценки распределения плотности отрицательно заряженных активных центров на базальных поверхностях способных к набуханию глинистых минералов (смектиты, вермикулит и пр.) [7,8]. В русскоязычной периодической и иной научной литературе полностью отсутствуют экспериментальные работы с использованием данной методики, несмотря на то что информация о методе доступна несколько десятилетий и была коротко изложена в русскоязычной периодической литературе [9] еще в конце 60-х годов прошлого века.

Сущность метода заключается в обработке глинистых образцов гомологическим рядом алкиламмонийных катионов (NH_3R^+) с различной длиной алкильного радикала (R – алкильный радикал, N_c – число атомов углерода в алкильной цепи углеводородного радикала). В результате адсорбции на базальных поверхностях смектитов за счет интеркаляции катионов происходит фиксированное (квантованное) увеличение межплоскостного расстояния на величину, соответствующую

высоте (диаметру) горизонтально вытянутой алкильной цепочки (порядка 0.4 нм). Наиболее информативным является переход от горизонтального мономолекулярного слоя к горизонтальному бимолекулярному слою, и соответствующее этому переходу изменение межплоскостных расстояния от примерно 1.4 до примерно 1.8 нм (см. ниже). В том случае если распределение плотности заряда однородно по всему образцу (все слои имеют одинаковый равномерный характер изоморфных замещений) указанное изменение строения адсорбционного слоя происходит скачкообразно, в момент, когда посадочная площадь катиона становится равной либо превышает площадь локализации единичного заряда (при условии удаления с поверхности всех «лишних» сверхэквивалентных органических катионов). Таким образом для минералов с гомогенным распределением зарядов по поверхности характерен скачкообразный переход от моно- к бислойной ориентации при соответствующем изменении длины радикала на 1 метиленовую группу. Для природных образцов характерно наличие слоев с различной плотностью заряда, а также с неравномерным распределением плотности заряда в пределах одного слоя. При неравномерном распределении заряда, переход между монослойной и бислойной ориентацией катионов размыт, т.е. проявляется с определенным градиентом в серии органомодифицированных образцов. Методика интерпретации экспериментальных данных для получения информации о распределении слоев по плотности заряда была предложена в работах [8, 10] и более ранних (см. ссылки в работах [8, 10]). Кроме того, одна из важных притягательных черт алкиламмонийного метода – отсутствие необходимости специальной подготовки образцов и выделения тонких фракций для анализа, подразумевающих манипуляции с образцом (мно-

гие манипуляции по тем или иным причинам искажают результаты оценки плотности заряда).

Таким образом, алкиламмонийный метод позволяет оценить массовое распределение слоев смектита по плотности заряда в образце, то есть косвенно – выявить долю энергетических центров с различной энергией адсорбции, различной селективностью по отношению к тем или иным адсорбтивам, и в последующем оценить роль и вклад различных адсорбционных центров в процессы адсорбции, структурообразования и пр. Можно разумно предположить, что распределение плотности заряда может играть определяющую роль в распределении энергии активации десорбции, влияя на степень фиксации радионуклидов на поверхности бентонитов, применяемых в качестве компонентов инженерных барьеров безопасности при выводе из эксплуатации ядерных и радиационно-опасных объектов и в пунктах хранения/захоронения радиоактивных отходов [11, 12].

В повсеместной практике оценки адсорбционной способности и заряда смектитов обычно используются различные методики определения эффективных значений ЕКО, причем значения ЕКО могут быть сопоставлены с величиной средней плотности заряда (см. уравнение (1) при известном значении молярной массы структурной формульной единицы (SU) или, чаще, половины структурной формульной единицы (hSU), которая для идеализированного бентонита, имеющего заряд, $0.33e^-$ на половину формульной единицы записывается в виде $(Na^+)_{0,33}(Al_{1,67}, Mg_{0,33})[(Si)_4O_{10}]^*(OH)_2 nH_2O$ и имеет молярную массу 366 г/моль).

Для ММ с известным значением площади участка базальной поверхности, ab , соответствующего hSU – $46.5A^2$ [8] значение ЕКО (значение, выражаемое в количестве заряда в мг-экв, отнесенном к массе сорбента, то есть в мг-экв/100 г) может быть пересчитано в величину средней плотности заряда, отражающую

отношение количества заряда к площади поверхности. Чаще плотность заряда выражается в единицах заряда электрона, e^- , отнесенных к половине формульной единицы (e^-/hSU).

$$EKO = \frac{100000 \cdot \xi_{cp}}{M_{hSU}}, \quad (1)$$

где ξ_{cp} – средняя плотность заряда (e^-/hSU), M_{hSU} – молярная масса половины структурной формульной единицы ММ (г/моль).

В настоящей работе для сопоставления результатов оценки средней плотности заряда при определении ЕКО использовался метод адсорбции комплекса меди (II) с триэтилтетраамином (ТЭТА) – т.н. метод Cu-trien. Данный метод оценки ЕКО является практически инвариантным по отношению к образцам с любым составом обменных катионов, что делает его привлекательным для применения (наряду с существенной простотой методики) [13]. Применение определенных методических и экспериментальных подходов, используемых в данной работе (см. ниже), позволяет приблизить эффективные значения ЕКО ($EKO_{эф}$) к истинным ($EKO_{ист}$). В последнем случае ЕКО должно соответствовать точному числу изоморфных замещений в кристаллической структуре смектитов [5]. К данной величине можно приблизиться, имея информацию о количественном содержании смектита в образце (данные количественного рентгенофазового анализа) и экспериментальную возможность учета вклада рН-зависимого заряда боковой поверхности частиц в адсорбцию ионов-вытеснителей, используемых при определении ЕКО).

Таким образом, целью настоящей работы являлось детальное изучение базовой характеристики – распределения плотности заряда – в смектитах промышленно перспективных месторождений Таганское и Динозавровое с использованием алкиламмонийного метода и традиционных адсорбционных методов определения ЕКО.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов бентонитов 14-го горизонта
Table 1. Characteristics of the studied samples of bentonites of the 14th horizon

Месторождение/обозначение	Участок	Цвет образца
ТБ-з-1	Таганский бентонит, западный участок	серый
ТБ-з-2	Таганский бентонит, Западный участок, штабель, п.103	серо-розовый
ТБ-в-3	Таганский бентонит, Восточный участок,	серый
ДБ	Динозавровое месторождение	красный

Экспериментальная часть

В работе исследовались бентониты и смектиты месторождений Таганское (далее ТБ) и Динозавровое (далее ДБ), которые располагаются в пределах одной бентонитоносной провинции [2], причем образцы были отобраны в пределах одних и тех же продуктивных пластов. Для исследования был выбран продуктивный пласт (14й горизонт) с наиболее высокими показателями качества. В качестве основных объектов исследования в настоящей работе были использованы три образца бентонитовой глины Таганского месторождения и 1 образец бентонитовой глины Динозаврового месторождения. При этом образцы были подобраны таким образом, что участки их отбора отстояли друг от друга на различные и достаточно значительные расстояния, что позволило оценить предположительные изменения в распределении плотности заряда смектитов на разных участках месторождения. Во всех случаях анализировались порошкообразные продукты, полученные путем измельчения комовых бентонитов, селективно добытых, складированных в штабели (усредненные пробы). В случае ТБ, Западный участок, для анализа брались образцы из двух разных штабелей. Характеристика исследованных образцов представлена в таблице 1.

Взятые для исследования комовые образцы (влажностью порядка 12-15%) высушивались в мягких условиях (температура не более 40°C), и при достижении влажности достаточной для измельчения (10-11%) механически измельчались в агатовой ступке до размеров менее

71 мкм (100% прохождение частиц через сито 0.071 мм). Содержание обменных катионов K, Na, Ca и Mg в природных бентонитах определялось путем многократного вытеснения катионов 0,15M NH₄Cl в 80% этаноле [14] с последующей сублимацией хлорида аммония при 350°C, растворением оставшихся солей в разбавленной HCl и определением катионов методом атомно-адсорбционного анализа на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 3300RL.

Для определения значения ЕКО смектитов монокатионные Na⁺-формы бентонитов получали путем четырехкратной обработки измельченного бентонита 1M раствором NaCl (ч.д.а.) с последующей 2-х кратной отмывкой от избытка NaCl дистиллированной водой на центрифуге при RCF 5000. Тонкодисперсную фракцию монокатионной бентонитовой глины, имеющую условные размеры <0.5 мкм, выделяли путем повторного диспергирования в воде и центрифугирования в течение 20 мин. с последующей декантацией надосадочной дисперсии. Полученную дисперсию промывали избытком воды и осаждали на скоростной центрифуге (20600 g) 30-45 мин. Чистоту образца подтверждали методом РФА (содержание смектитов 99%).

Определение ЕКО природных бентонитов и фракций методом Cu-trien, имеющим величину среднего стандартного отклонения – 5.4%, проводили в соответствии с [15]. с использованием CuSO₄·5H₂O (ч.д.а.), а также ТЭТА

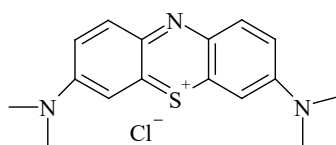


Рис. 1. Структурная формула катионного красителя МГ
Fig. 1. Structural formula of the cationic dye MG

(Sigma Aldrich), для которых было установлено точное содержание воды и концентрации активных веществ (для ТЭТА – 96.3% масс.). При определении ЕКО по методу Cu-trien для оценки адсорбции применялся спектрофотометр «Эксперт-003» (ООО «Эконикс-Эксперт», фотометрирование проводилось при длине волны 615 нм. В каждом случае проводилось не менее 3-х параллельных определений ЕКО. Кроме того, ЕКО оценивали по известной методике по адсорбция катионного красителя метиленового голубого (МГ) [3] с использованием ч.д.а. ре-актива (рис. 1).

Для анализа бентонитов алкиламмонийным методом (далее метод АА) серии модифицированных бентонитов получали с использованием природных образцов бентонитов путем обработки и водными либо водно-этанольными растворами алкиламинов, нейтрализованных до рН=6.5 с рекомендованными концентрациями [8, 16]. Нейтрализацию растворов аминов проводили путем добавления требуемых количеств HCl, значение рН устанавливали пи помощи иономера «Экотест-120» (НПП «Эконикс»), откалиброванного по буферным растворам, с точностью определения не менее 0.01 ед. рН.

Для получения органомодифицированных бентонитов были использованы импортные реагенты высокой степени чистоты – серия алкиламинов с длинами углеводородных радикалов (C₇ – гептиламин, 99%, Sigma-Aldrich, C₈ – октиламин, C₉ – нониламин, 98%, Sigma-Aldrich), C₁₀ – дециламин, 99%, Acros, C₁₂ – додециламин, 98%, C₁₄ – тетрадециламин, 98%, Sigma-Aldrich, C₁₆ – гексадециламин, 98%, Sigma-Aldrich и C₁₈ – октадециламин, 97%, Acros.

Для подготовки образцов модифицированных бентонитов в соответствии с рекомендованными методиками проводилась двукратная обработка навесок бентонита избытком водных либо водно-спиртовых растворов солянокислых аминов. Каждая из двух стадий насыщения амином, в соответствии с рекомендациями, осуществлялась в течение 24 ч при температуре 65°C при периодическом механическом перемешивании. После повторной обработки и удаления надосадочной жидкости, осадки органо-бентонитов промывались на центрифуге 5 раз избытком 95% этанола и затем 8-12 раз (в зависимости от длины радикала) избытком 50% этанола, после чего осадки сушились на воздухе и затем при 65°C. Полученные образцы измельчались в агатовой ступке, досушивались до постоянной массы при 65°C и затем исследовались методом рентгеновской дифракции в малоугловой области в виде неориентированных препаратов с использованием дифрактометра (ULTIMA-IV (Rigaku, Япония), рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений – 2-11° 2θ, шаг по углу сканирования 0.02° 2θ). Полученные рентгеновские дифракционные картины обрабатывались с получением аналитической зависимости массовой доли слоев с бислойной ориентацией от положения максимума дифракции (d₀₀₁) в соответствии методикой и таблицами Легали, приведенными в [8, 16].

Расчеты плотности заряда проводились с учетом т.н. краевого эффекта – эффекта изменения посадочной площади катионов вследствие вклада боковой поверхности, являющегося функцией размера первичных частиц. Для определения

Таблица 2. Результаты оценки ЕКО и состава обменного комплекса природных бентонитов и Na⁺-форм тонкодисперсных фракций (мг-экв/ 100 г)

Table 2. Results of assessment of CEC and composition of the exchange complex of natural bentonites and Na⁺ forms of finely dispersed fractions (mg-equiv/100 g)

Образец	Обменные катионы					ЕКО (Cu-trien)		ЕКО (МГ)	
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Сумма	Природн.	Na ⁺ -фракция	Природн.	Na ⁺ -фракция
ТБ-з-1	36.5	30.6	26.6	0.8	94.4	94.3	104.4	85.5	125.7
ТБ-з-2	38.2	27.7	22.8	0.8	90.5	91.3	103.5	89.6	124.5
ТБ-в-3	12.3	42.0	31.7	0.7	86.6	83.2	105.0	79.2	123.0
ДБ	29.6	33.9	19.9	0.9	84.3	78.2	106.3	81.6	120.8

размера первичных частиц использовали метод DLS и анализатор размеров частиц Zetasizer NanoZS (Malver). Для фиксации размеров первичных частиц готовили 0.01% водные дисперсии природных и Na⁺-форм тонкодисперсных фракций при фоновом содержании индифферентного электролита (NaCl) 1мМ.

В качестве одной из коллоидно-химических характеристик бентонитов, отражающей в том числе возможное влияние плотности заряда частиц на их свойства, в работе была определена величина эффективной вязкости (apparent viscosity, далее AV) – важный технологический параметр, характеризующий способность к диспергированию, структурообразованию, связующей способности. Для измерений готовились 3% суспензии бентонитов. Природные формы бентонитов переводились в Na⁺-формы путем активации 6% кальцинированной соды (Na₂CO₃ (ч.д.а.). Активация проводилась сухим способом (смешение порошков бентонита с содой) непосредственно перед приготовлением суспензий, которые получали путем механического диспергирования порошков на верхнеприводном смесителе (смеситель Воронеж-3, скорость вращения 12000 об/мин, время смешения 15 мин). Определение реологических показателей проводилось с использованием ротационного вискозиметра Fann 35A с системой воспринимающих элементов типа цилиндр в цилиндре (ротатор – внешний цилиндр). Величину AV определяли на скорости 600 об/мин, соответствующей скорости сдвига – 1022 с⁻¹.

Обсуждение результатов

В таблице 2 приведены результаты оценки состава обменных катионов и средние значения величины ЕКО исследованных бентонитов. Представленные данные показывают, что все исследованные бентониты обладают высокими величинами ЕКО, а Na⁺-формы тонкодисперсных фракций, представленных на 99% монтмориллонитом, характеризуются близкими значениями ЕКО (по Cu-trien), при этом метод МГ показал большие вариации значений, связанные с чувствительностью метода к составу обменного комплекса смектитов.

Следует отметить, что оценка ЕКО валовых природных образцов методом Cu-trien является наиболее объективным показателем качества бентонита, эта величина не зависит от природы катионов, и отражает два основных показателя смектитов – (1) содержание смектита в бентоните и (2) плотность (среднюю) заряда на поверхности частиц. По всей видимости, получение точной информации о средней величине ЕКО смектитов и, соответственно, о средней плотности заряда смектитов, не представляется возможным по данным адсорбционных измерений, в связи со следующими причинами:

1) При выделении тонкой фракции вместе с примесями может происходить и происходит потеря определенной доли низзарядной (наиболее агрегированной) фракции смектита, что искажает результаты оценки ЕКО в сторону более

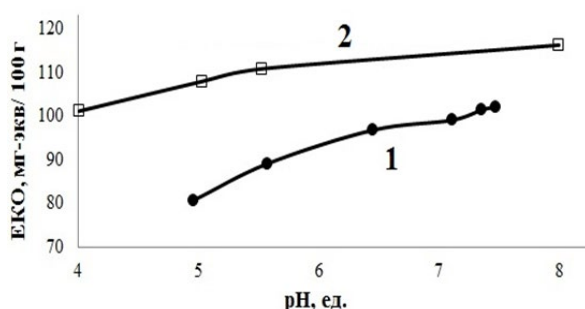


Рис. 2. pH-зависимость величины ЕКО (Cu-trien) для (1) – ТБ-з-1 и (2) – Na^+ -формы тонкодисперсной фракции образца.

Fig. 2. pH dependence of the CEC value (Cu-trien) for (1) – TB-z-1 and (2) – Na^+ forms of the finely dispersed fraction of the sample

высоких значений, при этом потери фракций смектита могут количественно варьироваться в зависимости от образца, в частности по причине различий в вязкости суспензий. Так, например, в случае ТБ (западный участок) были получены значения ЕКО по Cu-trien в диапазоне от 100 до 118 мг-экв/100 г в зависимости от длительности и последовательности операций при переводе в монокатионную форму и выделении фракции. Аналогичным образом (от 105 до 130 мг-экв/100 г) во фракциях колеблются значения ЕКО, определяемые по адсорбции МГ.

2) Величина адсорбции (ЕКО) даже при использовании столь точного метода, как метод Cu-trien, проявляет pH-зависимость. В ряде случаев метод дает относительно небольшое завышение величины ЕКО за счет вклада гидроксильных групп, несущих определенный отрицательный заряд в нейтральной и слабощелочной среде, указанное завышение составляет обычно 5-10% и зависит от pH среды и удельной поверхности (размеров) частиц, то есть доли боковой поверхности в общей удельной поверхности. В [17] (также как в ряде других работ) предлагается производить корректировку величины ЕКО, используя величину ЕКО, определяемую при значениях pH=5. Такой подход является уместным, однако, в свою очередь, требует внесения точной поправки на зависимость коэффициент молярного поглощения от pH (снижение

pH приводит к частичному протонированию ТЭТА и изменению электрохимического равновесия в растворе).

В качестве примера на рисунке 2 представлена экспериментальная зависимость ЕКО (с учетом pH-зависимости коэффициента молярного поглощения) для ТБ и Na^+ -формы его тонкой фракции ТБ (образец ТБ-з-1). Для анализа использовалась тонкая фракция, в которой, вероятно, произошла частичная потеря низкозарядного смектита (начальное значение ЕКО – 116 мг-экв/100 г).

Из представленных данных следует, что истинное значение ЕКО однозначно ниже определяемого в нейтральной или слабощелочной среде, однако нет четкого критерия – при каком значении pH следует принимать результат определения ЕКО за истинный.

Таким образом (а также учитывая огромные ошибки и сложности в определении структурных формул), по нашим представлениям, для детальной оценки распределения заряда в смектитах АА метод является наиболее адекватным.

Оценка средней плотности и распределения плотности заряда смектитов методом АА. Поскольку расчет по методу АА предполагает использование информации о предположительных размерах частиц, предварительно методом DLS определялись средние гидродинамические диаметры фракции первичных частиц смектитов. С этой целью было проведено

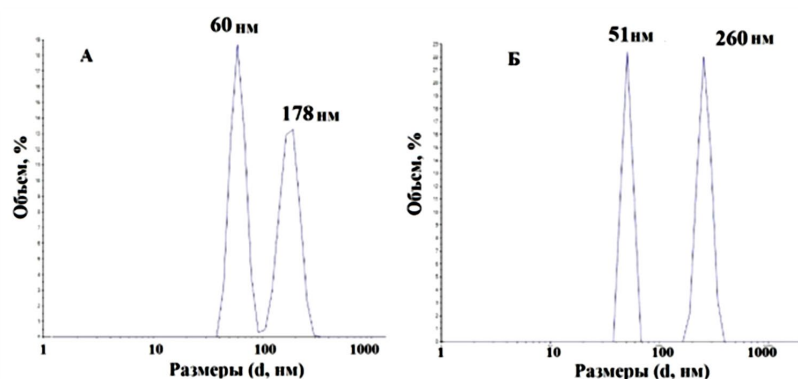


Рис.3. Дифференциальные и интегральные кривые РЧР (объемное распределение) разбавленных водных дисперсий А –ТБ-з-1, Б – ДБ.

Fig. 3. Differential and integral curves of PSD (volume distribution) of diluted aqueous dispersions А – TB-z-1, В – DB

значительное количество экспериментов для достижения воспроизводимости. При этом размеры частиц определялись в разбавленных водных дисперсиях тонкодисперсных фракций природных и Na^+ -форм образцов ТБ и ДБ. В виду высокой склонности к агрегации смектитов, даже несмотря на низкое содержание электролита (менее 1 мМ NaCl) и высокую степень разбавления дисперсий (вплоть до 0.01%), а также применение различных видов механического перемешивания и УЗ обработки, лишь в отдельных случаях на кривых распределения частиц по размерам (РЧР) фиксируется фракция первичных частиц. В результате экспериментов было обнаружено, что средний гидродинамический диаметр первичных частиц (как в случае ТБ, так и в случае ДБ) незначительно колеблется и составляет от 40 до 60 нм, что позволило внести уточнения в расчеты, воспользовавшись поправочными значениями посадочных площадей катионов (и соответствующей плотности заряда) из таблиц [8,16]. На рисунке 3 представлены кривые РЧР (объемное распределение) для одного из образцов ТБ (образец ТБ-з-1) и образца ДБ, по которым определялись средние размеры первичных частиц (в тонкой фракции).

На рисунке 4 а-г. представлены исходные данные для расчета плотности заряда - рентгеновские дифракционные картины

серии модифицированных аминами бен-тонитов месторождений ДБ и ТБ, полученные в малоугловой области. Полученные методом рентгеновской дифракции данные о положении максимума дифракции – пика d_{001} – позволяют перейти к другой промежуточной зависимости, необходимой для расчета плотности заряда. На рисунке 5 а-г показано изменение положения дифракционного максимума от длины (N_C) алкильного радикала (N_C – величина, которой пропорциональна молекулярная масса органического катиона или площадь, которую занимает катион на поверхности смектита). Анализ полученных экспериментальных данных подтверждает достаточно близкий характер полученных зависимостей для всех исследованных образцов. Переход от монослойной к бислойной горизонтальной ориентации органических катионов фиксируется для аммонийных катионов с длиной радикала C_7 и полностью завершается для катионов C_{12} - C_{14} , причем основной массив частиц меняет строение адсорбционных слоев на коротком переходе от октил- (C_8) к додециламину (C_{12}), что говорит о достаточно однородном и мономодальном распределении слоев по плотности заряда.

Для того, чтобы перейти от зависимости положения малоуглового максимума дифракции к распределению заряда по плотности необходимо использовать

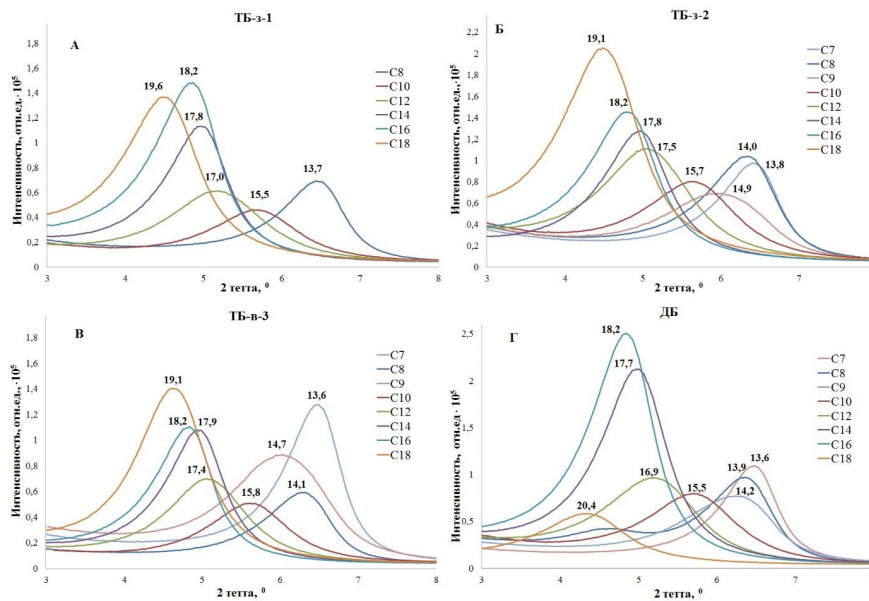


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные картины четырех серий модифицированных алкиламинами ДБ и ТБ : А = ТБ-з-1, Б – ТБ-з-2, В – ТБ-в-3, Г –ДБ (цифры - положения максимумов дифракции (d_{001}) в ангстремах).

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of four series modified with alkylamines DB and TB: A = TB-z-1, B – TB-z-2, C – TB-v-3, D – DB (numbers are positions of diffraction maxima (d_{001}) in angstroms).

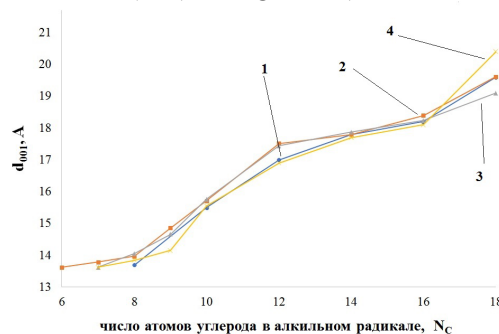


Рис. 5. Зависимость положения дифракционного максимума от числа атомов углерода в углеводородном радикале (N_c) для серии органомодифицированных бетонитов месторождений ТБ и ДБ (1 – ТБ-з-1, 2 – ТБ-з-2, 3 – ТБ-в-3, 4 – ДБ).

Fig. 5. Dependence of the position of the diffraction maximum on the number of carbon atoms in the hydrocarbon radical (N_c) for a series of organomodified bentonites from the TB and DB deposits (1 – TB-z-1, 2 – TB-z-2, 3 – TB-v-3, 4 – DB).

описанную в [8] и более ранних работах (см. ссылки в работе [10]) зависимость доли слоев с бимолекулярным адсорбционным слоем (p) от положения максимума дифракции (d), полученную на основе модельных расчетов дифракционных паттернов мономолекулярных и бимолекулярных адсорбционных комплексов. Миграционная кривая $p=f(d)$, представленная в [8] в табличном виде может быть аппроксимированf полиномом

(уравнение (2) с использованием граничных условий: $p=0$ при $d=13.6$ А; $p=100\%$ при $d=17.7$ А. Например, полиномом 3-й степени, обеспечивающим достаточную точность определения вероятности.

$$p(d) = 2,3203d^3 - 107,27d^2 + 1667,2d - 8669,1 \quad (2)$$

Для перехода к распределению заряда, используются таблицы, приведенные в [8,16] с результатами расчета плотности заряда, учитывающие краевые эффекты

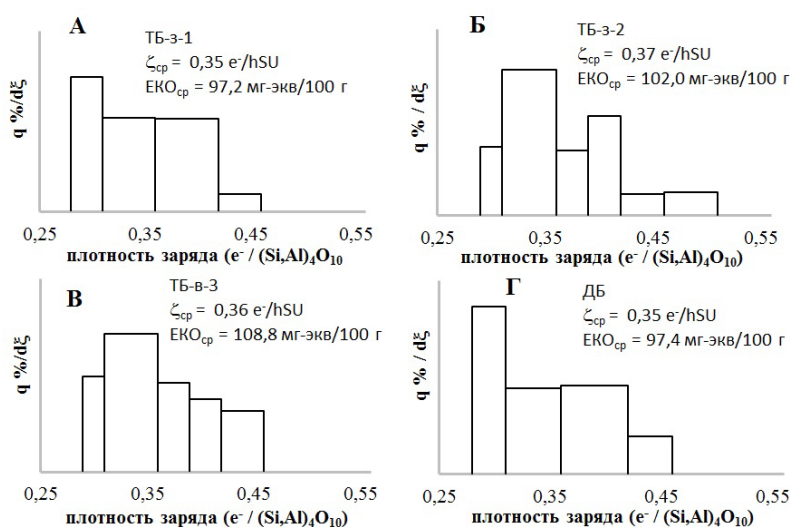


Рис. 6. Распределение плотности заряда по слоям в образцах ДБ и ТБ:

А = ТБ-з-1, Б – ТБ-з-2, В – ТБ-в-3, Г – ДБ

Fig. 6. Distribution of charge density over layers in samples DB and TB:

A = TB-z-1, B – TB-z-2, C – TB-v-3, D – DB

Таблица 3. Средняя плотность заряда (ξ_{cp} , e^-/hSU), распределение плотности заряда по фракциям (слоям) и расчетные значения ЕКО смектитов ТБ и ДБ

Table 3. Average charge density (ξ_{av} , e^-/hSU), charge density distribution over fractions (layers) and calculated CEC values of TB and DB smectites

Образец	фракции. % масс.				ξ средн.	ЕКО (расчет. метод АА). мг-экв/100 г
	$\xi = 0,42-0,51$	$\xi = 0,36-0,42$	$\xi = 0,31-0,36$	$\xi = 0,28-0,31$		
ТБ-з-1	4.7	37.3	31.2	26.8	0.35	97.2
ТБ-з-2	12.8	31.6	46.9	8.8	0.37	102.0
ТБ-в-3	15.1	30.1	43.0	11.8	0.36	100.8
ДБ	9.3	32.8	26.7	31.2	0.35	97.4

для частиц различных размеров. В каждом случае, имея конкретное значение дифракционного максимума можно получить долю бимолекулярных слоев (уравнение 2) и оценить плотность заряда (соответствующую площади катиона с данной длиной углеводородного радикала). Таким образом, для образца смектита можно установить долю слоев с плотностью заряда, соответствующей каждому из катионов гомологов. Получив табличную зависимость вероятности существования или доли бимолекулярных слоев (p) от плотности заряда можно перейти к построению интегральных и дифференциальных кривых распределения плотности заряда, а также определить среднюю плотность заряда исследуемого образца.

Полученные по экспериментальным данным и результатам расчетов дифференциальные функции распределения слоев по плотности заряда для всех исследованных образцов представлены на рисунок 6 а-г в виде гистограмм распределения. В таблице 3 показаны результаты расчета массовых долей различных фракций, средние (среднеарифметические) значения плотности заряда (ξ_{cp}) образцов, а также рассчитанные по уравнению (1) средние значения ЕКО, полученные с использованием значения молекулярной массы половины формульной единицы (M_{hSU}) монтмориллонита.

Представленные результаты свидетельствуют о существующем разбросе

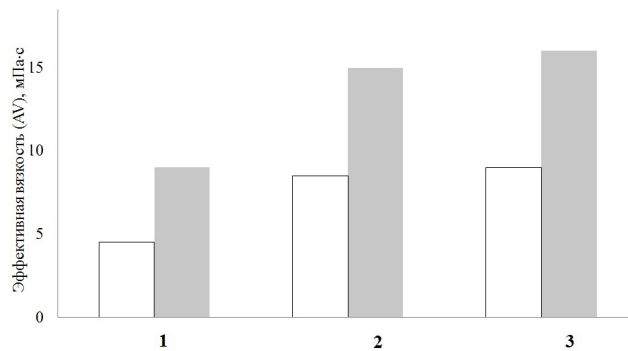


Рис. 7. Значения эффективной вязкости (AV) для 3% водных дисперсий бентонитов, активированных 6% Na_2CO_3 , сразу (пустые) и через 18 часов (закрашенные прямоугольники): 1 – ТБ-в-3, 2 – ТБ-з-2, 3 – ДБ

Fig. 7. Effective viscosity (AV) values for 3% aqueous bentonite dispersions activated with 6% Na_2CO_3 , immediately (empty) and after 18 hours (filled rectangles): 1 – TB-v-3, 2 – TB-z-2, 3 – DB

доли слоев с различной плотностью заряда смектитов в различных образцах. В то же время, средние значения плотности заряда (и ЕКО) смектитов близки между собой. Значения различаются (в пересчете на единицы ЕКО по уравнению 1) не более чем на ± 5 мг-экв/100 г. Для всех смектитов 14 горизонта месторождений ТБ и ДБ характерно наличие слоев с высокой плотностью заряда ($\xi=0.42-0.51$ или 120-125 мг-экв/100 г, доля которых колеблется в диапазоне 5-15%. Вероятнее всего, частицы с высокой плотностью заряда могут оказывать существенное влияние как на адсорбционные, так и на реологические свойства композиций, содержащих бентониты.

На рисунке 7 в виде гистограммы приведены значения эффективной вязкости (AV) 3% водных дисперсий ДБ, ТБ-з-2 и ТБ-в-3. Как следует из представленных данных, реологические показатели пропорциональны в первую очередь доле катионов натрия в обменном комплексе. Образец бентонита ТБ-в-3, взятый с восточного участка месторождения, содержит мало Na^+ в обменном комплексе. Несмотря на использование значительного количества соды для активации для протекания ионного обмена требуется интенсивное механическое воздействие (не проводилось в условиях лаборатории). Высокий заряд поверхности увеличивает

энергию притяжения двухвалентных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}), что препятствует протеканию ионного обмена и диспергированию частиц.

Бентониты с более высокой относительной долей катионов натрия в обменном комплексе (ТБ-з-2 и ДБ) демонстрируют существенно лучшее взаимодействие с натрийсодержащим активатором, о чем свидетельствуют более высокие значения эффективной вязкости (величина, пропорциональная численной концентрации смектита в суспензии). При сравнении двух образцов видно, что реологические показатели суспензии ДБ несколько выше по сравнению с показателями ТБ-з-2, несмотря на более высокую долю Na^+ в обменном комплексе. Данный результат является достаточно неожиданным, учитывая также более низкое содержание ММ в образце (об этом свидетельствуют заметно более низкие величины эффективных значений ЕКО, см. табл.2). Вероятно, полученный результат также поможет быть частично объяснен более высокой средней плотностью заряда и большей долей высокозарядной фракции в образце ТБ-з-2 (снижение эффективности ионного обмена, более высокая склонность частиц к агрегации).

Заключение

Таким образом, результаты исследования смектитов бентонитовых глин месторождений Динозавровое и Таганское с

использованием алкиламмонийного метода является весьма продуктивным, подтверждает высокий заряд и в целом демонстрирует близкую природу смектитов указанных месторождений.

В то же время было обнаружено, что на отдельных участках месторождений имеются прослойки бентонита содержащие 10-15% высокозарядной фракции (ЕКО=120-125 мг-экв/100 г), которая может оказывать существенное влияние на свойства смектитов и бентонитсодержащих композиций с использованием указанного сырья. В частности, наличие высокозарядной фракции будет влиять на адсорбционную способность, энергию активации при десорбции, способность к структурообразованию в водных дисперсиях, а также на эффективность процессов активации и органомодификации бентонитового сырья.

Использование метода АА позволяет получить детальную информацию о распределении заряда и, следовательно, об адсорбционных центрах на поверхности смектитов. В тоже время использование обычных методик оценки ЕКО может давать лишь усредненные и часто ошибоч-

ные результаты оценки заряда поверхности частиц. Более того, получение информации о средней величине плотности заряда методом АА позволяет напрямую рассчитать содержание смектита в исходных смектитовых глинах, используя эффективные значения ЕКО, полученные методом Cu-trien, используя экспериментальную технику учета вклада рН-зависимого заряда боковой поверхности в величину ЕКО.

Основное различие в коллоидно-химических свойства систем, содержащих ДБ и ТБ может быть в первую очередь связано с изменением состава обменного комплекса смектитов (доля обменных катионов Na^+), колебаниями в содержании смектита, а также, возможно, с различной долей высокозарядной фракции смектитов в образцах.

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. Sapargaliev E.M., Kravchenko M.M. Special features of the genesis of the Tagan layer of bentonite in the "Zaysanskoy" cavity, *RUDN Journal of Engineering Research*. 2007; 3:40-46.
2. Belousov P.E., Krupskaya V.V. Bentonite clays of Russia and neighboring countries, *Georesources*. 2019; 21(3): 79-90.
3. GOST 21283-93 Bentonite clay for fine and building ceramics. 1993. (In Russ.)
4. GOST 28177-89. Moulding bentonite clays. General specifications. 1989. (In Russ.)
5. Belousov P.E., Pokidko B.V., Zakusin S.V., Krupskaya V.V. Quantitative methods for quantification of montmorillonite content in bentonite clays, *Georesources*, 2020; 22(3): 8-47.
6. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of

Clay Science. Oxford. Elsevier Science, 2nd ed. 2013. Ch. 2: 42-44.

7. Kaufhold S. Comparison of methods for the determination of layer charge density of montmorillonites, *Applied Clay Science*, 2006; 34(1-4): 14-21.

8. Lagaly G. Characterization of clay by organic compounds. *Clay Minerals*. 1981;16: 1-21.

9. Kukovsky E.G., Lagaly G, Weiss A. Layer charge determination in montmorillonite, *Mineralogical collection of Lvov State University*. Ivan Franko, 1971; 25(1): 11-17.

10. Stul M.S., Mortier W.J. The heterogeneity of charge density in montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 1974; 22(5-6): 391-396.

11. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Lekhov V.A., Dorzhieva O.V., Belousov



P.E., Tyupina E.A. Buffer properties of bentonite barrier systems for radioactive waste isolation in geological repository in the Nizhnekanskiy massif, *Radioactive waste*, 2020; 10 (1): 35-55.

12. Krupskaya V.V., Biryukov D.V., Belousov P.E., Lekhov V.A, Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N. The use of natural clay materials to increase the nuclear and radiation safety of nuclear legacy facilities, *Radioactive waste*, 2020; 3(2): 30-43.

13. Pokidko B.V., Krupskaya V.V., Belousov P.E., Zakusin S.V. Method of cation exchange capacity determination by copper (II) triethylenetetramine complex – Cutrien, *FBI Rostest-Moscow*, 2022; Certificate №AB 0003160, method № 1002/03 RA.RU. 311703-2022.

14. Dohrmann R., Genske D., Karnland O. et al. Interlaboratory CEC and exchangeable

cation study of bentonite buffer materials: II. Alternative methods, *Clays and Clay Minerals*, 2012; 60(2): 176-185.

15. Pokidko B.V., Krupskaya V.V., Belousov P.E., Zakusin S.V. Method of cation exchange capacity estimation by copper (II) ethylenediamin complex adsorption FBU Rostest-Moscow. Certificate №AB 0003160, method № 1002/03 RA.RU. 311703-2022

16. Lagaly G., Fernandez-Gonzalez M., Weiss A. Problems in layer-charge determination of montmorillonites, *Clay Minerals*, 1976; 11(3): 173-187.

17. Kaufhold S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites, *Applied Clay Science*. 2006; 34(1-4): 14-21.

Информация об авторах / Information about the authors

С.В. Закусин – младший научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, Москва, Россия

Б.В. Покидько – к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, Москва, Россия

В.В. Крупская – к.г.-м.н., ведущий научный сотрудник, Лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, Москва, Россия

S.V. Zakusin – junior researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: zakusinsergey@gmail.com

B.V. Pokidko – PhD in Chemistry, senior researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: pokidko2000@mail.ru

V.V. Krupskaya – PhD in Geological and Mineralogical Science, leading researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: krupskaya@ruclay.com

Статья поступила в редакцию 01.03.2023; после переработки 01.10.2023; одобрена после рецензирования 27.11.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 01.03.2023; after processing 01.10.2023; approved after reviewing 27.11.2023; accepted for publication 06.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11870

Равновесные и кинетические исследования сорбции ионов Fe(III) на сорбенте R-модифицированном ССМА

Эсмירה Джалил Эюбова[✉], Халил Джамал Нагиев, Фамиль Муса Чырагов

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан, esmira024@yahoo.com[✉]

Аннотация. На основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом и 2-нитро-4-сульфоанилином (S) с последующим модифицированием реактивом 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-он) (S₁) получен новый сорбент. В работе изучена сорбция на полученном сорбционном материале ионов Fe(III). В ходе работы было исследовано влияние различных факторов на адсорбцию: pH, время контакта, ионная сила, начальная концентрация иона металла. Результаты исследований охарактеризованы с помощью различных моделей изотерм адсорбции и кинетических моделей. Результаты исследований показали, что сорбция лучше всего описывается с помощью модели Ленгмюра и кинетической модели псевдо-второго порядка. Максимальная сорбционная емкость равна 348 мг/г для образца S и 479.2 мг/г для образца S₁.

Для адсорбционных исследований в работе использовали раствор Fe(III) с концентрацией 5·10⁻³ моль/дм³. Статические сорбционные исследования проводили при комнатной температуре. Для проведения десорбционных исследований использовали кислоты различной концентрации, в частности, 0.5 моль/дм³ растворы HNO₃, HCl, H₂SO₄ и HClO₄. Проведенные исследования показали, что модификация адсорбента реагентом 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-он) приводит к увеличению сорбционной емкости, а значит, повышается и эффективность извлечения ионов Fe(III) соответствующим продуктом. Сравнение максимальных адсорбционных способностей q_{max} различных адсорбентов по удалению ионов Fe(III) показывает, что использованные в настоящей работе адсорбенты обладают более высокими сорбционными способностями. Полученные продукты были использованы для сорбционно-фотометрического определения Fe(III) в абрикосе и дали положительные результаты. Эти факторы позволяют говорить о том, что синтезированные продукты можно рассматривать как эффективные материалы для извлечения ионов Fe(III).

Ключевые слова: Fe (III), сорбция, изотермы сорбции, кинетика.

Для цитирования: Эюбова Э.Дж., Нагиев Х.Дж., Чырагов Ф.М. Равновесные и кинетические исследования сорбции ионов Fe(III) на сорбенте R-модифицированном ССМА // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 6. С. 1094-1102. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11870>

Original article

Equilibrium and kinetic studies of sorption of Fe(III) ions on R-modified sorbent with CSMA

Esmira J. Eyubova[✉], Khalil J. Nagiev, Famil M. Chiragov

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

Abstract. The sorbent was obtained based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and 2-nitro-4-sulphoaniline (S) and subsequently modified with the reagent 4,4'-(ethane-1,2-diylbis(azanilidene))bis(pentan-2-one) (S₁). The sorption of the resulting product with respect to Fe(III) ions was studied. During the study, the influence of various factors on adsorption was studied, such as: pH, contact time, ionic strength, initial concentration of the metal ion, etc. The results were characterized using various adsorption isotherm and kinetic models. The results of the research showed that sorption is best described by the Langmuir model and the



pseudo-second order kinetic model. The maximum sorption capacity was 348 mg/g for S and 479.2 mg/g for S₁. For the adsorption studies, solutions of $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ Fe(III) were used. Static sorption studies were carried out at room temperature. For the desorption studies, acids of various concentrations were used, in particular solutions of 0.5 mol/dm³ HNO₃, HCl, H₂SO₄ and HClO₄.

Studies have shown that the modification of the adsorbent with a reagent led to an increase in sorption capacity, which means that the efficiency of extraction of Fe(III) ions by the corresponding product also increased. Thus, we can continue research in this area and modify the adsorbent with other reagents. A comparison of maximum adsorption capacities q_{\max} of various adsorbents for the removal of Fe(III) ions showed that the adsorbents used in this study have higher sorption abilities. The resulting products were used for the sorption-photometric determination of Fe(III) in apricot and provided positive results. These factors suggest that the synthesized products can be considered as being effective materials for the extraction of Fe(III) ions.

Keywords: Fe (III), sorption, sorption isotherms, kinetics.

For citation: Eyubova E.J., Nagiev H.J., Chiragov F.M. Equilibrium and kinetic studies of sorption of Fe(III) ions on R-modified sorbent with CSMA. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1094-1102. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11870>

Введение

Извлечение ионов тяжелых металлов и загрязненных вод является важной задачей как для здоровья, так и для экологии. Токсичность, неспособность к биодegradации и проникновение через пищевую цепь в человеческий организм делают важным жесткий контроль над этими металлами. Многочисленные методы используются для извлечения ионов металлов из различных объектов. Среди них сорбционный метод является одним из самых простых, эффективных и экономически выгодных.

Различные неорганические вещества использовались в качестве эффективных адсорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов [1-3]. Ввиду высокой поверхностной активности, микропористой структуры, высокой адсорбционной емкости и высокой реакционной способности активированный уголь используется в качестве адсорбирующего материала. Помимо этого, присутствие различных функциональных групп на поверхности активированного угля, в частности кислородсодержащих групп, таких как карбоксильная, карбонильная и фенольная группы, позволяет использовать его для сорбции ионов тяжелых металлов. Тем не менее, многие из этих методов имеют ряд ограничений при извлечении ионов тяжелых металлов из объектов природного и промышленного происхождения. По-

этому возникла необходимость в разработке новых, более дешевых и безопасных методов [4-7].

В последние годы значительный успех был достигнут при использовании различных органических и полимерных адсорбентов для селективного извлечения ионов металлов [8-10]. С этой точки зрения высокую эффективность показали полимерные хелатообразующие адсорбенты [11-14]. Особого внимания среди них заслуживают адсорбенты, полученные в результате модификации сополимера стирола с малеиновым ангидридом различными аминами [15-18].

В предыдущих работах авторы исследовали адсорбцию различных ионов металлов с использованием подобных адсорбентов [19-21]. Настоящая работа посвящена изучению адсорбции ионов железа адсорбентом, полученным модификацией сополимера стирола с малеиновым ангидридом и 2-нитро-4-сульфоанилином (образец S) с последующей модификацией его 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-оном) (образец S₁), и концентрированию ионов железа данным адсорбентом.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов. Для адсорбционных исследований в работе использовали растворы Fe (III) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Равновесные концентрации ионов железа (III) в растворе определяли с помощью реактива 2,2'-([1,1'-дифенил]-4,4'-диилбис(дiazин-2,1-

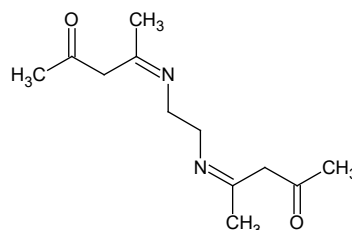
диил)бис(бензол-1,3,5-триол) $C_{18}H_{18}O_6N_4$ (R) с концентрацией $5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Измерения проводили с помощью абсорбционной спектрофотометрии при $\lambda_{\max}=490$ нм, pH 5.0 [22], диапазон определяемых концентраций составлял – 0.056-1.12 мкг/дм³. Для изучения влияния pH на сорбцию ионов железа использовались буферные растворы [23]. Для изучения влияния ионной силы использовали 2 М раствор KCl.

Синтез адсорбента. Синтез сорбента проводили по известной методике [24]. Для этого взвешивали 3 г сополимера стирола с малеиновым ангидридом, переносили в круглодонную колбу и добавляли соответствующее количество предварительно рассчитанного и взвешенного амина 2-нитро-4-сульфоанилина, растворенного в этаноле. Реакцию проводили при температуре 333.15-343.15 К в присутствии формалина в течение 30-40 минут. Формалин играет роль сшивающего агента.

Реакция проводится при постоянном перемешивании реакционной смеси и нагреве на песчаной бане. Ввиду того, что реакция проводится в водной среде, ангидридные группы сополимера подвергаются гидролизу. В результате взаимного влияния формальдегида и амина образуется неустойчивый карбониламин, которых взаимодействует с карбоксильными группами макромолекулы и аминный фрагмент входит в состав макромолекулы.

Для удаления остатков продукта реакции сорбент несколько раз промывали дистиллированной водой. Затем образец высушивали в вакуумном эксикаторе при температуре 323 К, измельчали и пропускали через сито с диаметром пор 0.14 мм.

Модификация сорбента реагентом. Сорбент (S) был модифицирован 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))би(пентан-2-он) (R), структура которого показана ниже:



Для этого компоненты S и R берут в различных стехиометрических соотношения 5:1, 10:1, 15:1 и 20:1. Реагент растворяют в этаноле и добавляют к предварительно высушенному в муфельной печи сорбенту. Полученную смесь перемешивают в течение 6 часов и оставляют высушиваться. Полученный продукт был использован для изучения сорбционных характеристик по отношению к ионам Fe(III). Исследования показали, что максимальная сорбционная емкость наблюдается при соотношении S:R=20:1 и составляет 479.2 мг/г.

Сорбционные исследования. Исследования сорбции ионов железа на образце сорбента проводили в статических условиях при комнатной температуре. Для этого в конические колбы емкостью 50 см³ добавляли 50 мг сорбента, 2 см³ раствора иона металла с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и 18 см³ буферных растворов с pH от 1 до 5. pH растворов контролировали с помощью pH метра Ionomer I-130. Время контакта сорбента с раствором составляло 24 ч. По истечении суток содержимое колбы пропускали через фильтровальную бумагу, отделяя жидкую фазу от твердой. После этого из каждой колбы отбирали по 1 см³ раствора и анализировали на содержание железа на спектрофотометре при $\lambda_{\max}=490$ нм.

Степень извлечения ионов металла R, % из раствора и значение сорбционных емкостей q_e определяли по формулам:

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

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

где C_0 – начальная концентрация иона металла, моль/дм³; C_e – равновесная концентрация иона металла, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса адсорбента, мг.



Для проведения десорбционных исследований использовали кислоты различной концентрации, в частности, 0.5 моль/дм³ растворы HNO₃, HCl, H₂SO₄ и HClO₄. Для исследования возможности десорбции взвешивали 50 мг модифицированного сорбента и переносили в конические колбы. В каждую колбу добавляли 2 см³ иона металла и 18 см³ буферного раствора, растворы оставляли на 24 ч. После этого содержимое колб фильтровали и высушивали твердую фазу. К полученной твердой фазе добавляли по 20 см³ соответствующих кислот. Содержимое колбы оставляли на сутки. По истечении суток измеряли оптические плотности растворов.

Кинетика сорбции. Для проведения кинетических исследований для каждого эксперимента взвешивали 50 мг сорбента. Все эксперименты проводили при концентрации иона металла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/см³, при 300 К и оптимальном рН равном 5.0. Влияние времени контакта изучали измерением оптической плотности в различных промежутках времени: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 и 240 минут.

Применение сорбента для определения Fe(III) в абрикосе. Для этого взвешивали 250 г абрикоса и сушили в сушильном шкафу при температуре 250-300°C, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 2.5 часов при температуре 600-700°C. Полученную массу растворяли в 15 см³ концентрированной соляной кислоте и 5.0 см³ концентрированной азотной кислоте при нагревании и трижды обрабатывали 5.0 см³ раствором концентрированной соляной кислоты до полного удаления оксидов азота. Затем полученную смесь выпаривали до 4-5 см³ и разбавляли дистиллированной водой. Нерастворившуюся часть отделяли, пропуская через фильтровальную бумагу. Затем фильтрат переносили в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляли до метки дистиллированной водой. Полученный раствор пропускали через микроколонку, заполненную адсорбентом, со

скоростью 1.0 см³/мин. Ионы Fe(III), поглощенные адсорбентом в микроколонке, десорбировали 1.5 М раствором HNO₃. Затем элюент переносили в колбу на 25 см³. В колбу добавили 2.5 см³ компонента R и разбавили до метки рН 5. Оптические плотности полученных растворов измеряли при $\lambda=490$ нм на КФК-2, l=1 см на фоне компонента R. Количество Fe(III) ионов в абрикосе рассчитывали на основании предварительно построенного градуировочного графика.

Обсуждение результатов

В работе установлено, что степень извлечения ионов металла сильно зависит от величины рН. Результаты исследования показали, что максимальная сорбционная емкость наблюдается при рН 5.0. По мере увеличения рН сорбция ионов железа (III) увеличивается. При низких значениях рН сорбция уменьшается ввиду того, что некоторые аминные группы протонируются в NH₃⁺-форму, что уменьшает число связывающих центров, доступных для адсорбции. При рН выше 6, ионы железа подвергаются гидролизу, поэтому оптимальным считается рН=5. Сорбционное равновесие устанавливается в течении 150 минут.

В настоящей работе оценено влияние начальной концентрации иона металла на процесс сорбции. Для этого концентрации ионов железа (III) меняли в интервале от $0.2 \cdot 10^{-3}$ - $10 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Результаты исследования показали, что максимальная сорбционная емкость наблюдается при концентрации иона металла равном $8.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Значение сорбционной емкости постепенно увеличивается и достигает максимального значения (рис. 1).

Как видно, в случае образца сорбента S₁ по сравнению с образцом S (348 мг/г) значение сорбционной емкости увеличивается и достигает 479.2 мг/г при той же исходной концентрации. Такое увеличение сорбционной емкости в случае S₁

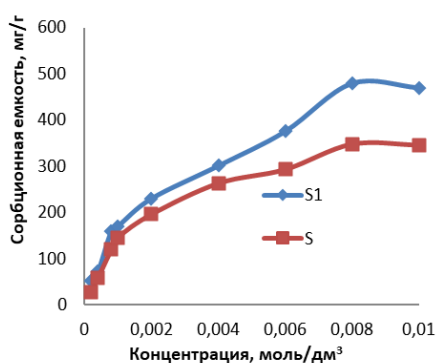


Рис. 1. Влияние начальной концентрации ионов металла на адсорбционную емкость
 $m_{\text{сорб.}}=30 \text{ мг}$, $V_{\text{общ.}}=20 \text{ см}^3$, $C_{\text{Me}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$

Fig. 1. Influence of the initial concentration of metal ions on the adsorption capacity

можно объяснить исходя из того, что после модификации сорбента S реагентом R увеличивается число функционально-активных групп способных к сорбции.

В данной работе исследована десорбция ионов Fe(III) ионов из образцов S и S₁. Результаты исследования показали, что наилучшей десорбирующей способностью по отношению к ионам железа (III) как для S, так и для S₁ обладает 0.5 моль/дм³ раствор HNO₃.

Для описания изотермы сорбции были использованы различные модели сорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича [23]. Исследование разных моделей проводили с целью установления наиболее благоприятно описывающей модели для изучения процесса сорбции. Модель Ленгмюра является простейшей моделью мономолекулярной сорбции. Согласно модели Ленгмюра сорбция происходит на определенных фиксированных участках сорбента. Данная модель описывается следующим уравнением [25]:

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

где C_e – равновесная концентрация иона металла, ммоль/см³, q_e – равновесная сорбционная емкость, ммоль·см³/г, K_L – константа изотермы Ленгмюра, см³/ммоль. В работе изотермы сорбции ионов железа исследуемыми образцами сорбентов построены в координатах $1/q_e$ от $1/C_e$, значения q_{max} и K_L рассчитаны графически.

Важным параметром изотермы Ленгмюра является постоянная R_L , которая определяется по следующей формуле [25]:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}, \quad (4)$$

где C_0 – начальная концентрация адсорбата, ммоль/см³.

Значение R_L указывает на тип сорбции. Значение от 0-1 указывает на благоприятный сорбционный процесс. В нашем случае значение R_L в обоих случаях попадает в интервал 0-1, что означает, что сорбция является благоприятной по модели Ленгмюра при выбранных условиях. Значения коэффициентов регрессии $R^2=0.769$ для S и $R^2=0.905$ для S₁ также указывает на то, что модель изотермы хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Согласно модели Фрейндлиха, сорбция происходит на гетерогенных участках с различной энергией. Уравнение, описывающее модель Фрейндлиха следующее [26]:

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

где q_e – равновесная сорбционная емкость, ммоль/г; K_F – константа Фрейндлиха; $1/n$ – фактор гетерогенности.

В работе изотермы сорбции ионов железа исследуемыми образцами сорбентов построены в координатах $\ln q_e$ от $\ln C_e$, значения K_F и $1/n$ рассчитаны графически. K_F указывает на сорбционную емкость (мг/г), n показывает интенсивность

Таблица 1. Параметры изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для сорбции иона Fe(III) адсорбентами S и S₁.

Table 1. Parameters of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms for the sorption of Fe(III) ion by S and S₁ adsorbents.

Сор-бент	Ленгмюр				Фрейндлих			Дубинин-Радушкевич			
	(q _{max} , мг/г)	(K _L , л/мг)	(R _L)	(R ²)	(K _F , мг/г)	(1/n)	(R ²)	(q _s , мг/г)	(E, кДж/моль)	(k _{D-R} , моль ² /кДж ²)	(R ²)
S	12.28	0.36	0.99	0.769	1.85	0.535	0.812	7.42	5.1	0.2x10 ⁻⁷	0.886
S ₁	58.2	0.47	0.99	0.905	1.86	0.593	0.902	8.47	7.142	0.3x10 ⁻⁷	0.931

сорбции. Сорбция считается благоприятной, если 1/n находится в интервале 0-1. Результаты показывают, что значения n равны 1.86 для S и 1.68 для S₁, что означает, что процесс сорбции невозможно описать по модели Фрейндлиха.

Для описания пористости сорбента и установления механизма сорбции была исследована модель Дубинина-Радушкевича. Модель описывается следующим уравнением [27]:

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

где q_s – емкость насыщения, ммоль/г; k_{D-R} – константа Дубинина-Радушкевича, связанная с свободной энергией сорбции, ε потенциал Поляни, связанный с концентрацией по уравнению [27]:

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

где R – газовая постоянная и T (300 К) абсолютная температура.

Энергия сорбции рассчитывается по следующему уравнению [27]:

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

Построена линейная зависимость ln q_e от ε². Значения q_s и k_{D-R} определены по пересечению и наклону кривой зависимости ln q_e от ε².

Значения R² равны 0.886 для S и 0.931 для S₁. E равен 5.1 кДж/моль для S и 7.142 кДж/моль для S₁. Если значение E лежит между 8-16 кДж/моль, то это указывает на процесс химической сорбции. Если же значение E ниже 8 кДж/моль, то это указывает на физическую сорбцию. В нашем случае наблюдается физическая сорбция.

Результаты линеаризации изотерм сорбции показаны в таблице 1.

Кинетические модели используют для описания механизма сорбции. В данной работе исследованы различные кинетические модели, такие как модель псевдо-первого и псевдо-второго порядков.

Модель псевдо-первого порядка позволяет оценивать степень сорбции по величине сорбционной емкости. Данная модель описывается следующим уравнением [3]:

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

где q_e and q_t – значения сорбционных емкостей в момент равновесия и в момент времени t (мин), константа скорости реакции k₁ (мин⁻¹).

Построен график зависимости ln(q_e – q_t) от t (рис. 2). Значения k₁ и q_e были рассчитаны по наклону и пересечению кривой зависимости ln(q_e – q_t) от t. Значительная разница между экспериментальным и расчетным значением q_e и q_{e(расч)} показывает, что процесс сорбции плохо описывается кинетической моделью псевдо-первого порядка.

Процесс сорбции можно описать также моделью псевдо-второго порядка, которая удовлетворяет следующему уравнению [3]:

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

где k₂ константа скорости псевдо-второго порядка, г·мг⁻¹·мин⁻¹; k₂q_e² – начальная скорость сорбции, мг·г⁻¹·мин⁻¹.

Построена кривая зависимости $\frac{t}{q_t}$ от t (рис. 3). Значения k₂ и q_e найдены по

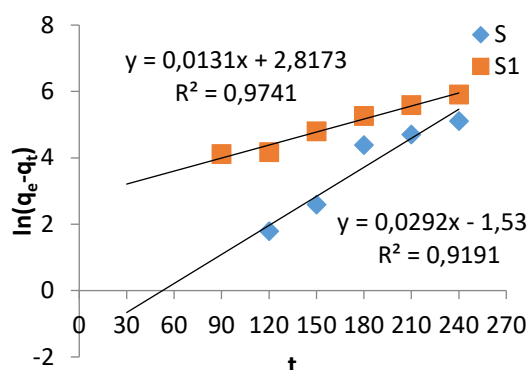


Рис. 2. Кинетическая модель псевдо-первого порядка
 Fig. 2. The kinetic model of the pseudo-first order

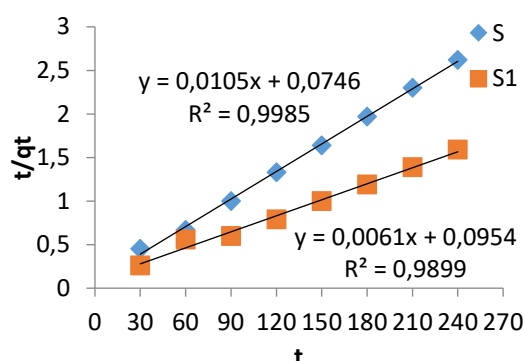


Рис. 3. Кинетическая модель псевдо-второго порядка
 Fig. 3. The kinetic model of the pseudo-second order

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

Сорбент	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order		
	q_e (эксп), мг/г	k_1 (мин ⁻¹)	q_e (расч), мг/г	(R ²)	k_2 (г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹)	q_e (расч), мг·г ⁻¹	(R ²)
S	91.33	0.029	16.73	0.919	0.0013	95.23	0.998
S ₁	150.7	0.013	4.64	0.974	0.00037	166.66	0.989

Таблица 3. Определение содержания Fe(III) в абрикосе сорбентами S и S₁ (n=5, P=0.05).
 Table 3. Determination of Fe(III) content in apricot using S and S₁ adsorbents (n=5, P=0.05).

Анализируемый объект	Сорбент	Реагент	$\bar{X} \pm \frac{t_{p.f.} \cdot S}{\sqrt{n}}$, %	S _r
Абрикос	S	R	$(0.469 \pm 0.025) \cdot 10^{-3}$	0.031
		AAS	$(0.475 \pm 0.035) \cdot 10^{-3}$	0.045
	S ₁	R	$(0.569 \pm 0.019) \cdot 10^{-3}$	0.024
		AAS	$(0.575 \pm 0.028) \cdot 10^{-3}$	0.039

наклону и пересечению кривой зависимости $\frac{t}{q_t}$ от t . Результаты показывают, что в случае модели псевдо-второго порядка экспериментальное и расчетное значение q_e и $q_{e(\text{рас})}$ отличаются незначительно. Таким образом, модель псевдо-второго порядка лучше подходит для описания процесса сорбции в данном случае. Результаты исследований даны в таблице 2.

Синтезированный адсорбент был использован для определения Fe(III) в абрикосе по указанной выше методике. Результаты сравнивались с ААС и представлены в таблице 3.

Заключение

Проведенные исследования показали, что модификация адсорбента реагентом 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис-(пентан-2-он)ом приводит к увеличению сорбционной емкости, а значит, повышается и эффективность извлечения ионов Fe(III). Таким образом, можно продолжить исследования в этой области и модифицировать адсорбент другими реагентами на основе β-дикетонов. Сравнение максимальных q_{max} различных адсор-



бентов по удалению ионов Fe(III) показывает, что использованные в настоящей работе адсорбенты обладают более высокими сорбционными способностями. Данный сорбент был использован для сорбционно-фотометрического определения Fe(III) в абрикосе. Результаты были сравнены с ААС. Повышение значения q_{\max} после модификации позволяет говорить о том, что синтезированные

продукты можно рассматривать как эффективные материалы для извлечения ионов Fe(III).

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. Chang Y.C., Qu J., Wei F., Liu W.G. Superb Adsorption Capacity and Mechanism of Flowerlike Magnesium Oxide Nanostructures for Lead and Cadmium Ions, *Applied Materials Interface*, 2012; 4(8): 4283-4287.
2. Chen G., Shah K.J., Shi L., Chiang P.C. Removal of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Synthetic Mineral Adsorbent: Performance and Mechanisms, *Applied Surface Science*, 2017; 409: 296-305.
3. Cheraghi E., Ameri E, Mohev A. Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Sesame as a Low-cost Biosorbent: kinetics and equilibrium Studies, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015; 12: 2579-2592.
4. Purnaratri A.R.F.I.. Comparative Adsorption of Fe(II) and Cd(II) Ions on Glutaraldehyde Crosslinked Chitosancoated Cristobalite, *Oriental Journal of Chemistry*, 2015; 31: 2071-2076.
5. Rao R.A.Kh., Kashifuddin M. Adsorption Studies of Cd(II) on Ball Clay: Comparison with Other Natural Clays, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016; 9: 1233-1241.
6. Rongdong D., Yuan H., Jiangang K., Zuo W. Adsorption of Fe(III) on smithsonite surfaces and implications for flotation, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017; 8(12): 542-555.
7. Saleh Sh., El-Zahhar A.A. Adsorption of Iron(III) from Phosphoric Acid Solution on Aminotrimethylene Phosphonic Acid Impregnated Resin, *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, 2015; 48(4): 1-12. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8496798>
9. Jeton H., Altin M., Tahir A., Adelina H., Valbonë M., Kaltrina J., Berisha A. The evaluation of the dithizone performance as a complexing reagent for supercritical CO₂ extraction of heavy metals from aqueous solutions, *Rad Conference Proceedings*, 2016; 1: 114-116.
10. Oztaş N.A., Karabakan A., Topal Ö. Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008; 111(1): 200-205.
11. Amara-Rekkab, Didi M.A. Removal of Cd(II) and Hg(II) by Chelating Resin Chelex-100, *Oriental Journal of Chemistry*, 2015, Vol.31, 205-214.
12. Azarudeen R.S., Subha R., Jeyakumar D., Burkanudeen A.R. Batch separation studies for the removal of heavy metal ions using a chelating terpolymer: synthesis, characterization and isotherm models, *Separation and Purification Technology*, 2013; 116: 366-377.
13. Jun D., Ren F.L., Tao Ch.Y. Adsorption Behavior of Fe(II) and Fe(III) Ions on Thiourea Cross-Linked Chitosan with Fe(III) as Template, *Molecules*, 2012; 17: 4388-4399.
14. Mostafa M.H.Kh., Al-Wakeel K.Z., Abd El Rehim S.S., Abd El Monem H. Adsorption of Fe(III) from Aqueous Medium onto Glycine-Modified Chitosan Resin: Equilibrium and Kinetic Studies, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014; 35(12): 1691-1698.



15. Alieva A.F., Eyyubova E.J., Huseynov F.E., Shamilov N.T., Chiragov F.M. Adsorption study of some sorbents based on maleic anhydride styrene copolymer and sulfodimezine and triazine as linkable amines, *New materials, compounds and applications*, 2017; 1(1): 27-35.
16. El-Rehim H.A., AbdHegazy E.A., El-Hag Ali A. Selective Removal of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution using Treated Polyethylene-g-styrene/maleic anhydride Membranes. *Reactive and Functional Polymers*, 2000; 43(1): 105-116.
17. Hasanzadeh R., Moghadam P.N., Samadi N. Synthesis and Application of Modified Poly(styrene-alt-maleic anhydride) Networks as a Nano Chelating Resin for Uptake of Heavy Metal Ions, *Polymers for Advanced Technologies*, 2013; 24(1): 34-41.
18. Shimshek S., Yilmaz E., Boztugh A. Amine-modified Maleic Anhydride Containing Terpolymers for the Adsorption of Uranyl ion in Aqueous Solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013; 298: 923-930.
19. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe(III) ions by masc-2-amino-4-nitrophenol, *Azerbaijan Chemical Journal*, 2020; 2: 26-33.
20. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption of Fe (III) Ions on Maleic Anhydride Styrene Copolymer-N,N'-diphenylguanidine, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2019; 23(6): 41-51.
21. Alieva F.A., Huseynov F.E., Eyyubova E.J., Shamilov N.T., Chiragov F.M. Study of Ce(III) sorption by a chelating synthetic sorbent based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and m-aminophenol, *Proceedings of Universities. Applied chemistry and Biotechnology*, 2019; 9(3): 376-384.
22. Bulatov M.I., Kalikin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza*, L., Himiya, 1972, 407 p. (In Russ.)
23. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlenykh rastvorah*, M., Atomizdat, 1979, 192 p.
24. Akperov O.N., Akperov E.N., *Praktikum po Analiticheskoy himii*, Baku, 2002. 231 p. (In Russ.)
25. Langmuir. The adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918; 40: 1361-1403.
26. Freundlich H.M.F. Über die Adsorption in Lösungen, *Z. Physical Chemistry*, 1906; 57(A): 385-470.
27. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Physical Chemistry Section*, 1947; 55: 331-333.

Информация об авторах / Information about the authors

Э.Дж. Эюбова – докторант кафедры аналитической химии химического факультета Бакинского Государственного Университета, Баку, Азербайджан

Х.Дж. Нагиев – профессор кафедры аналитической химии химического факультета Бакинского Государственного Университета, Баку, Азербайджан

Ф.М. Чырагов – профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Бакинского Государственного Университета, Баку, Азербайджан

E.J. Eyyubova – PhD student of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: esmira024@yahoo.com

Kh. Ja. Nagiyev – Professor of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: xalil71@rambler.ru

F.M. Chiragov – Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan, e-mail: ci-ragov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10.05.2023; одобрена после рецензирования 29.11.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 10.05.2023; approved after reviewing 29.11.2023; accepted for publication 06.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 579.222

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11871

Обнаружение способности к диссимиляционной тиосульфатредукции у представителей бесцветных серобактерий рода *Thiothrix* с использованием РНК, выделенной методом сорбции

Дмитрий Денисович Смольяков, Александра Сергеевна Алёмова,
Татьяна Сергеевна Руденко, Маргарита Юрьевна Грабович[✉]

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, margarita_grabov@mail.ru[✉]

Аннотация. Впервые для представителей нитчатых бесцветных серобактерий рода *Thiothrix*, таких как *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T и *T. nivea* JP2^T, была обнаружена способность к анаэробному дыханию с использованием тиосульфата в качестве терминального акцептора электронов. Ранее для этих бактерий была показана способность к литотрофному росту в присутствии тиосульфата в качестве донора электронов для энергетического метаболизма.

Для установления механизма восстановления тиосульфата при анаэробном росте, участие тиосульфатредуктазы или диспропорционирование тиосульфата, был проведен анализ конечных продуктов его превращения. У всех исследованных представителей рода *Thiothrix* были выявлены продукты, образующиеся при превращении тиосульфата, сульфит и сульфид, характерные при функционировании тиосульфатредуктазы, тогда как продукты, характерные для процесса диспропорционирования тиосульфата (сульфат и сульфид), не были выявлены.

В ходе исследования были идентифицированы гены *phsA*, *phsB* и *phsC*, кодирующие тиосульфатредуктазу (хинон, КФ 1.8.5.5), показана экспрессия этих генов в анаэробных условиях. Установлено, что при анаэробном росте на тиосульфате по сравнению с аэробным культивированием экспрессия генов *phsA*, *phsB*, *phsC* у *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T и *T. nivea* JP2^T в первом пассаже увеличивается в 6-15 раз, тогда как во втором пассаже у *T. unzii* A1^T наблюдается многократное увеличение экспрессии генов в среднем в 180 раз. Для экстракции суммарной РНК использовались сорбирующие колонки. Образцы гомогенизировались и лизировались в присутствии хаотропной соли, а затем наносились на спин-колонку, отмывались от загрязнений. Удаление примесей ДНК и получение чистой РНК проводили, подвергая образец обработке ДНКазой непосредственно на спин-колонке. Качество РНК оценивали электрофорезом не менее 2% агарозном геле с добавлением 2.2. М раствора формальдегида.

В сероводородных биотопах, где спорадически создаются анаэробные условия, представители рода *Thiothrix*, ведущие прикрепленный образ жизни, для выживания в резко меняющихся условиях вынуждены переходить с аэробного дыхания на анаэробное. Невысокий урожай клеток *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T и *T. nivea* JP2^T (15 мг/дм³) при анаэробном росте на тиосульфате указывает, что процесс анаэробного дыхания на тиосульфате носит характер поддерживающего метаболизма.

Полученные данные позволяют приблизиться к разгадке, каким образом литотрофные серобактерии рода *Thiothrix*, ведущие прикрепленный образ жизни, эффективно используют тиосульфат в своей метаболической стратегии, приспособившись к изменяющимся условиям среды, и объясняют их доминирующее положение в проточных сероводородных биотопах.

Ключевые слова: *Thiothrix litoralis*, *Thiothrix unzii*, *Thiothrix nivea*, анаэробное дыхание, тиосульфатредуктаза, *phsABC*

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-14-00137, М.Ю.Г. (<https://rscf.ru/en/project/20-14-00137/>, дата соглашения 15 мая 2023 г.)).

Для цитирования: Смольяков Д.Д., Алёмова А.С., Руденко Т.С., Грабович М.Ю. Обнаружение способности к диссимиляционной тиосульфатредукции у представителей бесцветных серобактерий рода *Thiothrix* с использованием РНК, выделенной методом сорбции // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1103-1112. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11871>



Original article

Detection of the ability to dissimilate sulfate reduction in representatives of colorless sulfur bacteria of the genus *Thiothrix* using RNA isolated by sorption

Dmitry D. Smolyakov, Aleksandra S. Alyomova,
Tatyana S. Rudenko, Margarita Yu. Grabovich[✉]

Voronezh State University, Voronezh, Russia, margarita_grabov@mail.ru[✉]

Annotation. For the first time, the ability to anaerobic respiration using thiosulfate as a terminal electron acceptor was discovered for representatives of filamentous colorless sulfur bacteria of the genus *Thiothrix*, such as *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T and *T. nivea* JP2^T. Previously, the ability to lithotrophic growth in the presence of thiosulfate as an electron donor for energy metabolism was shown for these bacteria.

To establish the mechanism of thiosulfate reduction during anaerobic growth, the participation of thiosulfate reductase or the disproportionation of thiosulfate, an analysis of the end products of its transformation was carried out. In all studied representatives of the genus *Thiothrix*, products formed during the conversion of thiosulfate, sulfite and sulfide, characteristic of the functioning of thiosulfate reductase, were identified, whereas products characteristic of the process of thiosulfate disproportionation (sulfate and sulfide) were not identified.

During the study, the genes *phsA*, *phsB* and *phsC* encoding thiosulfate reductase (quinone, EC 1.8.5.5) were identified, and the expression of these genes under anaerobic conditions was shown. It was found that during anaerobic growth on thiosulfate, compared with aerobic cultivation, the expression of the *phsA*, *phsB*, *phsC* genes in *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T and *T. nivea* JP2^T in the first passage increases by 6-15 times, whereas in the second passage in *T. unzii* A1^T there is a multiple increase in gene expression on average by 180 time. Sorbing columns were used to extract the total RNA. The samples were homogenized and lysed in the presence of a chaotropic salt, and then applied to a spin column, washed from contamination. DNA impurities were removed and pure RNA was obtained by subjecting the sample to DNase treatment directly on the spin column. The RNA quality was assessed by electrophoresis of at least 2% agarose gel with the addition of 2.2 M formaldehyde solution.

In hydrogen sulfide biotopes, where anaerobic conditions are sporadically created, representatives of the genus *Thiothrix*, leading an attached lifestyle, need to switch from aerobic to anaerobic respiration to survive in dramatically changing conditions. The low yield of *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T and *T. nivea* JP2^T cells (15 mg/dm³) during anaerobic growth on thiosulfate indicates that the process of anaerobic respiration on thiosulfate has the character of a supportive metabolism.

The data obtained allow us to approach the solution of how lithotrophic sulfur bacteria of the genus *Thiothrix*, leading an attached lifestyle, effectively use thiosulfate in their metabolic strategy, adapting to changing environmental conditions, and explain their dominant position in flowing hydrogen sulfide biotopes.

Keywords: *Thiothrix litoralis*, *Thiothrix unzii*, *Thiothrix nivea*, anaerobic respiration, thiosulfate reductase, *phsABC*

Acknowledgments: the study received financial support from the Russian Science Foundation, project no. 20-14-00137.

For citation: Smolyakov D.D., Alyomova A.S., Rudenko T.S., Grabovich M.Y. Detection of the ability to dissimilate sulfate reduction in representatives of colorless sulfur bacteria of the genus *Thiothrix* using RNA isolated by sorption. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1103-1112. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11871>

Введение

Многие прокариоты характеризуются наличием разнообразных систем диссимиляционного взаимопревращения серных соединений и могут использовать их в качестве источников энергии для роста.

Такими соединениями являются сероводород, элементная сера, сульфит, тетраионат, тиосульфат и др. [1]. Тиосульфат является важным промежуточным звеном в круговороте серных соединений и



бактерии могут использовать его как донор или акцептор электронов в энергетическом метаболизме [2].

Род *Thiothrix* представлен классическими литотрофами, способными окислять целый ряд восстановленных соединений серы. Они ведут прикрепленный образ жизни и формируют обильные образования как в природных сероводородных биотопах, так и в антропогенных системах очистных сооружений или биореакторах по удалению фосфора [3].

Окисление тиосульфата у представителей рода *Thiothrix* осуществляется при участии разветвленной Sox-системы и сопровождается образованием сульфата и запасанием внутриклеточных включений элементной серы. Таким образом у бактерий рода реализуется процесс литотрофного роста, когда тиосульфат выступает в качестве донора электронов для энергетического метаболизма [4]. Однако о возможности использования тиосульфата в качестве акцептора электронов ранее не было заявлено для рода *Thiothrix*. Хотя для сероводородных источников характерна постоянная смена концентрации кислорода, что предполагает создание анаэробных условий. В процессе диссимиляционной тиосульфатредукции, тиосульфат может выполнять роль акцептора электронов при анаэробном дыхании, в котором подвергается восстановлению до сульфита и сульфида [1].

Основным направлением данной работы является изучение анаэробного роста представителей рода *Thiothrix* с использованием тиосульфата в качестве терминального акцептора электронов.

Экспериментальная часть

Культивирование. Объектом исследования служили штаммы *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T, *T. nivea* JP2^T. Штаммы культивировали в среде Амбрустера следующего состава (г/л): (NH₄)₂SO₄ – 0.5; CaCl₂ – 0.03; KH₂PO₄ – 0.01; K₂HPO₄ – 0.022; Na₂HPO₄·7H₂O – 0.035; MgSO₄·7H₂O – 0.05 [5]. Перед посевом в

1 дм³ среды в виде стерильных растворов добавляли по 1 см³ микроэлементов и витаминов [6].

Для анаэробного культивирования использовали флаконы емкостью 0.1 дм³ с прокладками из полибутиловой резины и завинчивающимися металлическими крышками, которые полностью заполняли свежеприготовленной стерильной прокипяченной средой вышеописанного состава с добавлением 1.5 г/дм³ Na₂S₂O₃·5H₂O в качестве терминального акцептора электронов и 0.5 г/дм³ лактата натрия, и 0.5 г/дм³ ацетат натрия в качестве доноров электронов. pH среды 7.5. Культуры инкубировали при 27°C. Проводилось 3 последовательных пассажа культур.

Создание анаэробных условий достигалось вытеснением воздуха из среды пятью объемами аргона [7]. Газовая фаза стерилизовалась с использованием бактериальных фильтров (Millipore, 0.2 мкм) [8].

В качестве контроля бактерии культивировали аэробно в среде вышеописанного состава; перед посевом в среду дополнительно вносили Na₂S₂O₃·5H₂O, 1 г/дм³; лактат натрия, 0.25 г/дм³ и ацетат натрия, 0.25 г/дм³. pH среды 7.5. Культуры инкубировали при 27°C. Проводилось 3 последовательных пассажа культур.

Анализ экспрессии генов. Для экстракции суммарной РНК использовался набор PureLink®RNAMiniKit (Invitrogen, США) с сорбирующими микроколонками. Процедура осуществлялась с использованием спин-колонок: образцы были гомогенизированы и лизированы в присутствии хаотропной соли, затем нанесены на спин-колону, отмыты от загрязнений и чистая РНК была элюирована в соответствии с протоколом производителя. Для удаления примесей ДНК и получения чистой РНК, образец подвергался обработке ДНКазой непосредственно на спин-

Таблица 1. Праймеры для определения экспрессии генов *phsA*, *phsB*, *phsC*, кодирующих тиосульфатредуктазу

Table 1. Primers for determining the expression of *phsA*, *phsB*, and *phsC* genes encoding thiosulfate reductase

Ген	Праймер	Нуклеотидная последовательность
16S рРНК	AS16S F	5'-ATCTTCGGATTTCAGTGGCGG-3'
	AS16S R	5'-CGTAGGGCGTATGCGGTATT-3'
	JP2 16S F	5'-TGCACCAGAAGCAGGTAGTC-3'
	JP2 16S R	5'-GACTTCACCCCAGTCATCGG-3'
	A116S F	5'-AATACCGCATACGCCCTACG-3'
	A116S R	5'-AGATCGTCGCCTTGGTAAGC-3'
<i>phsA</i>	AS <i>phsA</i> F	5'-AGTCAGTCTTCCCGACTCCA-3'
	AS <i>phsA</i> R	5'-CTCCCACTCAATCGCGTCTT-3'
	JP2 <i>phsA</i> F	5'-GACGCGATTGAGTGGGAAGA-3'
	JP2 <i>phsA</i> R	5'-TGGGTGTGGAAACCGATACG-3'
	A1 <i>phsA</i> F	5'-CTGGCGGCAATGGTTTTACC-3'
	A1 <i>phsA</i> R	5'-TCATTGGGACTCACGTCTGC-3'
<i>phsB</i>	AS <i>phsB</i> F	5'-TTACTACACCGCTGGCAAGG-3'
	AS <i>phsB</i> R	5'-ATCGTACCGAGCGGATTAC-3'
	JP2 <i>phsB</i> F	5'-CCAGCCACGTATCGACCAAG-3'
	JP2 <i>phsB</i> R	5'-TTGGCGTCACCGAAGATCAG-3'
	A1 <i>phsB</i> F	5'-GTCAATATCGGCCCAACCA-3'
	A1 <i>phsB</i> R	5'-CGGACAAATGCCGCTCATTC-3'
<i>phsC</i>	AS <i>phsC</i> F	5'-ACAATGAAGTCGGGTGAGGC-3'
	AS <i>phsC</i> R	5'-GCAACTCCGCATACCACAAC-3'
	JP2 <i>phsC</i> F	5'-CTGGCGTTTTTCAGCGACAAG-3'
	JP2 <i>phsC</i> R	5'-AGTAGATATGCGCCACCAGC-3'
	A1 <i>phsC</i> F	5'-CGCTGGA AACCATGAAGTCG-3'
	A1 <i>phsC</i> R	5'-AACTCCGCATACCACAAGGG-3'

колонке. Качество РНК оценивали электрофорезом на 2% агарозном геле с добавлением 2.2 М формальдегида. Концентрацию РНК измеряли с использованием набора для анализа РНК HS Qubit (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) на флуорометре Qubit 2.0 (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США). Затем 1000 нг РНК подвергали обратной транскрипции с использованием М-MuLV (СибЭнзим, Москва, Россия) согласно протоколу производителя. Количественную ОТ-ПЦР проводили с использованием SYBR Green I на системе реального времени Bio-Rad CFX96TM (Bio-Rad, Hercules, CA, USA) [9].

Для нахождения оптимальных условий амплификации использовали температурный градиент. Окончательная программа включала 95°C, 5' + [(95°, 15" + 59°C, 20" + 72°C, 15") × 39]. Фрагменты генов *phsA*, *phsB* и *phsC*, кодирующих

субъединицы тиосульфатредуктазы у *T. litoralis* AS, *T. nivea* JP2 и *T. unzii* A1, амплифицировали с использованием праймеров, приведенных в таблице 1; все праймеры были разработаны с помощью PrimerBLAST (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/tools/primer-blast>) (табл. 1).

Аналитические методы. Определение $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HS^- при их одновременном присутствии в среде проводили методом отдельного йодометрического титрования [10]; H_2S предварительно фиксировали 10% ацетатом цинка [11]. Количество белка определяли с помощью метода Лоури [12].

Биоинформатический анализ. Поиск генов *phsA*, *phsB* и *phsC* и их аннотацию проводили с помощью RAST-сервера 2 с последующей ручной коррекцией аннотации путем сравнения предсказанных последовательностей белков с базами данных Национального центра биотехнологической информации (NCBI) [13].

Таблица 2. Белки тиосульфатредуктазы, закодированные в геномах представителей рода *Thiothrix*

Table 2. Thiosulfate reductase proteins encoded in the genomes of members of the genus *Thiothrix*

Вид	GeneBank ID белка PhsA	GeneBank ID белка PhsB	GeneBank ID белка PhsC
<i>T. litoralis</i> AS ^T	WP 210223455.1	WP 210223479.1	WP 200444099.1
<i>T. nivea</i> JP2 ^T	WP 002709898.1	WP 002709899.1	WP 200444099.1
<i>T. unzii</i> A1 ^T	WP 210217653.1	WP 210223479.1	WP 200444099.1
<i>Thiothrix</i> sp. 207	MBU0654562.1	MBU0654561.1	MBU0654560.1
<i>T. caldifontis</i> G1 ^T	WP 093069284.1	WP 093069286	WP 093069287.1
<i>Candidatus Thiothrix anitrata</i> A52	WP_210226365.1	WP_210226366.1	WP_210226367.1
<i>T. lacustris</i> BL ^T	WP 038140930.1	WP 028488830.1	WP 028488831.1
<i>T. subterranea</i> Ku5 ^T	WP 202716885.1	WP 202716886.1	WP 202716887.1
<i>T. fructosivorans</i> Q ^T	WP_242632690	WP_207249534.1	WP_207249535.1

N-концевые сигнальные пептиды были предсказаны с помощью Signal P v.5.0 (<https://services.healthtech.dtu.dk/service.php?SignalP-5.0> (по состоянию на 10 августа 2023 г.)), а наличие трансмембранных спиралей было предсказано с помощью ТМНММ v.2.0 (<http://www.cbs.dtu.dk/services/ТМНММ/> (по состоянию на 15 сентября 2023 г.)).

Филогенетические деревья построены методом минимальной эволюции и методом присоединения соседей с помощью программного обеспечения MEGA11 [14].

Обсуждение результатов

Тиосульфатредуктаза фермент из класса молибдоптеринных оксидоредуктаз, состоящий из трех субъединиц (PhsABC), кодируемых тремя генами [15]. Каталитическая субъединица PhsA содержит N-концевой сигнальный пептид Tat, что указывает на его расположение на внешней стороне мембраны. Такие комплексы могут быть ответственны за восстановление различных акцепторов электронов, в том числе тиосульфата, тетратионата, нитрата и арсената [16].

Для подтверждения способности бактерий рода *Thiothrix* к анаэробному росту в присутствии тиосульфата в качестве акцептора электронов был проведен биоинформатический анализ генома с целью

поиска последовательностей, кодирующих тиосульфатредуктазу.

Аннотация позволила выявить потенциальные гены, кодирующие тиосульфатредуктазу, во всех проанализированных геномах *Thiothrix* spp., что косвенно указывает на их способность к диссимиляционной тиосульфатредукции (табл. 2). На рисунке 1 приведена схема оперона *phsABC* у видов *T. litoralis*, *T. unzii* и *T. nivea*, представляющих разные кластеры на филогенетическом дереве рода *Thiothrix*.

Поскольку тиосульфатредуктаза относится к классу молибдоптеринных оксидоредуктаз, это значительно усложняет идентификацию данного белка [18, 19]. Для выяснения функций молибдоптеринных оксидоредуктаз был проведен филогенетический анализ на основе ранее функционально характеризованных последовательностей оксидоредуктаз. Филогенетический анализ показал четкую кластеризацию выведенных последовательностей из исследованных нами прокариот с ранее охарактеризованными тиосульфатредуктазами. Однако последовательности, обнаруженные в геномах *Thiothrix winogradskyi* СТЗ^T и *Ca. Thiothrix moscovensis* RT филогенетически удалены от охарактеризованных тиосульфатредуктаз (рис. 2).

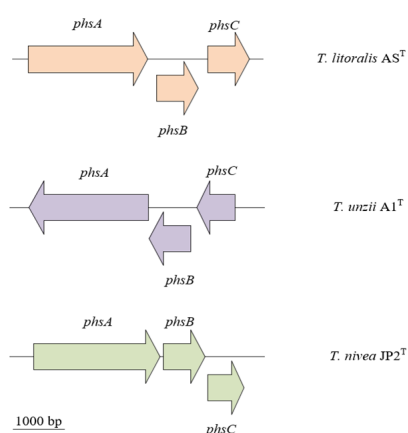


Рис. 1. Организация генов тиосульфатредуктазы, кодирующих каталитическую субъединицу (*phsA*), 4Fe-4S связывающий белок (*phsB*), якорную субъединицу (*phsC*), несущую функцию закрепления фермента в мембране [17]

Fig. 1. Organization of thiosulfate reductase genes encoding catalytic subunit (*phsA*), 4Fe-4S binding protein (*phsB*), anchoring subunit (*phsC*), which has the function of anchoring the enzyme in the membrane [17]

Анализ выявил, что потенциальная тиосульфатредуктаза присутствует у всех представителей рода *Thiothrix*: *T. fructosivorans* Q^T, *T. caldifontis* G1^T, *T. lacustris* BL^T, *T. litoralis* AS^T, *T. nivea* JP2^T, *T. unzii* A1^T, *Thiothrix* sp. 207, *Ca. Thiothrix anitrata* A52, *T. subterranea* Ku-5^T, *Ca. Thiothrix sulfatifontis* КТ. Высокое сходство полученных аминокислотных последовательностей PhsA (>80%) всех

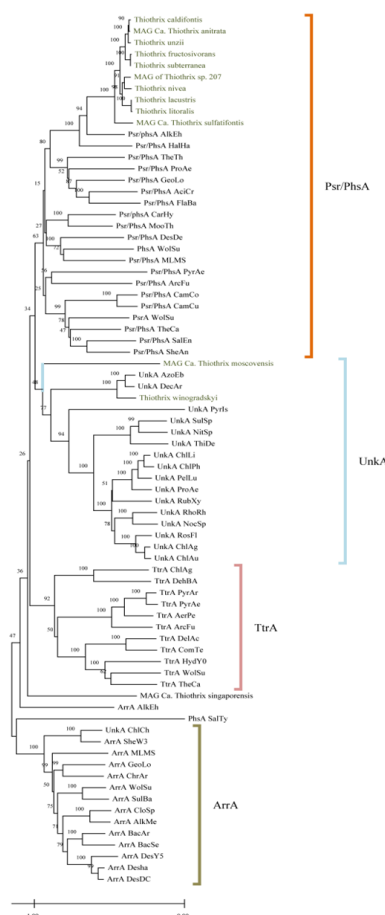


Рис. 2. Филогенетическое дерево, показывающее кластеризацию выведенных аминокислотных последовательностей, предположительно тиосульфатредуктаз, из *Thiothrix* spp. Оранжевой рамкой заключены последовательности охарактеризованных тиосульфатредуктаз. Выведенные последовательности из *Thiothrix* spp. обозначены зеленым цветом.

Fig. 2. Phylogenetic tree showing clustering of deduced amino acid sequences, presumably thiosulfate reductases from *Thiothrix* spp.. Evolutionary analyses were conducted in MEGA11 [14]. Sequences of characterized thiosulfate reductases are enclosed in an orange box. The deduced sequences from *Thiothrix* spp. are indicated in green.

видов, кроме *Ca. Thiothrix moscovensis* и *T. winogradskyi*, скорее всего указывает на потерю генов *phsABC*.

Для верификации геномных данных и экспериментального подтверждения способности бактерий рода *Thiothrix* к анаэробному росту в присутствии тиосульфата в качестве терминального акцептора электронов было проведено измерение

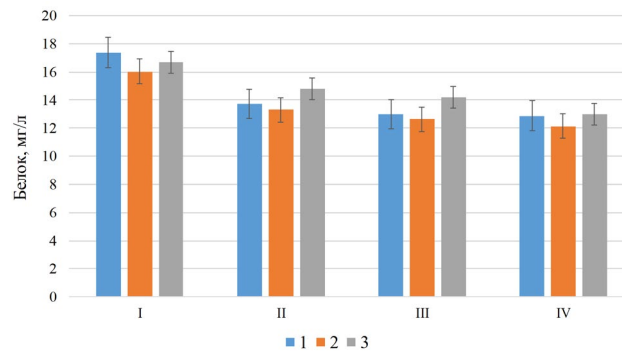


Рис. 3. Прирост белка в присутствии тиосульфата в качестве акцептора электронов при анаэробном росте в момент экспоненциальной фазы роста в I, II и III пассаже у *T. litoralis* AS^T (1), *T. unzii* A1^T (2), *T. nivea* JP2^T (3)

Fig. 3. Protein gain in the presence of thiosulfate as an electron acceptor during anaerobic growth during the exponential growth phase in *T. litoralis* AS^T (1), *T. unzii* A1^T (2), and *T. nivea* JP2^T (3) in the I, II and III passages

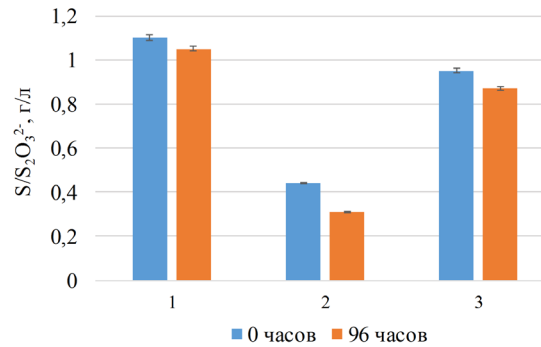


Рис. 4. Концентрация тиосульфата при анаэробном росте в нулевой точке (0 часов) и конечной точке после 96 часов роста *T. litoralis* AS^T (1), *T. unzii* A1^T (2) и *T. nivea* JP2^T (3)

Fig. 4. Thiosulfate concentration during anaerobic growth at zero point (0 hours) and end point after 96 hours of growth of *T. litoralis* AS^T (1), *T. unzii* A1^T (2), and *T. nivea* JP2^T (3)

общего количества белка в момент экспоненциальной фазы роста в I, II и III пассаже. Для *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T, *T. nivea* JP2^T показан стабильный прирост белка в среднем 15 мг/дм³ (рис. 3). Для *Thiothrix winogradskyi* не показано анаэробного роста на тиосульфате в качестве конечного акцептора электронов.

В процессе работы была исследована динамика восстановления тиосульфата и образования продуктов его восстановления при анаэробном росте методом йодометрического титрования, в ходе которого мы показали убыль тиосульфата спустя 96 часов роста по сравнению с исходной концентрацией: у *T. litoralis* AS^T концентрация уменьшилась на 0.05 г/дм³, *T. unzii* A1^T – на 0.13 г/дм³, *T. nivea* JP2^T –

на 0.08 г/дм³ (рис. 4). Этот процесс катализирует тиосульфатредуктаза, которая восстанавливает тиосульфат с образованием конечных продуктов сульфита и сульфида. Важно отметить, что такая реакция отличается от реакции диспропорционирования тиосульфата, при котором продуктами являются сульфат и сероводород [19]. В ходе работы было показано увеличение концентрации сульфита (S/SO₃²⁻) и сульфида (S/HS⁻): у *T. litoralis* AS^T – на 0.017 и 0.057 г/дм³, *T. unzii* A1^T – на 0.025 и 0.012 г/дм³, *T. nivea* JP2^T – на 0.013 и 0.057 г/л, соответственно (рис. 5).

Дополнительно у *T. litoralis*, *T. unzii*, *T. nivea* исследован уровень экспрессии генов *phsA*, *phsB*, *phsC* в анаэробных условиях и аэробных условиях в качестве контроля. В результате было показано, что

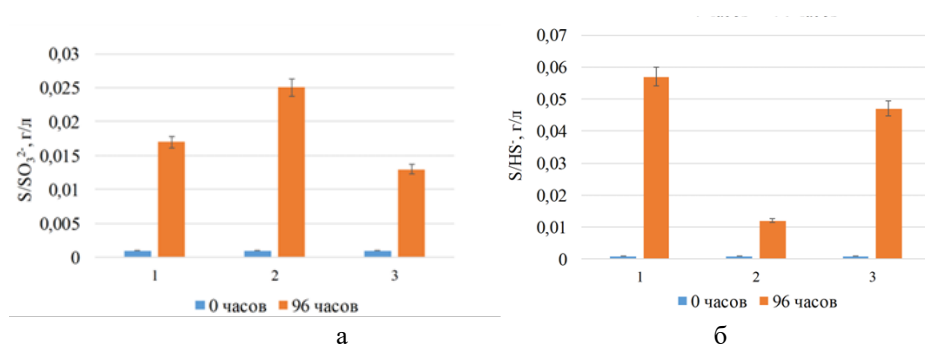


Рис. 5. Концентрация продуктов превращения тиосульфата S/SO_3^{2-} (А) и S/HS^- (Б) при анаэробном росте в нулевой точке (0 часов) и конечной точке после 96 часов роста *T. litoralis* AS^T (1), *T. unzii* A1^T (2), *T. nivea* JP2^T (3)

Fig. 5. Concentration of thiosulfate conversion products S/SO_3^{2-} (A) and S/HS^- (B) during anaerobic growth at zero point (0 h) and end point after 96 h of growth of *T. litoralis* AS^T (1), *T. unzii* A1^T (2), and *T. nivea* JP2^T (3)

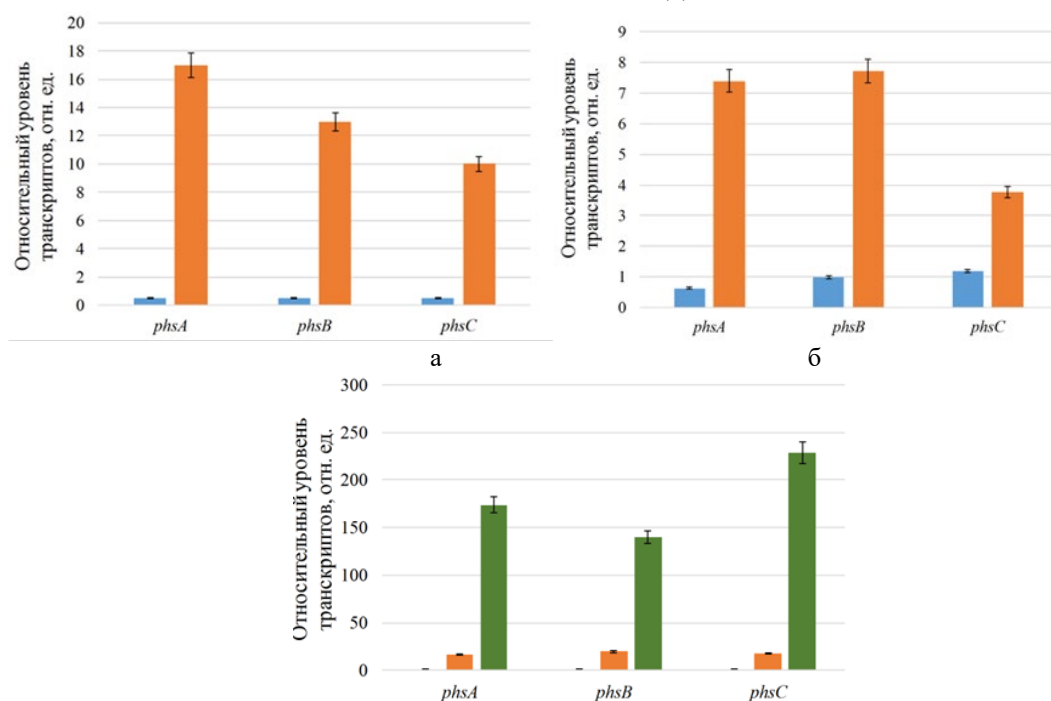


Рис. 6. Экспрессия генов *phsA*, *phsB* и *phsC*, кодирующих тиосульфатредуктазу, из *T. litoralis* AS^T (А), *T. nivea* JP2^T (Б) и *T. unzii* A1^T (B) при аэробном росте и анаэробном росте в присутствии тиосульфата в качестве терминального акцептора электронов. Голубым цветом обозначен аэробный рост, оранжевым цветом — анаэробный рост I пассаж, зеленым цветом — анаэробный рост II пассаж

Fig. 6. Expression of *phsA*, *phsB*, and *phsC* genes encoding thiosulfate reductase from *T. litoralis* AS^T (A), *T. nivea* JP2^T (Б), and *T. unzii* A1^T (B) during aerobic growth and anaerobic growth in the presence of thiosulfate as a terminal electron acceptor. Blue color indicates aerobic growth, orange color indicates anaerobic growth of passage I, and green color indicates anaerobic growth of passage II

при анаэробном росте на тиосульфате экспрессия генов *phsA*, *phsB*, *phsC* у *T. litoralis* AS^T увеличивается приблизительно в 15 раз по сравнению с аэробным культивированием (рис. 6А). У *T. nivea* JP2^T уровень экспрессии генов тиосульфатредуктазы увеличивается в среднем в

6 раз (рис. 6Б). У *T. unzii* A1^T экспрессия генов в первом пассаже возрастает примерно в 12 раз по сравнению с аэробным культивированием, во втором пассаже наблюдается многократное увеличение экспрессии генов в среднем в 180 раз (рис. 6B).



Таким образом, стабильный прирост белка у *Thiothrix* spp. в течение трех последовательных пассажей в присутствии тиосульфата в качестве терминального акцептора электронов при анаэробном росте с образованием пропорционального увеличения концентрации сульфида и сульфита, как конечных продуктов реакции восстановления тиосульфата, а также значительное увеличение уровня экспрессии генов, кодирующих тиосульфатредуктазу, при анаэробном росте в совокупности указывает на наличие активности тиосульфатредуктазы у представителей рода *Thiothrix*.

Заключение

С помощью молекулярных и биохимических методов была обнаружена способность представителей рода *Thiothrix*, *T. litoralis* AS^T, *T. unzii* A1^T, *T. nivea* JP2^T, к анаэробному росту в присутствии тиосульфата в качестве терминального акцептора электронов. Изучение процесса тиосульфатредукции даст возможность

Список литературы/References

1. Aketagawa J., Kobayashi K., Ishimoto M., Purification and properties of thiosulfate reductase from *Desulfovibrio vulgaris*, *J. Biochem.*, 1985; 97 (4): 1025-1032. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jbchem.a135144>.
2. Kuznetsov S.I., Dubinina G.A., Methods of investigation of aqueous microorganisms, *Nauka.*, 1989; 285. (In Russ.)
3. Ravin N.V., Rudenko T.S., Smolyakov D.D., Beletsky A.V., Gureeva M.V., Samylina O.S., Grabovich M.Y., History of the study of the genus *Thiothrix*: from the first enrichment cultures to pangenomic analysis, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022; 23(17): 9531. <https://doi.org/10.3390/ijms23179531>
4. Grabovich, M.Y., Ravin, N.V., Boden, R. *Thiothrix*. In *Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2023; 21. <https://doi.org/10.1002/9781118960608.gbm01229.pub2>
5. Armbruster E.H., Improved technique for isolation and identification of *Sphaerotilus*,

понять, как эти микроорганизмы, для которых характерен прикрепленный образ жизни, приспособляются к переменным концентрациям молекулярного кислорода и сероводорода, которые характерны для таких биотопов. В таких условиях существуют динамические градиенты этих веществ, а также всегда присутствует тиосульфат, образующийся в результате химических реакций. Полученные данные позволят приблизиться к разгадке, каким образом бактерии эффективно используют тиосульфат в своей метаболической стратегии, приспособляются к изменяющимся условиям среды и объясняют их доминирующее положение в эконишах сероводородных источников.

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.

Appl. Microbiol., 1969; 17(2): 320-321. <https://doi.org/10.1128/am.17.2.320-321.1969>

6. Lippert K.D., Pfennig N., Die Verwertung von molekularem wasserstoff durch chlorobium thiosulfatophilum. wachstum und CO₂-fixierung [Utilisation of molecular hydrogen by *Chlorobium thiosulfatophilum*. Growth and CO₂-fixation], *Arch. Mikrobiol.*, 1969; 65: 29-47. (In Russ.)

7. Winogradsky, S. Beiträge zur morphologie und physiologie der bacterien. In *Heft I. Zur Morphologie UND Physiologie Der Schwefelbacterien*; Arthur Felix: Leipzig, Germany, 1888: 1-120.

8. Larkin J.M., Strohl W.R., *Beggiatoa*, *Thiothrix*, and *Thioploca*, *Microbiol. Annual. Review of Microbiology.*, 1983; 37: 341-367. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.37.100183.002013>

9. Rudenko T.S., Orlova M.V., Slepchenko A.V., Shatskiy N.D., Smoliakov D.D., Grabovich M.Y., Methylotrophy in *Azospirillum thioophilum* BV-S, *Sorbtsionnyye I Khromatograficheskiye Protsessy*, 2018; 18(3): 438-442. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/549> (In Russ.)



10. Hammer M., Mark J. Water and Waste-Water Technology. New York: John Wiley & Sons, Incorporated. 1974. 502 p.
11. Myers J.E., Farhat D., Guzman A., Arya V., Myers et al. Respond, *Am. J. Public Health*, 2019; 109(11): 21-22. <https://doi.org/10.2105/AJPH.2019.305323>
12. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J., Protein measurement with the Folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.*, 1951; 193(1): 265-75
13. Brettin T., Davis J.J., Disz T., Edwards R.A., Gerdes S., Olsen G.J., Olson R., Overbeek R., Parrello B., Pusch G.D., Shukla M., Thomson J.A. 3rd, Stevens R., Vonstein V., Wattam A.R., Xia F., RASTtk: a modular and extensible implementation of the RAST algorithm for building custom annotation pipelines and annotating batches of genomes, *Sci. Rep.*, 2015; 10: 8365. <https://doi.org/10.1038/srep08365>
14. Tamura K., Stecher G., Kumar S., MEGA11: Molecular Evolutionary Genetics Analysis Version 11, *Mol. Biol. Evol.*, 2021; 38(7): 3022-3027. <https://doi.org/10.1093/molbev/msab120>
15. Haschke R.H., Campbell L.L., Thiosulfate reductase of *Desulfovibrio vulgaris*, *Bacteriol.*, 1971; 106(2): 603-607. <https://doi.org/10.1128/jb.106.2.603-607.1971>
16. Haja D.K., Wu C.H., Poole F.L. 2nd, Sugar J, Williams S.G., Jones A.K., Adams M.W.W., Characterization of thiosulfate reductase from *Pyrobaculum aerophilum* heterologously produced in *Pyrococcus furiosus*, *Extremophiles*, 2020; 24: 53-62. <https://doi.org/10.1007/s00792-019-01112-9>
17. Chauncey T.R., Uhteg L.C., Westley J., Thiosulfate reductase, *Methods Enzymol.*, 1987; 143: 350-354. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(87\)43062-0](https://doi.org/10.1016/0076-6879(87)43062-0)
18. Bang S.W., Clark D.S., Keasling J.D., Engineering hydrogen sulfide production and cadmium removal by expression of the thiosulfate reductase gene (*phsABC*) from *Salmonella enterica* serovar typhimurium in *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2000; 66(9): 39-44. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.9.3939-3944.2000>
19. Kramer M., Cypionka H., Sulfate formation via ATP sulfurylase in thiosulfate- and sulfite-disproportionating bacteria, *Arch. Microbiol.*, 1989; 151: 232-237. <https://doi.org/10.1007/BF00413135>
20. Saitou N., Nei M., The neighbor-joining method: a new method for reconstructing phylogenetic trees, *Mol. Biol. Evol.*, 1987; 4(4): 406-425. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.molbev.a040454>
21. Felsenstein J., Confidence limits on phylogenies: an approach using the bootstrap, *Evolution.*, 1985; 39: 783-791. <https://doi.org/10.1111/j.1558-5646.1985.tb00420.x>
22. Zuckerkandl E., Pauling L., Molecules as documents of evolutionary history, *J. Theor. Biol.*, 1965; 8(2): 357-366. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(65\)90083-4](https://doi.org/10.1016/0022-5193(65)90083-4)

Информация об авторах / Information about the authors

Д.Д. Смольяков – м.н.с кафедры биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.С. Алемова – студент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Т.С. Руденко – м.н.с кафедры биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

М.Ю. Грабович – профессор кафедры биохимии и физиологии клетки, д.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

D.D. Smolyakov – junior researcher, department of biochemistry and cell physiology, Voronezh State University, Voronezh, Russia

A.S. Alyomova – student, department of biology, Voronezh State University, Voronezh, Russia

T.S. Rudenko – junior researcher, department of biochemistry and cell physiology, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: ipigun6292@gmail.com

M.Yu. Grabovich – prof., grand PhD (biology), department of biochemistry and cell physiology, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: margarita_grabov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29.10.2023; одобрена после рецензирования 24.11.2023; принята к публикации 25.11.2023.

The article was submitted 29.10.2023; approved after reviewing 24.11.2023; accepted for publication 25.11.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.151: 612.352.3: 547.831.3 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11872

Исследование каталитических свойств глутатионредуктазы, полученной с помощью хроматографических методов из печени крыс с парацетамол-индуцированным поражением печени, при введении 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина

Светлана Евгеньевна Кравцова[✉], Татьяна Николаевна Попова, Евгений Дмитриевич Крыльский, Александр Алексеевич Агарков, Хидмет Сафарович Шихалиев, Светлана Михайловна Медведева, Сергей Александрович Олейник, Андрей Игоревич Лаврушев

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, vip.sveta.popova@mail.ru[✉]

Аннотация. В ходе настоящей работы была проведена оценка ряда каталитических и регуляторных свойств ферментного препарата глутатионредуктазы (ГР, КФ 1.6.4.2.) из печени крыс (*Rattus norvegicus* линии Wistar) с парацетамол-индуцированным повреждением печени (ППП), получавших 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (ДГХ), очищенного с использованием гель-фильтрации и ионообменной хроматографии. Были сформированы три экспериментальные группы животных. Крысам контрольной группы вводили перорально вазелиновое масло. Вторая группа была представлена животными с ППП, которое моделировали путём перорального введения парацетамола в дозе 1000 мг/кг массы тела, растворенного в 1 см³ вазелинового масла. Животные третьей группы на фоне индукции ППП получали перорально ДГХ в дозе 50 мг на 1 кг веса в виде раствора в 1 см³ 1% крахмала, через 1 час и 12 часов после моделирования патологии. Печень и сыворотку крови забирали через 24 часа после введения парацетамола. На спектрофотометре при длине волны 340 нм измеряли активность ГР. С помощью методов фракционирования сульфатом аммония, гель-фильтрации через сефадекс G-25 и ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе проводили очистку фермента из печени крыс. При помощи набора реактивов ВСА protein assay kit измеряли общее количество белка в пробах. В ходе работы была получена ГР из печени крыс, которым вводили ДГХ на фоне ППП, с 32-кратной степенью очистки. С применением метода двойных обратных координат Лайнуивера-Берка показано, что введение крысам ДГХ сопровождалось снижением сродства фермента к НАДФН, по сравнению с показателями при патологии. Внесение изоцитрата в среду спектрофотометрирования приводило к менее значительному возрастанию активности ГР из печени животных, получавших ДГХ на фоне ППП, по сравнению с животными, получавшими парацетамол. Было отмечено более существенное снижение активности для фермента из печени животных третьей группы при внесении в реакционную среду глюкозо-6-фосфата. Цитрат оказывал менее выраженное регуляторное влияние на ГР из печени животных, получавших ДГХ на фоне патологии, относительно показателей животных с ППП. Продemonстрированные изменения свойств фермента могли быть обусловлены конформационными изменениями его молекулы в результате снижения под действием ДГХ интенсивности свободнорадикального окисления, развивающегося на фоне токсического действия метаболитов парацетамола.

Ключевые слова: глутатионредуктаза, парацетамол-индуцированное поражение печени, 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин, окислительный стресс, гель-фильтрация, ионообменная хроматография.

Для цитирования: Кравцова С.Е., Попова Т.Н., Крыльский Е.Д., Агарков А.А., Шихалиев Х.С., Медведева С.М., Олейник С.А., Лаврушев А.И. Исследование каталитических свойств глутатионредуктазы, полученной с помощью хроматографических методов из печени крыс с парацетамол-индуциро-



ванным поражением печени, при введении 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 6. С. 1113-1123.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11872>

Original article

Investigation of catalytic properties of glutathione reductase obtained by chromatographic methods from the liver of rats with paracetamol-induced liver damage upon administration of 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline

Svetlana E. Kravtsova[✉], Tatyana N. Popova, Evgenii D. Kryl'skii, Alexander A. Agarkov, Khidmet S. Shikhaliev, Svetlana M. Medvedeva, Sergej A. Oleinik, Andrei I. Lavrushev

Voronezh State University, Voronezh, Russia, vip.sveta.popova@mail.ru[✉]

Abstract. The aim of the present study was to analyze some catalytic and regulatory properties of the enzyme preparation of glutathione reductase (GR, EC 1.6.4.2.) obtained from rat liver using gel filtration and ion exchange chromatography under conditions of paracetamol-induced liver injury (PILI) and administration of 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (DHQ). Laboratory animals (*Rattus norvegicus* rats of the Wistar line) were divided into 3 groups. The animals of the control group were orally administered vaseline oil. The second group consisted of rats with PILI induced by a single oral administration of paracetamol at a dose of 1000 mg/kg body weight dissolved in 1 cm³ of vaseline oil. Animals of the third group were modeled by PILI and orally administered with DHQ at a dose of 50 mg per 1 kg body weight dissolved in 1 cm³ of 1% starch, 1 hour and 12 hours after paracetamol administration. Liver and serum were collected 24 hours after paracetamol administration. GR activity was measured on a spectrophotometer at 340 nm wavelength. The enzyme was purified from rat liver by ammonium sulfate fractionation, gel filtration through Sephadex G-25, and ion exchange chromatography on DEAE-cellulose. The total amount of protein in the samples was measured using the BCA protein assay kit. GR was obtained from the liver of rats treated with DHQ on the background of PILI with a 32-fold purification degree. Using the method of double inverse Lineweaver-Burk coordinates it was shown that administration of DHQ to rats was accompanied by a decrease in the affinity of the enzyme for NADPH, as compared to the indicators at pathology. The introduction of isocitrate into the spectrophotometric medium resulted in a less pronounced increase in the activity of GR from the liver of animals treated with DHQ on the background of PILI, compared to the second group of rats. The enzyme from the liver of animals of the third group was characterized by a more significant decrease in activity when glucose-6-phosphate was introduced into the reaction medium. Citrate had a less pronounced regulatory effect on GR from the liver of rats treated with DHQ on the background of pathology, relative to the indicators of animals with PILI. The changes in enzyme properties demonstrated may be due to conformational changes in the molecule resulting from the inhibition effect of DHQ on the intensity of free radical-induced oxidation, which develops against the background of the toxic effect of paracetamol metabolites.

Keywords: glutathione reductase, paracetamol-induced liver injury, 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, oxidative stress, gel filtration, ion exchange chromatography.

For citation: Kravtsova S.E., Popova T.N., Kryl'skii E.D., Agarkov A.A., Shikhaliev Kh.S., Medvedeva S.M., Oleinik S.A., Lavrushev A.I. Investigation of catalytic properties of glutathione reductase obtained by chromatographic methods from the liver of rats with paracetamol-induced liver damage upon administration of 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2023. 23(6): 1113-1123.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11872>

Введение

Одной из существенных проблем здравоохранения в настоящее время являются токсические поражения печени, вызванные употреблением лекарственных

средств, в частности, парацетамола (ацетаминофена). Воздействие подобных ксенобиотиков способно привести к метаболической дисфункции печени, которая может характеризоваться кратковременным повышением активности маркерных



ферментов в сыворотке крови или иметь более глубокие последствия, такие как фиброз, цирроз, гепатоцеллюлярная карцинома печени [1]. Парацетамол – анальгетик и антипиретик, оказывающий жаропонижающее действие, который при высоких дозах способен повреждать печеночную ткань, в связи с чем он широко используется для моделирования лекарственного гепатита у животных в эксперименте [2]. Согласно литературным данным, парацетамол утилизируется печенью цитохромом P450 2E1 (CYP2E1), в результате чего образуется высокорепреактивное токсическое соединение N-ацетил-п-бензохинонимин, которое способно ковалентно связываться с многими белками. Накопление N-ацетил-п-бензохинонимина выступает в качестве основного фактора запуска окислительного стресса и воспаления в ткани печени, что приводит, в конечном итоге, к гибели гепатоцитов [3]. Обезвреживание N-ацетил-п-бензохинонимина осуществляется, главным образом, за счёт восстановленного глутатиона (GSH). В то же время, при избыточном образовании продуктов метаболизма парацетамола развивается истощение пула GSH и соответствующее нарушение работы глутатионовой антиоксидантной системы [4]. Реакцию восстановления окисленного глутатиона (GSSG) до GSH катализирует НАДФН-зависимый фермент глутатионредуктаза (ГР, КФ 1.6.4.2). Таким образом, поиск новых способов коррекции функционирования ферментов глутатионового звена, в частности ГР, при токсическом поражении печени представляется актуальным.

В настоящее время в кормовой и пищевой промышленности широко используется этоксилин – соединение хинолинового ряда, обладающее противомикробными свойствами [5]. Кроме этоксилина, ряд других хинолиновых производных способны проявлять антиоксидантную и противовоспалительную активность [6, 7]. В связи с этим, соединения

данного класса являются перспективными кандидатами для использования в качестве гепатопротекторных средств.

Таким образом, целью настоящей работы явилось получение очищенного препарата ГР для исследования его некоторых каталитических и регуляторных свойств в условиях введения 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (ДГХ) на фоне парацетамол-индуцированного поражения печени (ППП) у крыс.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были использованы самцы белых лабораторных крыс Wistar массой 200-250 г. (Филиал «Столбовая» ФГБУН НЦБМТ ФМБА России, Россия, Московская обл.). Работа осуществлялась в соответствии с правилами гуманного обращения с лабораторными животными (Директива 2010/63/EU Европейского Парламента и Совета Европейского Союза от 22.09.2010) и санитарными нормами вивариев (ГОСТ 33216-2014). В ходе работы было сформировано три экспериментальные группы животных. Крысам первой (контрольной) группы (n=8) вводили перорально вазелиновое масло. Вторая группа (n=8) была представлена животными с ППП, которое моделировали путём перорального введения парацетамола в дозе 1000 мг/кг массы тела, растворенного в 1 см³ вазелинового масла [8]. Животные третьей группы (n=8) на фоне индукции ППП получали перорально ДГХ в дозе 50 мг на 1 кг веса в виде раствора в 1 см³ 1% крахмала, через 1 час и 12 часов после моделирования патологии. После введения парацетамола через 24 часа печень наркотизированных животных забирали для дальнейшего исследования. Для гомогенизации ткани использовали среду выделения в 4-х кратном объеме, состоящую из 1мМ ЭДТА, 0.05 М трис-HCl буфера (pH=7.8) и 2 мМ β-меркаптоэтанола, после чего в течение 15 мин при 8000 g гомогенат подвергали

центрифугированию. Полученный супернатант применяли для дальнейших исследований.

Для оценки активности ферментов аланинаминотрансферазы (АЛТ) и аспаратаминотрансферазы (АСТ) в сыворотке крови крыс применяли диагностические наборы фирмы Ольвекс (Россия). Спектрофотометрически при длине волны 340 нм осуществляли анализ активности ГР [9]. Метод основан на падении поглощения раствора в процессе превращения НАДФН в НАДФ в реакции восстановления GSSG до GSH. За единицу активности (Е) принимали количество фермента, катализирующее превращение 1 мкмоль субстрата за 1 минуту при 25°C. Показатели активности ГР представляли в Е/мг белка. Среда для определения активности фермента имела следующий состав: 50 мМ калий-фосфатный буфер (рН 7.4), содержащий 1мМ ЭДТА, 0.16 мМ НАДФН, 0.85 мМ GSH. С помощью набора BCA protein assay kit (BioVision, США) измеряли концентрацию белка.

Для получения ферментных препаратов ГР применялась следующая схема очистки. На первом этапе было проведено фракционирование белков с сульфатом аммония ((NH₄)₂SO₄), для чего применяли ступенчатое увеличение содержания фракционирующего агента в гомогенате от 0 до 40%, затем от 40 до 70%. Избавление препарата от низкомолекулярных примесей осуществляли с помощью гель-фильтрации через сефадекс G-25 (1.7×20 см). Вносили образец в количестве не более 20-25% от объёма колонки. В качестве элюирующей среды использовали 0.01 М калий-фосфатный буфер (рН 7.4). Скорость элюции составляла 25-30 см³/ч, её регулирование осуществляли путем изменения гидростатического давления. В каждой фракции объёмом 2 см³ регистрировали ферментативную активность. Фракции с наибольшей активностью объединяли и очищали с применением ионообменной хроматографии на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой (1.2×13 см).

При подборе сорбента руководствовались литературными данными, в соответствии с которыми молекулярная масса ГР из печени крысы составляет 100 кДа, а изоэлектрическая точка фермента находится в области рН 6.4 [10]. Таким образом, для хроматографии был выбран сорбент на основе ДЭАЭ-целлюлозы, представляющий из себя анионит, область диссоциации для которого лежит в интервале рН 6-9. После набухания сорбента его заряжали в растворах 0.5 М NaOH, 0.5 М HCl и снова в 0.5 М NaOH, в течение часа в каждом растворе, отмывая ионообменник каждый раз до рН дистиллированной воды. После зарядки ДЭАЭ-целлюлозу уравнивали в среде элюции. Адсорбцию ГР на анионите проводили при низкой ионной силе буферного раствора (10 мМ трис-HCl буфер, содержащий 1 мМ ЭДТА и 0.005% β-меркаптоэтанол), в последующем ступенчато повышая градиент концентрации элюирующего раствора KCl для десорбции фермента. Скорость элюции составляла 20-25 см³/час. В каждой фракции объёмом 2 см³ вычисляли ферментативную активность и содержание белка. Температурный режим 4°C поддерживался на всех этапах выделения и очистки фермента. Константу Михаэлиса (К_м) рассчитывали методом двойных обратных координат Лайнуивера-Берка.

Опыты выполняли в 8-кратных биологических и 2-кратных аналитических повторностях. Все результаты были обработаны с применением методов описательной статистики путём определения выборочного среднего, выборочного стандартного отклонения. Критерий Колмогорова-Смирнова использовали для оценки нормальности распределения значений в группах. Сравнение показателей осуществляли с помощью однофакторного дисперсионного анализа для параметрических выборок или теста Краскела-Уоллиса для непараметрических выборок. Достоверными считали различия при p<0.05.

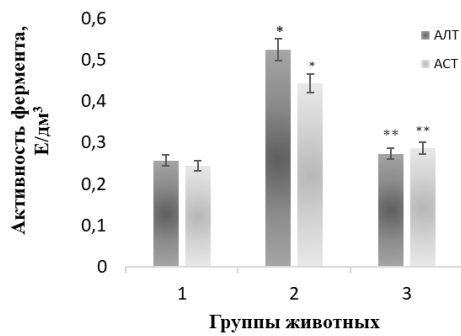


Рис. 1. Показатели активности маркерных ферментов цитолиза гепатоцитов в сыворотке крови контрольных крыс (1), животных с парацетамол-индуцированным повреждением печени (2) и животных, которым на фоне развития патологии вводили 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в дозе 50 мг/кг (3).

* - $p < 0.05$ по сравнению с контрольной группой; ** - $p < 0.05$ по сравнению с группой животных с парацетамол-индуцированным повреждением печени.

Fig. 1. Marker indicators of hepatocyte cytolysis in the blood serum of rats of the control group (1), animals with paracetamol-induced liver damage (2) and rats who had a pathology and were administered 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline at a dose of 50 mg/kg (3).

Обсуждение результатов

С целью анализа гепатопротекторного потенциала ДГХ было проведено исследование активности АЛТ и АСТ в сыворотке крови экспериментальных животных. Как показали результаты, пероральное введение ДГХ в дозе 50 мг/кг животным с ППП приводило к снижению активности маркерных ферментов поражения печени, что подтвердило протекторное действие исследуемого соединения (рис. 1).

Ферментный препарат ГР был получен из печени животных с ППП, получавших ДГХ, методом фракционирования с использованием ступенчатого повышения концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Степень очистки после данной стадии составила 1.2 раза (таблица 1). На следующей ста-

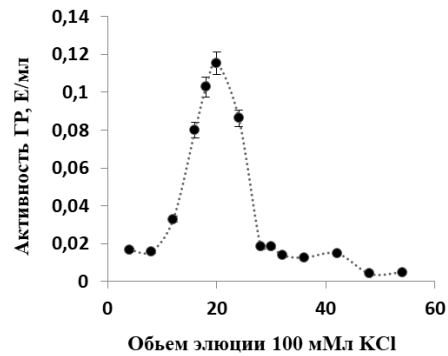


Рис. 2. Профиль элюции глутатионредуктазы из печени крыс, которым на фоне парацетамол-индуцированного повреждения печени вводили гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в дозе 50 мг/кг, в ходе хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе.

Fig. 2. The profile of glutathione reductase elution from the liver of rats who, against the background of paracetamol-induced liver damage, were injected with hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline at a dose of 50 mg/kg, during DEAE cellulose chromatography.

дии с целью удаления низкомолекулярных примесей очистку ГР производили с использованием гель-фильтрации на сефадексе G-25. В дальнейшем применяли хроматографию на ДЭАЭ-целлюлозе, в результате чего удалось получить ферментный препарат со степенью очистки 32.6 раза. В ходе эксперимента было установлено, что в процессе ионообменной хроматографии на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой фермент из печени исследуемых животных десорбировался в виде максимального пика при наслаивании на колонку 20 см³ среды элюции 100 мМ КСl (рис. 2). Частично очищенный ферментный препарат служил объектом для анализа каталитических и регуляторных свойств ГР.

В ходе проведенного исследования методом двойных обратных координат Лай

Таблица 1. Очистка глутатионредуктазы из печени крыс контрольной групп (Контроль), животных с парацетамол-индуцированным повреждением печени (Парацетамол), и крыс, которым на фоне развития патологии вводили 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в дозе 50 мг/кг (Парацетамол+ДГХ).

Table 1. Purification of glutathione reductase from the liver of rats of the control group (Control), animals with paracetamol-induced liver damage (Paracetamol), and rats who had a pathology and were administered 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline at a dose of 50 mg/kg (Paracetamol + DHC)

Стадия очистки	Условия	Общая активность $E_{\text{общ}}$	Количество белка, мг	Удельная активность, Е/мг белка	Выход, %	Степень очистки
Гомогенат	Контроль	2.67±0.11	243.1±9.7	0.011±0.001	100	1
	Парацетамол	6.98±0.35	415.3±20.8	0.017±0.001	100	1
	Парацетамол+ДГХ	5.98±0.29	475.1±23.7	0.013±0.007	100	1
Фракционирование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Контроль	2.44±0.09	198.1±9.9	0.013±0.001	91	1.2
	Парацетамол	2.56±0.13	45.1±2.3	0.043±0.002	38	2.5
	Парацетамол+ДГХ	1.18±0.59	80.1±4.0	0.015±0.002	20	1.2
Хроматография на сефадексе G-25	Контроль	2.29±0.08	115.2±5.8	0.021±0.001	86	1.9
	Парацетамол	1.52±0.08	37.8±1.9	0.046±0,003	22	2.7
	Парацетамол+ДГХ	1.07±0.06	45.2±2.3	0.024±0.002	18	1.9
Хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе	Контроль	1.21±0.04	1.9±0.1	0.601±0.027	45	54.5
	Парацетамол	1.05±0.03	9.7±0.5	0.574±0.027	15	33.4
	Парацетамол+ДГХ	0.85±0.05	2.1±0.1	0.410±0.041	14	32.6

нуивера-Берка удалось вычислить Константу Михаэлиса (K_m) по отношению к НАДФН, которая в контроле составила 0.13 ммоль/дм³, у животных с ППП – 0.07 ммоль/дм³, а у крыс, которым на фоне развития патологии вводили ДГХ – 0.14 ммоль/дм³ (рис. 3). Наблюдаемое уменьшение сродства ГР к НАДФН могло происходить в результате улучшения оксидативного статуса в ткани печени под действием ДГХ. По-видимому, тестируемое соединение способствовало снижению интенсивности окисления GSH в процессе детоксикации ксенобиотиков и реактивных молекул, что отражалось в уменьшении степени мобилизации ГР. В литературе встречаются данные, свидетельствующие об антиоксидантном эффекте дигидрохинолиновых производных, что связано с наличием в его структуре хинолинового кольца [11]. Показано, что за счёт гидроксильной группы и

p-сопряжения электронов атомов N и O в пара-положении ароматического цикла реализуется антирадикальная активность ДГХ [12]. Экспериментально установлено, что некоторые производные хинолона могут действовать как поглотители свободных радикалов. Синтетические производные хинолина, такие как 2-хлорхинолин-3-карбоксальдегиды, спиртозамещенные 4-гидроксипиранохинолины и производные пиримидохинолина, также показали в эксперименте значительную антиоксидантную активность [13-15].

Как известно, в условиях окислительного стресса на фоне развития парацетамоловой интоксикации наблюдается истощение пула GSH, что сопровождается накоплением реактивных молекул, повреждающих клеточные биомолекулы [16]. Эффективность восстановления GSSG зависит от уровня НАДФН в

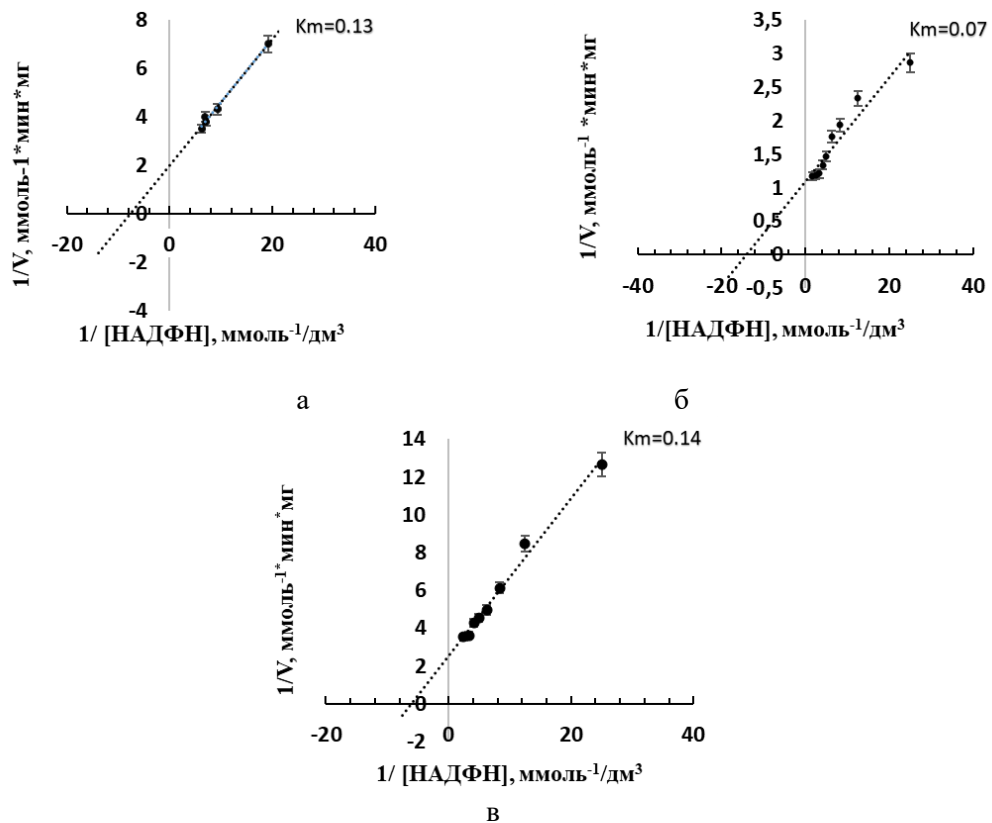


Рис. 3. Зависимость скорости реакции, катализируемой глутатионредуктазой, от концентрации НАДФН, представленная в двойных обратных координатах Лайнуивера-Берка, у контрольных крыс (а), животных с парацетамол-индуцированным поражением печени (б), и крыс, которым на фоне развития патологии вводили и 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в дозе 50 мг/кг (в).

Fig. 3. Dependence (shown using the Lineweaver–Burk method of double inverse coordinates) of the rate of reaction catalysed by glutathione reductase on the NADPH concentration in animals of the control group (a), animals with paracetamol-induced liver damage (b), and rats who had a pathology and were administered 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline at a dose of 50 mg/kg (c).

клетке, который, в свою очередь, определяется активностью пентозофосфатного пути и НАДФ-зависимой изоцитратдегидрогеназы. В связи с этим, актуальным является анализ регуляторного влияния изоцитрата (ИЦ) и глюкозо-6-фосфата (Г6Ф) – субстратов НАДФ-зависимой изоцитратдегидрогеназы и глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы, на активность ГР при ППП и влиянии ДГХ. Было показано, что введение ДГХ на фоне патологии приводило к изменению регуляторного влияния ИЦ и Г6Ф на активность ГР в направлении значений контрольных крыс. Так, в отличие от животных с патологией, для ГР из печени крыс с ППП, получавших ДГХ, было отмечено наличие

ингибирующего эффекта ИЦ в концентрации 0.05 мМ. По мере возрастания концентрации данного соединения до 0.1 мМ выявлялось небольшое увеличение активности фермента, которая практически не изменялась при дальнейшем внесении в реакционную среду ИЦ (рис. 4). Помимо этого, у крыс, получавших ДГХ на фоне ППП, было отмечено несколько более существенное понижение активности ГР по мере увеличения содержания Г6Ф до 0.1 мМ, относительно показателей группы с ППП (рис. 5). Наблюдаемые изменения регуляторных свойств ГР у животных с патологией, которым вводили ДГХ, могли быть связаны с конформационными изменениями молекул ГР,

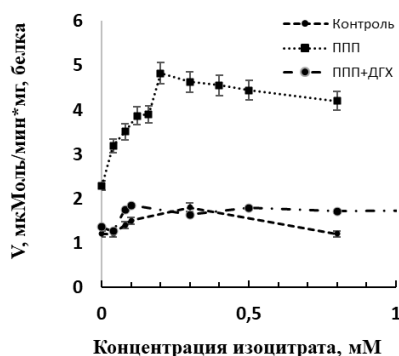


Рис. 4. Воздействие изоцитрата на активность глутатионредуктазы из печени контрольных крыс (Контроль), животных с парацетамол-индуцированным поражением печени (ППП) и крыс, которым на фоне развития патологии вводили и 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в дозе 50 мг/кг (ППП+ДГХ).

Fig. 4. The effect of isocitrate on the activity of glutathione reductase from the liver of rats of the control group (Control), animals with paracetamol-induced liver damage (PLD) and rats who had a pathology and were administered 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline at a dose of 50 mg/kg (PLD + DHQ).

происходящими в результате нормализации клеточного оксидативного статуса и снижения потребности в восстановлении GSSH, которое сопровождалось уменьшением интенсивности окисления ИЦ и Г6Ф с образованием НАДФН.

Определенный интерес представляет также оценка воздействия цитрата на активность ГР на фоне введения ДГХ при патологии. Известно, что цитрат обладает антиоксидантными свойствами, что заключается в его способности хелатировать ионы Fe^{2+} , способные запускать образование свободных радикалов в реакции Фентона. Как показали проведенные исследования, для ГР из печени крыс с ППП, получавших ДГХ, наблюдалось менее выраженное снижение активности по мере добавления в реакционную среду цитрата, по сравнению с ферментом из печени животных с патологией (рис. 6). Наблюдаемые изменения свойств ГР, по-

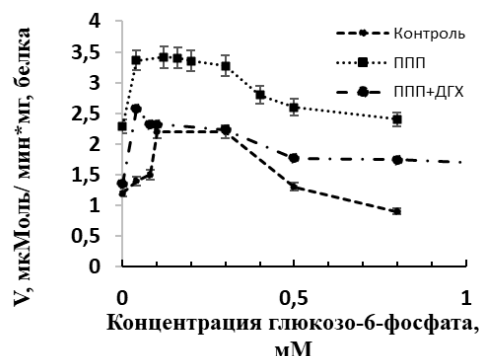


Рис. 5. Воздействие глюкозо-6-фосфата на активность глутатионредуктазы из печени контрольных крыс (Контроль), животных с парацетамол-индуцированным поражением печени (ППП) и крыс, которым на фоне развития патологии вводили и 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в дозе 50 мг/кг (ППП+ДГХ).

Fig. 5. The effect of glucose-6-phosphate on the activity of glutathione reductase from the liver of rats of the control group (Control), animals with paracetamol-induced liver damage (PLD) and rats who had a pathology and were administered 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline at a dose of 50 mg/kg (PLD + DHQ).

видимому, были связаны со структурными особенностями ДГХ, заключающимися в наличии в составе молекулы гидроксильной группы и ароматического цикла. Наличие антиоксидантной активности у тестируемого соединения, по-видимому, обуславливало нейтрализацию свободных радикалов, образующихся в условиях превращения парацетамола в N-ацетил-p-бензохинонимин, что способствовало изменению свойств ГР в направлении значений, характерных для контрольных животных.

Таким образом, с использованием методов фракционирования сульфатом аммония, гель-фильтрации на сефадексе G-25 и хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе удалось получить очищенный ферментный препарат ГР, который был использован для оценки регуляторных свойств фермента в условиях воздействия ДГХ на

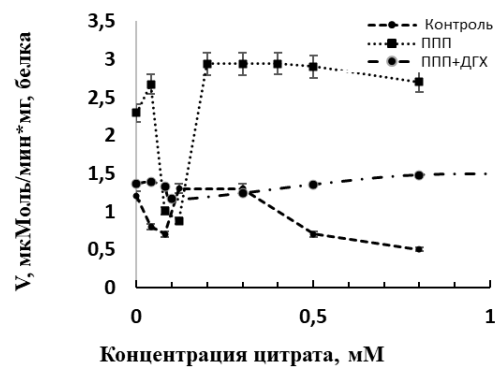


Рис. 6. Воздействие цитрата на активность глутатионредуктазы из печени контрольных крыс (Контроль), животных с парацетамол-индуцированным поражением печени (ППП) и животных, которым на фоне развития патологии вводили 6-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в дозе 50 мг/кг (ППП+ДГХ).

Fig. 6. The effect of citrate on the activity of glutathione reductase from the liver of rats of the control group (Control), animals with paracetamol-induced liver damage (PLD) and rats who had a pathology and were administered 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline at a dose of 50 mg/kg (PPP + DHQ).

фоне ППП. Полученные данные показали, что ДГХ изменяет ряд каталитических и регуляторных параметров ГР, что сопровождается сдвигами соответствующих значений в направлении показателей контрольной группы. Выявленные изменения, судя по всему, были связаны с нормализацией оксидативного статуса, обусловленного нейтрализацией свободных радикалов под действием тестируемого соединения, и снижением степени мобилизации ГР в данных условиях.

Заключение

В результате проведенных исследований удалось получить ферментный препарат ГР из печени экспериментальных животных с 32-кратной степенью очистки с применением методов фракционирования сульфатом аммония, гель-фильтрации на сефадексе G-25 и ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе. Показано, что введение ДГХ крысам с ППП способствовало изменению

Список литературы/References

1. Fontana R.D. Acute liver failure including acetaminophen overdose. *North Am Medical Center*. 2008; 92: 761-94.
2. Newsome P.N., Plevris J.N., Nelson L.J., Hayes P.C. Animal models of fulminant

Км ГР по отношению к НАДФН в сторону контрольных значений. Отмечено, что у ГР из печени крыс, которым вводили ДГХ на фоне патологии, при добавлении в реакционную среду цитрата, ИЦ и Г6Ф, наблюдались изменения регуляторных свойств в направлении контрольных значений. Изменения свойств ГР могут быть связаны с нормализацией редокс-статуса в условиях проявления ДГХ антиоксидантной активности и снижением степени мобилизации ферментов глутатионовой антиоксидантной системы.

Конфликт интересов

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

hepatic failure: a critical evaluation. *Liver Transpl.* 2000; 6: 21-31. <https://doi.org/10.1002/lt.500060110>

3. Paz V., Morán M. L., Alcántara N. L., Freixo C., Andrade R.J., Lucena M.I., Cubero F.J. Oxidative Stress in Drug-In-



duced Liver Injury (DILI): From Mechanisms to Biomarkers for Use in Clinical Practice. *Antioxidants*, 2021; 3: 390. <https://doi.org/10.3390/antiox10030390>

4. Hwang K.A., Hwang Y., Hwang H.J., Park N.Y. Hepatoprotective Effects of Radish (*Raphanus sativus* L.) on Acetaminophen-Induced Liver Damage via Inhibiting Oxidative Stress and Apoptosis. *Nutrients*, 2022; 23: 5082. <https://doi.org/10.3390/nu14235082>

5. Bailey C.A., Srinivasan L.J., McGeachin R.B. The effect of ethoxyquin on tissue peroxidation and immune status of single comb White Leghorn cockerels. *Poultry Science*. 1996; 75 (9): 1109-1112. <https://doi.org/10.3382/ps.0751109>

6. Yassir F. B. Y., Sert Y., Kandri R. Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization, Hirshfeld surface analysis, molecular docking studies and DFT calculations, and antioxidant activity of 2-oxo-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylate derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 2019; 1188: 255-268. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.103>

7. Takahashi H., Bekkali Y., Capolino A.J., Gilmore T., Goldrick S.E., Nelson R.M., Thomson D. Discovery and SAR study of novel dihydroquinoline containing glucocorticoid receptor ligands. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2006; 6: 1549-1552. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.12.043>

8. Mitchel J.R., Jallow D.G., Potter W.Z. Acetaminophen-induced hepatic necrosis. Protective role of glutathione. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 2003; 187: 211-217. <https://doi.org/10.3390/antiox8090395>

9. Popov S.S., Agarkov A.A., Kryl'skiy E.D., Shul'gin K.K., Popova T.N., Safonova O.A. The activity of glutathione reductase under liver pathologies and enzyme purification by ion-exchange chromatography for

the catalytic properties study. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2017; 17(1): 168-175. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/367> (In Russ.)

10. Carlberg I, Bengt M. Glutathione reductase. *Methods in enzymology. Academic press*. 1985; 113: 484-490.

11. Ancizu, Saioa et al. New quinoxaline derivatives as potential MT₁ and MT₂ receptor ligands. *Molecules (Basel, Switzerland) vol.* 2012; 17(7): 7737-57. <https://doi.org/10.3390/molecules17077737>

12. Kasaikina O.T., Lobanova T.V., Fentsov D.V., Ivanov Yu.A. Paths of conversion of the tetrahydroquinoline series upon interaction with peroxy radical. *News of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry series*. 1983; 32 (10): 2002-2006. <https://doi.org/10.1007/bf00955758>

13. Orhan Püsküllü, et al. Recent studies of antioxidant quinoline derivatives. *Mini reviews in medicinal chemistry*. 2013; 13(3): 365-72. <https://doi.org/10.2174/138955713804999793>

14. Panteleon, Vassiliki et al. Synthesis of some new spiropyranquinolines and evaluation of their free radical scavenging activity. *Chemical & pharmaceutical bulletin*. 2009; 57(5): 446-52. <https://doi.org/10.1248/cpb.57.446>

15. Sankaran, Mathan et al. Synthesis, antioxidant and toxicological study of novel pyrimido quinoline derivatives from 4-hydroxy-3-acyl quinolin-2-one. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*. 2010; 20(23): 7147-51. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.09.018>

16. Jaeschke, Hartmut et al. Acetaminophen-induced Liver Injury: from Animal Models to Humans. *Journal of clinical and translational hepatology*. 2014; 2(3): 153-61. <https://doi.org/10.14218/JCTH.2014.00014>

Информация об авторах / Information about the authors

С.Е. Кравцова – аспирант кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

S.E. Kravtsova – post-graduate student, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: vip.sveta.popova@mail.ru



Т.Н. Попова – декан медико-биологического факультета, д.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Е.Д. Крыльский – доцент кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, к.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.А. Агарков – доцент кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, к.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия.

Х.С. Шахалиев – заведующий кафедрой органической химии, д.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

С.М. Медведева – доцент кафедры органической химии, к.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

С.А. Олейник – аспирант кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.И. Лаврушев – студент кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

T.N. Popova – Dean of the Faculty of Biomedical Sciences, grand Ph.D (biology), Voronezh State University, Voronezh, Russia

E.D. Kryl'skii – docent, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Ph.D (biology), Voronezh State University, Voronezh, Russia

A.A. Agarkov – docent, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Ph.D (biology), Voronezh State University, Voronezh, Russia

Kh.S. Shakhaliiev – Head of the department of Organic Chemistry, grand Ph.D (chemistry), Voronezh State University, Voronezh, Russia

S.M. Medvedeva – docent, department of organic chemistry, Ph.D (chemistry), Voronezh State University, Voronezh, Russia

S.A. Oleynik – post-graduate student, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Voronezh State University, Voronezh, Russia

A.I. Lavrushev – student, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Voronezh State University, Voronezh, Russia

Статья поступила в редакцию 07.08.2023; одобрена после рецензирования 19.12.2023; принята к публикации 20.12.2023.

The article was submitted 07.08.2023; approved after reviewing 19.12.2023; accepted for publication 20.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11789

Применение методов ТСХ и ВЭЖХ/МС в исследовании взаимодействия *N*-фениллитаконимида с 3-метил-1-фенил-5-аминопиразолом

Яна Юрьевна Шмойлова[✉], Юрий Александрович Ковыгин,
Хидмет Сафарович Шихалиев, Дмитрий Юрьевич Вандышев

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

Аннотация. Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) широко используется для экспрессного анализа реакционных масс в тонком органическом синтезе. Применение его позволяет не только оценивать чистоту веществ и идентифицировать отдельные компоненты, но и следить за ходом синтеза [1-3]. Для достоверной идентификации большого числа веществ в многокомпонентных системах и установления степени конверсии исходных веществ может использоваться метод ВЭЖХ-МС анализа [4-6].

Ранее было показано, что *N*-ариллитаконимиды легко рециклизуются различными бинуклеофилами при их совместном кипячении в различных растворителях, однако данные о выборе условий проведения реакции были разрозненными и не систематизированы. Целью данной работы является обоснованный выбор оптимальных условий синтеза пиразоло[3,4-*b*]пиридина, образующегося в ходе взаимодействия *N*-фениллитаконимида и 3-метил-1-фенилпиразол-5-амина, на основании мониторинга за ходом протекания реакции с применением комбинации хроматографических методов.

Взаимодействие компонентов проводилось в среде малополярных, а также полярных протонных и апротонных растворителей. Для контроля полноты протекания реакции применялся метод тонкослойной хроматографии на пластинах TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) элюенты – хлороформ, метанол и их смеси в различном соотношении. Соотнесение компонентов реакционной массы с декларируемыми структурами осуществлено на основании данных ВЭЖХ/МС-анализа.

Показано, что взаимодействие *N*-фениллитаконимида с 3-метил-1-фенилпиразол-5-амином во всех исследуемых системах в течение 10-15 часов не приводит к полной конверсии реагентов. Использование апротонных растворителей, как полярных так и малополярных не позволяет добиться препаративно значимых выходов целевого продукта. В протонных растворителях выходы пиразоло[3,4-*b*]пиридина существенно выше. Показано также, что увеличение протонодонорных свойств среды за счёт добавления уксусной кислоты приводит к более полной конверсии реагентов.

Данные ТСХ и ВЭЖХ/МС хорошо соотносятся со значениями препаративных выходов пиразоло[3,4-*b*]пиридина. Установлено, что наиболее подходящей средой для проведения синтеза является смесь пропан-2-ола и уксусной кислоты в соотношении 25:1.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, синтез, пиразоло[3,4-*b*]пиридин.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-4978.2022.1.3).

Для цитирования: Шмойлова Я.Ю., Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С., Вандышев Д.Ю. Применение методов ТСХ и ВЭЖХ/МС в исследовании взаимодействия *N*-фениллитаконимида с 3-метил-1-фенил-5-аминопиразолом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1124-1133. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11789>



Original article

Application of TLC and HPLC/MS methods in the study of the interaction of N-phenylitaconimide with 3-methyl-1-phenyl-5-aminopyrazole

Yana Yu. Shmoilova[✉], Yuri A. Kovygin, Khidmet S. Shikhaliev, Dmitry Yu. Vandyshev
Voronezh State University, Voronezh, Russia, shmoylovay@gmail.com[✉]

Abstract. The thin layer chromatography (TLC) method is widely used for the rapid analysis of reaction masses in fine organic synthesis. The use of this method allows not only assessing the purity of substances and identify individual components, but also to monitor the progress of synthesis. To reliably identify a large number of substances in multicomponent systems and determine the degree of conversion of starting substances, the HPLC-MS analysis method can be used.

It was previously shown that N-arylitaconimides are easily recycled by various binucleophiles when they are boiled together in various solvents, but data on the choice of reaction conditions were scattered and unsystematized. The purpose of this study was to investigate the possibility of combining several chromatographic methods to control and optimize the synthesis of pyrazolo[3,4-b]pyridine formed during the reaction N-phenylitaconimide and 3-methyl-1-phenyl-pyrazol-5-amine.

The interaction of the components was carried out in low-polar as well as polar protic and aprotic solvents. For the control of the completeness of the reaction, thin layer chromatography on TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) plates was used, chloroform, methanol and their mixtures in various ratios were used as eluents. The components of the reaction mass were correlated with the declared structures using HPLC/MS studies.

It was shown that the interaction of N-phenylitaconimide with 3-methyl-1-phenylpyrazol-5-amine in all studied systems for 10-15 hours did not lead to the complete conversion of the reagents. The use of aprotic solvents, both polar and low-polar, did not allow obtaining preparatively significant yields of the target product. In protic solvents, the yields of pyrazolo[3,4-b]pyridine were significantly higher. It was also shown that an increase in the protonogenicity of the medium due to the addition of acetic acid led to a more complete conversion of the reagents.

The TLC and HPLC/MS data correlated well with the data on the preparative yields of pyrazolo[3,4-b]pyridine. It was found that the most suitable medium for synthesis was a mixture of propan-2-ol and acetic acid in a ratio of 25:1.

Keywords: thin layer chromatography, high performance liquid chromatography, synthesis, pyrazolo[3,4-b]pyridine.

Acknowledgments: the work was supported by a grant from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists – candidates of sciences (project МК-4978.2022.1.3).

For citation: Shmoilova Ya.Yu., Kovygin Yu.A., Shikhaliev Kh.S., Vandyshev D.Yu. Application of TLC and HPLC/MS methods in the study of the interaction of N-phenylitaconimide with 3-methyl-1-phenyl-5-aminopyrazole. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1124-1133. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11789>

Введение

Несмотря на то, что химия пиразоло[3,4-*b*]пиридинов изучается довольно давно, и на сегодняшний день накоплен обширный материал по способам получения разнообразных производных [1-10], разработка новых методик синтеза и подбор оптимальных условий для проведения этих процессов не утратили актуальности. Интерес к построению данной матрицы прежде всего обусловлен ее структурным сходством с пуриновыми основаниями, что объясняет,

например, конкурентное ингибирование киназы гликогенсинтазы-3 (GSK-3) [11-12]. Пиразоло[3,4-*b*]пиридины находят применение в качестве антимикробных [12], противоопухолевых [12-14], противовирусных [15], противовоспалительных [16] препаратов.

Одним из способов синтеза пиразоло[3,4-*b*]пиридинов является конденсация аминопиразола с α,β -ненасыщенными реагентами. Так, 3-метил-1,4-дифенил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин образуется в реакции 3-метил-1-фенилпиразол-5-амин и 1-фенил-3-диметиламинопроп-

2-ен-1-она [17]. Замещенные пиразоло[3,4-*b*]пиридины могут быть получены при циклизации аминопиразолов с арилиденпировиноградными кислотами [18], бензилиденновыми производными малондинитрила [18] или с метоксиметиленовыми [19] и бензилиденновыми производными кислоты Мельдрума [20-21]. Альтернативные варианты построения пиразоло[3,4-*b*]пиридиновой системы реализуются, например, в ходе реакции гидразина с 3-ацетил- [22], 3-карбоксо- [23] или 3-цианопиридинами [24], содержащими уходящую группу во втором положении. Также взаимодействие 2-хлор-3-цианопиридинов и гидразина является широко используемым методом получения 3-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридинов [24-25]. Стоит подчеркнуть, что подавляющее большинство публикаций посвящено полностью ароматизированным пиразоло[3,4-*b*]пиридинам.

Проблема поиска полифункциональных и легкодоступных субстратов для синтеза разнообразных неароматических (гидрированных) гетероциклических соединений, является одной из ключевых в современной синтетической органической химии. В этом отношении обращают на себя внимание *N*-арилитаконимиды, взаимодействие которых с различными реагентами может приводить к образованию большого числа гидрированных гетероциклических систем [26-27]. Следует также отметить, что некоторые получаемые таким образом полиазагетероциклы применяются в качестве добавок в процессах электрохимического осаждения металлов [28-29].

В рамках обозначенной проблемы, цель данной работы заключалась в обоснованном выборе оптимальных условий синтеза пиразоло[3,4-*b*]пиридина, образующегося в ходе взаимодействия *N*-фенилитаконимида и 3-метил-1-фенилпиразол-5-амин, на основании мониторинга за ходом протекания реакции с применением комбинации хроматографических методов.

Экспериментальная часть

Исходный 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-амин **1** и *N*-фенилитаконимид **2** являются коммерческими препаратами, доступными в компании «Alinda Chemical».

Методика синтеза метил 2-(3-метил-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)-*N*-фенилацетамида **5**. К 5 ммоль аминопиразола **1**, растворенного в 5 см³ изопропилового спирта с добавлением уксусной кислоты (0.2 см³), прибавляли 5 ммоль *N*-фенилитаконимида **2**. Реакционную массу кипятили в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 10 часов. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 50%, т.пл. 253-255°C. ¹H ЯМР, (δ, мд., J/Hz): 10.44 (с, 1H, NH); 10.23 (с, 1H, NH); 7.29-6.95 (м, 10H, Ar); 3.01-3.09 (м, 1H, CH); 2.85 (дд, J₁=15.6, J₂=5.8, 1H, CH₂exo); 2.78 (дд, J₁=15.0, J₂=7.9, 1H, CH₂endo); 2.49-2.53 (м, 1H, CH₂exo); 2.46 (дд, 1H, J₁=15.1, J₂=7.8, CH₂endo); 2.10 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (δ, мд.): 171.8; 169.9; 153.6-152.0; 138.0; 145.0; 138.1; 136.4; 129.1; 126.5; 122.4; 120.3; 119.1; 119.0; 116.7; 100.2; 37.4; 36.6; 21, 9; 11.7. Найдено, m/z: 360.1171 [M+H]⁺, вычислено, m/z: 360.1176 [M+H]⁺.

Для проведения анализа реакционной массы методом ТСХ в качестве подвижной фазы (ПФ) использовали хлороформ, метанол, а также их смеси в соотношении 20:1, 10:1, 5:1. Компоненты ПФ смешивали непосредственно перед анализом, время насыщения камеры составляло 10 минут. Пробоподготовка заключалась в растворении 400 мкг анализируемого образца в 0.5 см³ диметилформамида. Хроматографирование проводилось на пластине TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) длиной 4 см. Объем пробы – 1 мкл. Для проявления хроматографических зон пластину помещали в УФ камеру или обрабатывали парами йода. Все используемые реактивы имели степень чистоты не менее «х.ч».

ЯМР ^1H и ^{13}C спектры были зарегистрированы на спектрометре BrukerDRX-500 (500.13 МГц и 125 МГц) в DMSO-D_6 с внутренним стандартом TMS. ВЭЖХ/МС анализ проводили на приборе Agilent Technologies 1260 infinity с масс-детектором Agilent 6230 TOF LC/MS (времяпролетный детектор масс высокого разрешения), метод ионизации – двойное электрораспыление (dual-ESI). Запись и регистрация сигналов проводилась в положительной полярности; небулайзер (N_2) 20 psig, газосушитель (N_2) 6 $\text{cm}^3/\text{мин}$, 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 (4.6 x 50 мм; 2.7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил/вода (0.1 % муравьиной кислоты); скорость потока 0.4 $\text{cm}^3/\text{мин}$. Программное обеспечение для обработки результатов исследований – MassHunter Workstation/Data Acquisition V.06.00. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30.

Обсуждение результатов

Нами были изучены условия реакции между 3-метил-1-фенил-5-аминопиразолом **1** и *N*-фенилитаконимидом **2** в различных средах и на основании данных хроматографического анализа выбраны оптимальные. В качестве растворителей были исследованы полярные протонные – изопропиловый спирт, метанол, уксусная кислота, полярный апротонный *N,N*-диметилформамид, малополярные апротонные – толуол, 1,4-диоксан. Было показано, что применение индивидуальных растворителей приводит либо к незначительной конверсии исходных реагентов, либо к образованию неразделимых смесей. Ранее нами было установлено, что реакции гетероциклизации с участием итаконимидов и различных бинуклеофилов протекают с большей скоростью при

использовании кислотного катализа (уксусной кислоты) [30-32]. Установлено, что и в исследуемом процессе рециклизации *N*-фенилитаконимида добавление к выбранным растворителям каталитических количеств уксусной кислоты оказалось эффективным.

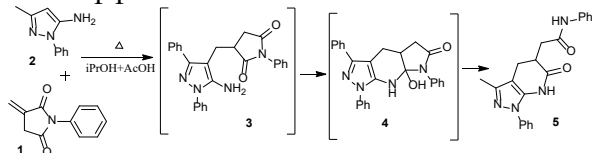
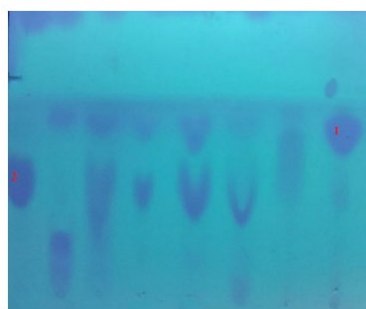


Схема 1.

Ранее нами было показано [33], что взаимодействие исследуемых реагентов **1** и **2** при кипячении в пропанол-2 с каталитическим количеством уксусной кислоты приводит к образованию 2-(3-метил-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)-*N*-фенилацетамида **5**. Вероятно, на первой стадии реализуется нуклеофильное присоединение нуклеофильного атома углерода аминопиразола **2** к активированной кратной связи *N*-фенилитаконимида **1** с образованием промежуточного аддукта Михаэля **3**. На второй стадии осуществляется внутримолекулярное присоединение аминогруппы по связи $\text{C}=\text{O}$ с образованием трициклического интермедиата **4**, который в свою очередь рециклизуется в соответствующий пиразоло[3,4-*b*]пиридин **5**.

Метод ТСХ широко применяется для качественной оценки хода реакции [34-35]. Данный метод позволяет визуализировать изменение состава реакционной массы в ходе реакции, оценить наличие исходных соединений – аминопиразола **1**, итаконимида **2** и целевого продукта пиразоло[3,4-*b*]пиридина **5**, используя соответствующие образцы – свидетели.

В качестве элюирующей системы использовали хлороформ, метанол и их смеси в различном соотношении (20:1; 10:1; 5:1). Применение этих условий хроматографирования позволяет разделить компоненты реакционной массы и таким образом контролировать ход протекания

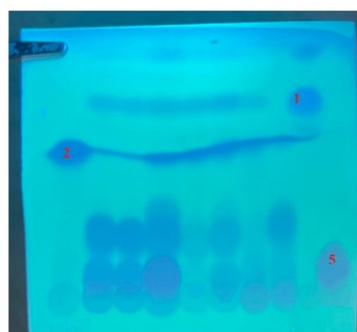


2 I II III IV V VI 1

Рис. 1. Хроматографические профили реакционных масс через 2 часа кипячения аминопиразола 2 и N-фениллитаконимида 1 в различных растворителях

(УФ-детектирование, элюент – смесь хлороформа и метанола в соотношении 10:1)

Fig. 1. Chromatographic profiles of reaction masses after 2 hours of boiling of aminopyrazole 2 and N-phenylitaconimide 1 in various solvents



2 I II III IV V VI 1 5

Рис. 2. Хроматографические профили реакционных масс через 10 часов кипячения аминопиразола 2 и N-фениллитаконимида 1 в различных растворителях (УФ-детектирование, элюент – смесь хлороформа и метанола в соотношении 20:1).

Fig. 2. Chromatographic profiles of reaction masses after 10 hours of boiling of aminopyrazole 2 and N-phenylitaconimide 1 in various solvents (UV detection, eluent – a mixture of chloroform and methanol in a ratio of 20:1).

процесса. В ходе эксперимента контроль состава реакционной массы проводили каждые 20 минут в течение первых 2 часов, далее каждый час. Установлено, что максимальная конверсия реагентов достигается через 10 часов кипячения. На рисунках 1-2 приведены примеры хроматограмм, получаемых в ходе анализа, где I – реакционная масса в уксусной кислоте, II – в изопропиловом спирте с каталитическим количеством уксусной кислоты, III – в толуоле с каталитическим количеством уксусной кислоты, IV – в метаноле с каталитическим количеством уксусной кислоты, V – в 1,4-диоксане с каталитическим количеством уксусной кислоты, VI – в N,N-диметилформамиде с каталитическим количеством уксусной кислоты.

Как видно из хроматограммы (рис. 1) через два часа после кипячения реагентов во всех реакционных массах остается значительное количество непрореагировавших исходных реагентов. Полной конверсии исходных компонентов добиться не удалось и после кипячения в течение 10 часов (рис. 2). При этом в реакционной

смеси кроме пятен, соответствующих исходным соединениям, обнаруживаются пятна еще нескольких соединений, что свидетельствует о необходимости проведения дополнительной стадии очистки продукта. Чистый пиразоло[3,4-b]пиридин 5 (рис. 2 (5)) получили после перекристаллизации из изопропилового спирта. Для идентификации компонентов смеси были определены значения R_f для индивидуальных исходных соединений и продукта (таблица 1).

Несмотря на то, что метод ТСХ позволяет провести экспрессный качественный анализ смеси, недостатком данного метода является невозможность проведения количественного анализа. Не представляется возможным также идентифицировать побочные и промежуточные соединения, для которых отсутствуют стандарты. Для решения этих задач может быть использован метод ВЭЖХ-МС анализа, позволяющий определить количественное содержание целевого продукта, исходных компонентов и возможных примесей.



Таблица 1. Значения R_f индивидуальных соединений 1, 2, 5 на пластинах Merck TLC Silica gel 60 F₂₅₄, при однократном элюировании смесью хлороформ : метанол в соотношении 20:1
Table 1. R_f values of individual compounds 1, 2, 5 on Merck TLC Silica gel 60 F₂₅₄ plates, with a single elution with a mixture of chloroform : methanol in a ratio of 20:1

Компонент	R_f
3-метил-1-фенил-1H-пиразол-5-амин 2	0.56±0.02
N-фенилitaконимид 1	0.78±0.02
пиразоло[3,4-b]пиридин 5	0.11±0.02

Таблица 2. Содержание 2-(3-метил-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1H-пиразоло[3,4-b]пиридин-5-ил)-N-фенилацетамида 5 в реакционной массе после 10 часов кипячения в различных растворителях.

Table 2. The content of 2-(3-methyl-6-oxo-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-yl)-N-phenylacetamide 5 in the reaction mass after 10 hours of boiling in various solvents.

№	Растворитель	C_{rel} %
I	Уксусная кислота	28
II	Изопропиловый спирт с каталитическим количеством уксусной кислоты	54.5
III	Толуол с каталитическим количеством уксусной кислоты	13
IV	Метанол с каталитическим количеством уксусной кислоты	39.7
V	1,4-Диоксан с каталитическим количеством уксусной кислоты	14
VI	N,N-диметилформаид с каталитическим количеством уксусной кислоты	40

Установлено, что в ходе хроматографического анализа в выбранных условиях происходит удовлетворительное разделение компонентов реакционной массы. Оценка состава осуществлялась методом абсолютной нормировки на основании ВЭЖХ-МС анализа. Интерпретация сигналов произведена на основе предварительно рассчитанных масс всех возможных исходных, промежуточных и образующихся веществ (таблица 2).

На интегрированных сканированных хроматограммах полного ионного тока контрольными являются пики соединений, соответствующие по молекулярной массе N-фенилitaконимиду **1** (время удерживания 1.5 мин) и 3-метил-1-фениламинопиразолу **2** (время удерживания 2.8 мин), а также целевому пиразоло[3,4-b]пиридину **5** (время удерживания 1.3 мин).

При проведении реакции в чистой уксусной кислоте (рис. 3) в реакционной массе помимо исходных реагентов **1** и **2** фиксируются образование многочисленных побочных продуктов, которые не были идентифицированы.

При проведении реакции в изопрропиловом спирте в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты, после 10 часов кипячения реакционной массы, на хроматограмме (рис. 4) значительно увеличивается пик продукта **5**.

При проведении реакции в толуоле в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты, преобладающим на хроматограмме (рис. 5) становится пик **X**, соответствующий компоненту с молекулярной массой 361, причём при дальнейшем кипячении реакционной массы площадь пика не изменяется. По-видимому, этот пик соответствует альтернативному аддукту, не способному к дальнейшей циклизации, структуру которого установить не удалось.

Таким образом показано, что во всех перечисленных системах достигается невысокая степень конверсии исходных реагентов, в реакционных массах, также, фиксируются сигналы интермедиатов и образующихся продуктов их внутримолекулярной циклизации. При использовании в качестве растворителя изопрропило-

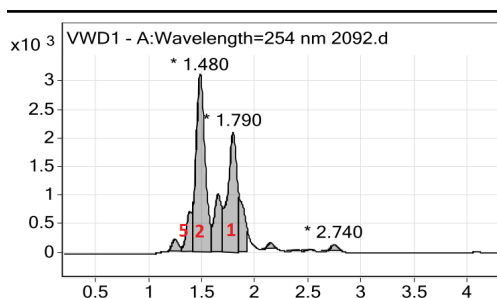


Рис. 3. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока для реакционной массы через 10 часов кипячения аминопиразола **2** и *N*-фениллитаконимида **1** в уксусной кислоте

Fig. 3. Integrated scanned chromatogram of the total ion current for the reaction mass after 10 hours of boiling of aminopyrazole **2** and *N*-phenylitaconimide **1** in acetic acid

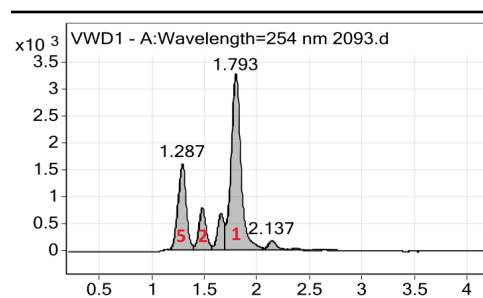


Рис. 4. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока для реакционной массы через 10 часов кипячения аминопиразола **2** и *N*-фениллитаконимида **1** в изопропиловом спирте с каталитическим количеством уксусной кислоты

Fig. 4. Integrated scanned chromatogram of the total ion current for the reaction mass after 10 hours of boiling aminopyrazole **2** and *N*-phenylitaconimide **1** in isopropyl alcohol with a catalytic amount of acetic acid

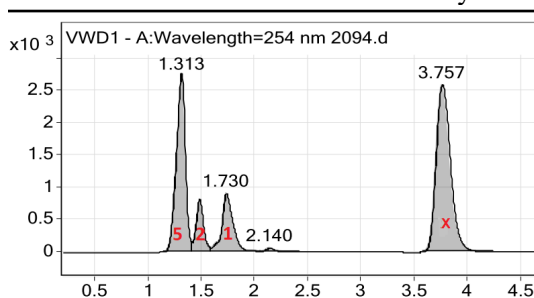


Рис. 5. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока для реакционной массы через 10 часов кипячения аминопиразола **2** и *N*-фениллитаконимида **1** в толуоле с каталитическим количеством уксусной кислоты

Fig. 5. Integrated scanned chromatogram of the total ion current for the reaction mass after 10 hours of boiling aminopyrazole **2** and *N*-phenylitaconimide **1** in toluene with a catalytic amount of acetic acid

вого спирта с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты достигается наибольшее содержание целевого продукта. Однако полной конверсия не происходит ни в одной из рассматриваемых систем.

Таким образом, установлено, что реакция между *N*-фениллитаконимидом **1** и 1-фенилпиразол-5-амином **2** наиболее гладко протекает при 10-ти часовом кипячении реагентов в изопропиловом спирте с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты. Выход целевого продукта при этом составляет 50%.

Структура полученного 2-(3-метил-6-оксо-1-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-ил)-*N*-фенилацетамида **5** была подтверждена с использованием данных ЯМР-¹H и ЯМР-¹³C.

Закключение

Установлено, что комбинация методов ТСХ- и ВЭЖХ-МС-анализа может быть эффективно использована для анализа реакционных масс и контроля за ходом протекания взаимодействия *N*-фениллитаконимида и 1-фенилпиразол-5-амина, а также позволяет получить более полную



информацию о динамике изменения смесей сложного состава. С применением такого подхода найдено, что оптимальными условиями проведения реакции *N*-фениллитаконимида и 1-фенилпиразол-5-амина является 10-ти часовое кипячение смеси реагентов в изопропиловом спирте с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты.

Список литературы/References

1. Geiss F. Fundamentals of thin layer chromatography (planar chromatography). M., 1999. V. 1. 406 p. (In Russ.)
2. Checheta O.V., Safonova E.F., Slivkin A.I. Identification of vegetable oils and oil extracts by TLC. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2008; 8: 646-653. (In Russ.)
3. Marriott Ph.J., Shellie R., Cornwell Ch. Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. *J. Chromat.* 2001; 936: 1-22. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)01314-0](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)01314-0)
4. Reiter B., Lorbeer E. Analysis of the Wax Ester Fraction of Olive Oil and Sunflower Oil by Gas Chromatography and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *JAOCS*. 2001; 78(9): 881-888.
5. Wawrzyniak R., Wasiak W., Ackowiak M. Fr. Determination of Methyl Esters in Diesel Oils by Gas Chromatography – Validation of the Method. *Chem. Pap.* 2005; 59(6b): 449-452.
6. Yunusa R., Lyeb O.T., Fakhru'l-Razia A. A Simple Capillary Column GC Method for Analysis of Palm Oil-Based Polyol Esters. *JAOCS*. 2002; 79(11): 1075-1080. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0606-3>
7. 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. *J. Org. Chem.* 2003; 39(2): 299-301.
8. Chebanov V.A., Saraev V.E., Desenko S.M., Chernenko V.N., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Kappe C.O. One-pot, multi-component route to pyrazoloquinolizines.

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.

Org. Letter. 2007; 9(9): 1691-1694. <https://doi.org/10.1021/ol070411>

9. 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. *J. Heterocycl. Chem.* 1998; 35(1): 61-64. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570350112>

10. 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 Comm.* 1999; 5(2): 115-122. <https://doi.org/10.1515/HC.1999.5.2.115>

11. Falcó J.L., Lloveras M., Buirra I., Teixidó J., Borrell J.I., Méndez E., Guglietta A. Design, synthesis and biological activity of acyl substituted 3-amino-5-methyl-1,4,5,7-tetrahydropyrazolo[3,4-b]pyridin-6-ones as potential hypnotic drugs. *Eur. J. Med. Chem.* 2005; 40(11): 1179-1187. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.008>

12. Dodiya D., Trivedi A., Katari V., Shah V. Advances in the synthesis of pyrazolo[3,4-b]pyridines. *Curr. Org. Chem.* 2012; 16(3): 400-417. <https://doi.org/10.2174/138527212799499912>

13. 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 anticancer agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013; 23(21): 5893-5895. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.08.089>



14. 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.
15. Tucker T.J., Jeffrey T.K., Yong L.Z., Nobuyoshi Y., Yangfeng Z. Patent *WO 2009117278 A2*, 2009.
16. Sharma P.K., Singh K., Kumar S., Kumar P., Dhawan S.N., Lal S., Dannhardt G. Synthesis and anti-inflammatory evaluation of some pyrazolo[3,4-b]pyridines. *Med. Chem. Res.* 2011; 20: 239-244.
17. Al-Mousawi S.M., Kaul K., Mohammad M.A., Elnagdi M.H. Studies with Condensed Azines: New Routes to Pyrazolo[3,4-b]pyridines and Pyrrolo[3,2-b]pyridines. *J. Chem. Res. (S)*. 1997; 9: 318-319.
18. Chebanov V.A., Sakhno Y.I., Desenko S.M., Chernenko V.N., Musatov V.I., Shishkina S.V., Kappe C.O. Cyclocondensation reactions of 5-aminopyrazoles, pyruvic acids and aldehydes. Multicomponent approaches to pyrazolopyridines and related products. *Tetrahedron*. 2007; 63(5): 1229-1242. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.11.048>
19. 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. *J. Heterocycl. Chem.* 1998; 35(1): 61-64. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570350112>
20. Quiroga J., Hormaza A., Insuasty B., Marquez M. Reaction of 5-amino-1-aryl-3-methylpyrazoles with benzylidene derivatives of meldrum's acid: Synthesis and characterization of pyrazolo[3,4-b]pyridinones. *J. Heterocycl. Chem.* 1998; 35(2): 409-412. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570350225>
21. 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. *Heterocycl. Commun.* 1999; 5(2): 115-122. <https://doi.org/10.1515/HC.1999.5.2.115>
22. Liu N., Wang Y., Huang G., Ji C., Fan W., Li H., Tian H. Design, synthesis and biological evaluation of 1H-pyrrolo[2,3-b]pyridine and 1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine derivatives as c-Met inhibitors. *Bioorg. Chem.* 2016; 65(4): 146-158. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2016.02.009>
23. Orlikova B., Chaouni W., Schumacher M., Aadil M., Diederich M., Kirsch G. Synthesis and bioactivity of novel aminopyrazolopyridines. *J. Med. Chem.* 2008; 51: 2146.
24. Fathy U., Younis A., Awad H. Ultrasonic assisted synthesis, anticancer and antioxidant activity of some novel pyrazolo[3,4-b]pyridine derivatives. *J. Chem. Pharm. Res.* 2015; 7: 4-12.
25. Lavecchia G., Berteina-Raboin S., Guillaumet G. Synthesis and functionalisation of 1H-pyrazolo[3,4-b]pyridines involving copper and palladium-promoted coupling reactions. *Tetrahedron Lett.* 2004; 45(11): 2389-2392. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.01.067>
26. Vandyshev D.Yu., Shikhaliev K.S., Kokonova A.V., Potapov A.Y., Kolpakova M.G., Sabynin A.L., Zubkov F.I. A novel method for the synthesis of pyrimido[1,2-a]benzimidazoles. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2016; 52: 493-497.
27. Vandyshev D.Y., Shikhaliev K.S., Potapov A.Y., Krysin M.Y., Zubkov F.I., Saponova L.V. A novel synthetic approach to hydroimidazo[1,5-b]pyridazines by the recyclization of itaconimides and HPLC–HRMS monitoring of the reaction pathway. *J. Org. Chem.* 2017; 13(1): 2561-2568. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.252>
28. Zhou J.Li, Hong Y., Wang C., W. He, S. Wang, Y. Chen, Z. Wen, Q. Wang, Copolymer of pyrrole and 1, 4-butanediol diglycidyl as an efficient additive leveler for through-hole copper electroplating. *ACS Omega*. 2020; 5(10): 4868-4874.



29. Yang S., Thacker Z., Allison E., Bennett M., N. Cole, Pinhero P. Electrodeposition of copper for three-dimensional metamaterial fabrication. *ACS Applied Materials Interfaces*. 2017; 9(46): 40921-40929.
30. Vandyshev D.Y., Shikhaliev K.S., Kokonova A.V., Potapov A.Y., Kolpakova M.G., Sabyinin A.L., Zubkov F.I. A novel method for the synthesis of pyrimido[1,2-a]benzimidazoles. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2016; 52: 493-497. <https://doi.org/10.1007/s10593-016-1914-7>
31. Shmoilova Y.Yu., Kovygin Yu.A., Vandyshev D.Yu., Ledeneva I.V., Kosheleva E.A., Shikhaliev Kh.S. Efficient synthesis of pyrido[2,3-d]pyrimidines based on the recyclization of N-arylitaconimides with aminopyrimidinones. *J. Org. Chem.* 2020; 56(9): 1329-1336. <https://doi.org/10.31857/S0514749220090025>
32. Shmoylova Y.Y., Kovygin Y.A., Kosheleva E.A., Shikhaliev K.S., Ledenyova I.V., Prezent M.A. Efficient synthesis of tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridines based on the recyclization of N-arylitaconimides with aminopyrazoles. *Mend. Comm.* 2022; 32(5): 688-690. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.041>
33. Leung D.Y.C., Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel processing technology*. 2006; 87(10): 883-890. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003>
34. Enweremadu C.C., Mbarawa M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2009; 13(9): 2205-2224. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.007>
35. Glass R.L. Alcoholysis, saponification and the preparation of fatty acid methyl esters. *Lipids*. 1971; 6(12): 919-925.

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, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

Д.Ю. Вандышев – к.х.н., доцент кафедры органической химии, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, 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

D.Yu. Vandyshev – Ph.D., Associate Professor of the Organic Chemistry Department, Associate Professor of High Molecular Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia

Статья поступила в редакцию 25.10.2023; о одобрена после рецензирования 19.12.2023; принята к публикации 20.12.2023.

The article was submitted 25.10.2023; approved after reviewing 19.12.2023; accepted for publication 20.12.2023.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11873

Равновесные характеристики сорбции некоторых фенольных соединений волокном ФИБАН А-1 из водных растворов

Анастасия Геннадьевна Крылова,

Ираида Владимировна Воронюк[✉], Татьяна Викторовна Елисеева

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, i.voronyuk@yandex.ru[✉]

Аннотация. Многие фенольные соединения относятся к классу токсичных веществ, появление которых в сточных водах оказывает негативное влияние на окружающую среду. Помимо экстракционных, биохимических, мембранных методов выделения гидроксибензолов из водных сред активно используются и сорбционные с применением углей, неионогенных полимеров, а также ионообменных материалов. Целью настоящей работы было установление особенностей сорбции фенола, резорцина и флороглюцина из водных растворов волокнами марки ФИБАН.

Сорбцию исследовали в статических условиях при температуре 298 К. Оценка количества поглощенных сорбтивами волокнами различной природы указывает на то, что волокно ФИБАН А-1 проявляет лучшие емкостные характеристики относительно фенольных соединений. Данный факт обусловлен природой матрицы (стирол-дивинилбензол) и высокой основностью функциональных групп данного сорбента, что увеличивает число сорбционных центров для поглощения гидроксибензолов.

Изотермы сорбции фенола, резорцина и флороглюцина в диапазоне концентраций 0.5-10 ммоль/дм³ указывают на сродство ФИБАН А-1 к данным сорбтивам. Во всем диапазоне исследованных концентраций наибольшие степени извлечения характерны для тригидроксибензола. В работе проведен формальный анализ полученных равновесных кривых, основанный на выборе уравнения сорбции, наиболее близко описывающего экспериментальные зависимости. Рассчитаны кажущиеся константы сорбционного равновесия, энергетические характеристики процесса поглощения гидроксибензолов.

Ключевые слова: сорбция, ионообменные волокна, равновесие сорбции, фенольные соединения, фенол, резорцин, флороглюцин, ФИБАН.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480>. Авторы выражают благодарность Поликарпову А.П. (Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси), Беларусь) за предоставленные образцы волокон марки ФИБАН.

Для цитирования: Крылова А.Г., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. Равновесные характеристики сорбции некоторых фенольных соединений волокном ФИБАН А-1 из водных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1134-1140. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11873>

Original article

Equilibrium characteristics of sorption of some phenolic compounds by FIBAN A-1 fiber from aqueous solutions

Anastasia G. Krylova, Iraida V. Voronyuk[✉], Tatiana V. Eliseeva

Voronezh State University, Voronezh, Russia, i.voronyuk@yandex.ru[✉]

Abstract. Many phenolic compounds are related to the group of toxic substances, the occurrence of which in wastewater has a negative impact on the environment. In addition to extraction, biochemical, and membrane



methods for the isolation of hydroxybenzenes from aqueous media, sorption methods using active carbon, nonionic polymers, and ion-exchange materials are also actively used. The purpose of this work was to establish the features of the sorption of phenol, resorcinol and phloroglucinol from aqueous solutions with FIBAN fibers.

Sorption was studied under static conditions at a temperature of 298 K. An assessment of the amount of absorbed sorbates by fibers of various nature indicates that FIBAN A-1 fiber exhibits better capacity characteristics relative to phenolic compounds. This fact is due to the nature of the matrix (styrene-divinylbenzene) and the high basicity of the functional groups of this sorbent, which increase the number of sorption centers for the uptake of hydroxybenzenes.

The isotherms of the sorption of phenol, resorcinol and phloroglucin in the concentration range 0.5-10 mmol/dm³ indicate the affinity of FIBAN A-1 to these sorbates. In the entire range of concentrations studied, the highest recovery rates are characteristic of trihydroxybenzene. The paper provides a formal analysis of the obtained equilibrium curves based on the choice of the sorption equation that most closely describes the experimental dependences. The apparent constants of sorption equilibrium are calculated, the energy characteristics of uptake process are estimated.

Keywords: sorption, ion-exchange fibers, sorption equilibrium, phenolic compounds, phenol, resorcinol, phloroglucinol, FIBAN.

Acknowledgments: the work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480>). The authors are grateful to A.P. Polikarpov (Institute of Physical-Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Belarus) for providing the samples of FIBAN fibers.

For citation: Krylova A.G., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V. Equilibrium characteristics of sorption of some phenolic compounds by FIBAN A-1 fiber from aqueous solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1134-1140. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11873>

Введение

Некоторые фенольные соединения относятся к классу органических токсикантов, присутствующих в сточных водах нефтеперерабатывающих, лесохимических, лакокрасочных и коксохимических производств и оказывающих негативное влияние на окружающую среду.

Для удаления таких веществ используются экстракционные, мембранные, биохимические и сорбционные методы [1-6]. Несмотря на пристальное внимание к способам очистки водных ресурсов от органических токсикантов, поиск наиболее эффективных сорбентов является актуальной задачей и в настоящее время.

В качестве сорбентов могут быть использованы ионообменные материалы в форме волокон, которые характеризуются высокими скоростями сорбции по сравнению с гранульными аналогами. Целью настоящей работы являлось исследование сорбции некоторых гидроксibenзолов анионообменными волокнами марки ФИБАН.

Экспериментальная часть

В качестве фенольных соединений в работе исследовали ряд гидроксibenзолов: фенол, резорцин и флороглюцин, основные свойства которых представлены в таблице 1 [7-10]. Определение данных веществ в однокомпонентных растворах проводили методом УФ-спектрофотометрии при длинах волн: 268 (для фенола), 272 (для резорцина) и 266 нм (для флороглюцина). Измерения проводили на спектрофотометре СФ-2000.

В качестве сорбентов исследовали гранульный высокоосновный анионообменник Trilite AMP 26 (Samyang Co., Korea) и ряд волокнистых анионообменников марки ФИБАН (Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси, Беларусь) с разной основностью (таблица 2) [11-12]. Исходная ионная форма сорбентов – ОН⁻-форма.

Изучение сорбции проводили в статических условиях при соотношении масс сорбента и раствора 1:400, температуре 298±2 К и постоянном перемешивании со скоростью 250 об/мин на орбитальном шейкере BioSan.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых фенольных соединений
 Table 1. Physico-chemical characteristics of the studied phenolic compounds

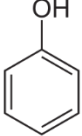
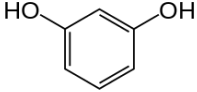
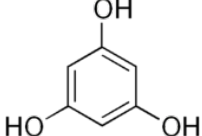
Параметр	гидроксибензол (фенол)	1,3-дигидроксибен- зол (резорцин)	1,3,5-тригидроксибен- зол (флороглюцин)
Структурная формула			
Молярная масса, г/моль	94	110	126
Растворимость в воде, г/ 100 г воды	8.3	140	1.06
Показатель кислотности OH-групп	9.9	pK _{a1} =9.3; pK _{a2} =11.1	pK _{a1} =8.0 pK _{a2} =9.2

Таблица 2. Некоторые характеристики используемых ионообменников
 Table 2. Characteristics of the ion exchangers used

Характеристики	ФИБАН А-1	ФИБАН А-5	ФИБАН АК-22	АМР 26
Тип	Монофункциональный сильноосновный	Полифункциональный с преобладанием третичных аминогрупп	Полифункциональный низкоосновный	Монофункциональный сильноосновный
Полимерная основа	Полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола	Полиакрилонитрильное волокно	Полиакрилонитрильное волокно	Стирол-дивинилбензольная матрица
Внешний вид	Штапельное волокно	Штапельное волокно	Штапельное волокно	Гранулы
Функциональные группы	-N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	-N(CH ₃) ₂ =NH -COOH	-NH ₂ =NH ≡N -COOH	-N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻
Оптимальная статическая обменная емкость, мг-экв/г	2.7	4.2 (по -NR ₂) 0.5 (по -COOH)	3.5 (по аминогруппам) 1.0 (по -COOH)	1.2

Количество поглощенного сорбтива определяли по формуле:

$$Q = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \cdot V}{m},$$

где Q – количество поглощенного гидроксибензола, ммоль/г; C_{исх} и C_{ост} – исходная и равновесная концентрация сорбтива в растворе, соответственно,

ммоль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Обсуждение результатов

В работе осуществлено сравнение емкости исследуемого ряда сорбентов относительно гидроксибензолов (рис. 1) при

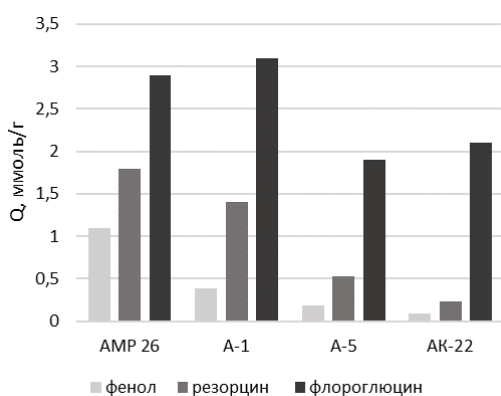


Рис. 1. Количество сорбированного гидроксибензола различными анионообменниками ($C_0=6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Fig. 1. The amount of sorbed hydroxybenzene by various anion exchangers ($C_0=6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³)

их исходной концентрации в растворе 6 ммоль/дм³.

Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальное количество фенольных соединений поглощается сорбентами с высокоосновными функциональными группами – гранульным AMP 26 и волокнистым ФИБАН А-1. Это связано, в первую очередь, с тем, что наличие в структуре ионообменника групп четвертичного аммониевого основания обуславливает большое количество свободных OH⁻-групп в качестве противоионов и создание щелочной среды в фазе сорбента. Данное явление приводит к ионизации таких слабых электролитов, как фенолы, и возможности их закрепления по ионообменному механизму (схема 1):

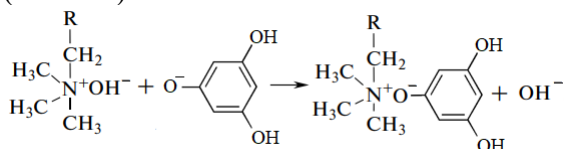


Схема 1

Кроме того, сорбенты А-1 и AMP 26 синтезированы на основе стиролдивинилбензольной матрицы, что обеспечивает возможность дополнительного закрепления сорбтивов, имеющих в струк-

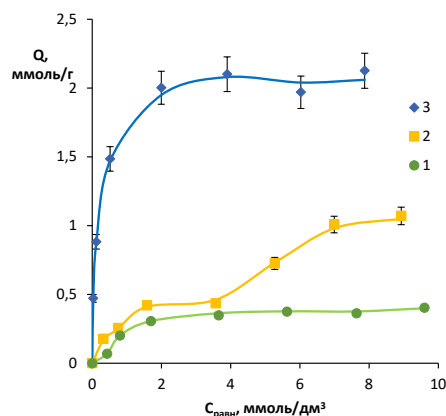


Рис. 2. Изотермы сорбции гидроксибензолов ионообменником ФИБАН А-1: 1 – фенол; 2 – резорцин; 3 – флороглюцин.

Fig. 2. Isotherms of sorption of hydroxybenzenes by the FIBAN A-1 ion exchanger: 1 – phenol; 2 – resorcinol; 3 – phloroglucinol.

туре бензольное кольцо, – стеклинг взаимодействия между бензольными кольцами фенолов и ионообменников (схема 2).

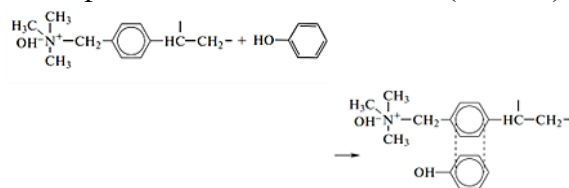


Схема 2

Меньшее количество поглощенного фенола волокнистым сорбентом относительно гранульного авторами работы [13] объясняется тем, что в матрице ФИБАН меньше дивинилбензола, чем в АВ-17, который является отечественным аналогом AMP 26.

Также отмечается, что с увеличением числа гидроксигрупп в структуре сорбтива растет и сорбционная способность к их поглощению у всего ряда исследованных сорбентов. Это может быть объяснено возможностью протекания полимолекулярной сорбции по типу сорбат-сорбатных взаимодействий за счет образования водородной связи между гидроксигруппами фенолов

Для установления особенностей сорбции гидроксибензолов в равновесных условиях получали их изотермы сорбции методом переменных концентраций при

Таблица 3. Модели сорбции, используемые в работе [14-16]

Table 3. Sorption models used in the study

Модели сорбции	Уравнение сорбции	R ²		
		фенол	резорцин	флороглюцин
Ленгмюр	$Q = Q_{max} \cdot \frac{b \cdot C_{равн}}{1 + b \cdot C_{равн}}$	0.975	0.986	0.996
Темкин	$F = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln K C_{равн}$	0.906	0.914	0.959
Фрейндлих	$Q = \beta \cdot C_{равн}^{1/n}$	0.747	0.916	0.925

Q_{max} – максимальная емкость сорбента; b – константа сорбционного равновесия; $C_{равн}$ – равновесная концентрация сорбата; α – константа, характеризующая линейное распределение сорбционных центров по энергии; β и n – константы сорбции уравнения Фрейндлиха.

Таблица 4. Равновесные параметры сорбции фенольных соединений волокном А-1, полученные путем линеаризации изотерм сорбции в координатах уравнения Ленгмюра

Table 4. Equilibrium parameters of the sorption of phenolic compounds by A-1 fiber obtained by linearization of the sorption isotherm in the coordinates of the Langmuir equation.

Сорбтив	Q_{max} , ммоль/г	b	$-\Delta G^*$, кДж/моль
Фенол	0.45	716	16
Резорцин	0.52	1654	18
Флороглюцин	2.1	7133	22

содержании сорбтива в растворе от 0.5 до 10 ммоль/дм³. В качестве сорбента выбран высокоосновный волокнистый анионообменник ФИБАН А-1.

На рисунке 2 приведены полученные в работе изотермы сорбции фенола, резорцина и флороглюцина. В ряду исследуемых гидроксibenзолов волокно ФИБАН А-1 проявляет наибольшее сродство к 1,3,5-тригидроксibenзолу во всем диапазоне концентраций.

Отмечено, что полученные равновесные кривые сорбции имеют вид зависимостей, выпуклых относительно оси абсцисс, и на начальном участке их можно отнести к I типу, согласно классификации IUPAC. При этом в случае сорбции 1,2-дигидроксibenзола полученная зависимость указывает на полимолекулярный механизм поглощения сорбтива, что говорит о реализации сорбат-сорбатных взаимодействий при концентрации резорцина в растворе выше 4 ммоль/дм³.

В работе проведен анализ экспериментальных данных с применением формального подхода, основанного на представлении результатов эксперимента в

координатах известных уравнений сорбции. В качестве моделей сорбции использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. В линеаризованных координатах данных уравнений построены графические зависимости и определены коэффициенты достоверности аппроксимации (табл. 3).

Отмечено, что на начальном участке изотерм наибольшее значение R² характерно для кривых, представленных в координатах уравнения Ленгмюра. Линеаризация экспериментальных данных в координатах этого уравнения позволила рассчитать некоторые равновесные характеристики сорбции (таблица 4). Величину кажущейся энергии сорбционного процесса рассчитывали по формуле:

$$\Delta G^* = -RT \ln b,$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Как видно из таблицы, величины Q_{max} близки к экспериментальным значениям, а величины кажущихся энергий сорбции свидетельствуют о самопроизвольности исследуемого процесса. Таким образом, увеличение количества заместителей в



структуре сорбтива приводит к росту сорбционной емкости волокна ФИБАН А-1.

Заключение

В работе проведена оценка возможности применения волокнистых сорбентов для извлечения из водных растворов фенола, резорцина и флороглюцина. Отмечено, что наибольшее сродство к фенольным соединениям проявляет высокоосновное анионообменное волокно ФИБАН А-1.

Исследование сорбции ряда гидроксibenзолов ФИБАН А-1 указывает на сложный механизм поглощения, обусловленный вкладом в процесс сорбции необменных взаимодействий, а также протеканием ионного обмена за счет частичной ионизации фенольных соединений в щелочной среде сорбента.

Вклад сорбат-сорбатных взаимодействий в случае поглощения фенола мини-

мален, о чем свидетельствуют низкие емкости волокна относительно данного сорбтива. В то же время для резорцина на изотерме сорбции отмечается появление перегиба, указывающее на дополнительное поглощение дигидроксibenзола за счет формирования полимолекулярных слоев. Для флороглюцина отмечается высокое сродство всех исследуемых в работе сорбентов к данному веществу.

Таким образом, для извлечения фенольных соединений можно использовать волокнистые анионообменные материалы, как аналоги гранульных.

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. Nikolaeva L.A., Ajkenova N.E. Adsorbcionnaya ochistka fenolsoderzhashchih stochnyh vod neftepererabatyvayushchih predpriyatij. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2020; 4: 136-142. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-4-136-142> (In Russ.)
2. Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv Colloid Interface Sci*. 2008; 143(1-2): 48-67. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.00>
3. Suresh S., Srivastava V.C., Mishra I.M., Anubhav Pratap-Singh Multicomponent column optimization of ternary adsorption-based removal of phenolic compounds using modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021; 9(1): 104843. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104843>
4. Podolina E.A. Sovremennyye sposoby koncentrirovaniya fenola i alkilfenolov iz materialov i ob"ektov okruzhayushchej sredy. *Nauchnyj vestnik VGTU: Fiziko-*
5. Alara O.R., Abdurahman N.H., Ukaegbu Ch.I. Extraction of phenolic compounds: A review. *Current Research in Food Science*. 2021; 4: 200-214. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.03.011>
6. Acero J.L., Javier Benítez F., Leal I., Francisco J. Real Removal of Phenolic Compounds in Water by Ultrafiltration Membrane Treatments, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2005; 40(8): 1585-1603. <https://doi.org/10.1081/ESE-200060651>
7. Phenol. Электронный ресурс: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996> date of application: 15.04.2023)
8. Resorcinol. Электронный ресурс: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5054> (date of application: 15.04.2023)
9. Phloroglucinol. Электронный ресурс: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phloroglucinol> (date of application: 15.04.2023)
10. Wang Degui, Hildenbrand Knut, Leitch, Johannes, Schuchmann, Heinz-Peter



and Sonntag, Clemens von. "pH-Dependent Tautomerism and pKa Values of Phloroglucinol (1,3,5-Trihydroxybenzene), Studied by ^{13}C NMR and UV Spectroscopy" *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1993; 48(4): 478-482. <https://doi.org/10.1515/znb-1993-0413>

11. Himicheski aktivnyye volokna dlya ochistki vozdushnyh i vodnyh sred FIBAN. Elektronnyj resurs: <https://ifoch.by/research/fiban/> (date of application: 15.04.2023)

12. TRILITE AMP26. Strong Base Anion Exchange Resin, Macroporous Type. Электронный ресурс: <https://www.samyangtrilite.com/technical-data/TRILITE-AMP26> (date of application: 15.04.2023)

13. Elinson I.S., Martinovich V.I., Omelchenko T.N. Sorbciya fenola iz vodnyh rastvorov voloknistymi anionitami fiban. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2004; 4(4): 475-481. (In Russ.)

14. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1917; 39(9): 1848-1906.

15. Freundlich. H. M. F. Over the Adsorption in Solution. *Journal Physical Chemistry*. 1906; 57: 385-470.

16. Voyuckij S.S. Kurs kolloidnoj khimii. M., Khimiya. 1976. 512 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

А.Г. Крылова – студентка кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

И.В. Воронюк – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

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

A.G. Krylova – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia

I.V. Voronyuk – Assistant Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: i.voronyuk@yandex.ru

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

Статья поступила в редакцию 29.10.2023; одобрена после рецензирования 20.11.2023; принята к публикации 25.11.2023.

The article was submitted 29.10.2023; approved after reviewing 20.11.2023; accepted for publication 25.11.2023.

ХРОМАТОГРАФИЯ – ОБЛАСТЬ НАШЕЙ КОМПЕТЕНЦИИ

инновации, технологии, оборудование и расходные материалы

РАЗРАБАТЫВАЕМ:

- технологии очистки субстанций
- методы выделения и очистки примесей
- сорбенты для всех видов жидкостной хроматографии
- методы контроля безопасности и подлинности продуктов питания и кормов



ПРОИЗВОДИМ:

- сорбенты для хроматографии
- концентрирующие патроны «Диапак»
- аналитические ВЭЖХ-колонки «Диасфер» и «Наутилус»
- аналитические комплекты для экологического анализа и контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов
- препаративные колонны динамического аксиального сжатия АХИОМА диаметром 100 и 200 мм для очистки субстанций методом ВЭЖХ
- стеклянные колонки аксиального сжатия диаметром от 24 до 450 мм, объемом до 50 л
- автоматизированные хроматографические комплексы низкого давления АХИОМА для очистки субстанций с потоками элюента до 1 литра в минуту

К нам обращаются фармацевтические компании и другие организации для разработки технологий очистки субстанций «под ключ» и наработки стандартных образцов или примесей субстанций, когда это сложно или невыгодно делать на собственном производстве. Мы изучаем и сравниваем существующие методы очистки, опираясь на 30-летний опыт работы, добиваемся целевых показателей, масштабируем результаты, подбираем оборудование и расходные материалы, обучаем персонал заказчика. Не занимаемся технологиями очистки в нормально-фазовом режиме с применением органических растворителей в качестве элюентов.

Рассматриваем работы как по выделению и очистке небольших количеств субстанций или примесей, так и технологии очистки промышленного масштаба. Внедрим технологию на вашем производстве, используя современные непрерывные технологии очистки и колонки большого диаметра, увеличим производительность, снизим риск ошибок, обеспечим устойчивость технологического процесса.



Biotage

ChromaCon

KNAUER

Kromasil

ПРЕДСТАВЛЯЕМ ПРОДУКЦИЮ:

- **Biotage AB (Швеция)** – пробоподготовка, органический и пептидный синтез
- **Chromacon (Швейцария)** – препаративные системы для непрерывной хроматографии
- **Knauer GmbH (Германия)** – препаративная и аналитическая хроматография
- **Nouryon (Швеция)** – сорбенты и колонки для хроматографии
- **A.I.T.France (Франция)** – оборудование для безопасной работы с растворителями

Увеличьте производительность пептидного и органического синтеза, используя микроволновые реакторы Initiator+. Для быстрой очистки полученных соединений используйте флеш-хроматографы Select. Высокоскоростные упариватели позволят вам получить готовое вещество из раствора за считанные минуты. Быстрота получения результатов, удобство работы и надежность оборудования – девиз компании Biotage.

Компания Chromacon с препаративной хроматографической системой Contichrom не имеет аналогов в мире. Она позволяет в непрерывном режиме MCSGP нарабатывать высокоочищенные субстанции, а в режиме N-Rich – примеси с производительностью и качеством, не достижимыми традиционными методами.

Препаративные хроматографические системы AZURA позволяют на одном приборе и разрабатывать, и масштабировать метод очистки за счет широкого диапазона скоростей потока и разнообразия используемых модулей в блоках Assistant.

Автоматизированное оборудование Biotage для подготовки проб позволит сделать рутинную работу легкой и займет совсем немного времени, а хроматографические сорбенты и ВЭЖХ-колонки Kromasil (Nouryon) незаменимы, если важна максимальная воспроизводимость от партии к партии как в контроле фармацевтических препаратов, так и в технологиях очистки.

Простое оборудование A.I.T.France обеспечит безопасную работу Вашего персонала с элюентами, содержащими токсические компоненты и растворители.

Цена свободная

*Подписка по каталогу «Почта России»,
подписной индекс ПН132*

*При перепечатке и цитировании
ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы»
обязательна*

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы статей, опубликованных в данном журнале, декларируют отсутствие явных
и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией их статей*

Подписано в печать 29.12.2023. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 26.02.2024

Усл. печ. л. 19,3. Тираж 50 экз. Заказ 22

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+