

# СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал  
Выходит 6 раз в год

Том 24, № 4, 2024

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)

В.И. Дейнека, д-р хим.наук, проф. (НИУ «БелГУ», Белгород)

А.Н. Зяблов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

Т.В. Елисеева., канд. хим.наук, доц. (Воронеж)

А.Т. Епринцев, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)

В.А. Иванов, д-р хим.наук, проф. (МГУ, 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)

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, 2024

# SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES

Scientific journal  
Published 6 times per year

**Volume 24, No 4, 2024**

ISSN 1680-0613

## FOUNDER:

Voronezh State University

Journal was founded in December 2000

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

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

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

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

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

E-mail: [journal@chem.vsu.ru](mailto:journal@chem.vsu.ru)  
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

## EDITOR-IN-CHIEF:

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

## 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)

V.I. Deineka, Dr.Sc., Prof., (Belgorod State National Research University, Belgorod)

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

T.V. Eliseeva, Ph.D. (Voronezh)

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

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

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

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

S.N. Lanin, Dr.Sc., Prof. (MSU, 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, 2024

# СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2024, Том 24, №4



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- |   |         |  |
|---|---------|--|
| <p><b>Колотилина Н.К.,<br/>Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х.</b><br/>Самоподдерживающийся процесс<br/>умягчения – опреснения воды в про-<br/>стой двухкомпонентной системе.<br/>Экспериментальная проверка адек-<br/>ватности модели и расчет стацио-<br/>нарного процесса в условиях экспе-<br/>римента</p> | 438-447 | <p><b>Kolotilina N.K., Prudkovsky A.G.,<br/>Khamizov R.H.</b><br/>Self-sustaining process of softening –<br/>desalination in a simple two-<br/>component system. Experimental veri-<br/>fication of adequacy of the mathemati-<br/>cal model and the calculation of a sta-<br/>tionary process under experimental<br/>conditions</p> |
| <p><b>Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.,<br/>Каширцева Е.Р., Зайцева К.Э.</b><br/>Некоторые закономерности сорбции<br/>фенилаланина и триптофана из одно-<br/>и двухкомпонентных растворов<br/>сверхсшитым сорбентом MN-150</p>   | 448-457 | <p><b>Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu.,<br/>Kashirtseva E.R., Zaitseva K.E.</b><br/>Some sorption patterns of<br/>phenylalanine and tryptophan<br/>from one- and two-component<br/>solutions by super-crosslinked<br/>sorbent MN-150</p>   |
| <p><b>Полковникова Ю.А., Сливкин<br/>А.И., Селеменев В.Ф., Белал М.,<br/>Головина А.А.</b><br/>Моделирование процесса десорбции<br/>дезлоратадина из сплавов с полиэти-<br/>ленгликолем-1500 (ПЭГ) методом<br/>молекулярной динамики</p>  | 458-469 | <p><b>Polkovnikova Yu.A., Slivkin A.I.,<br/>Selemenev V.F., Belal M.,<br/>Golovina A.A.</b><br/>Simulation of the desorption process of<br/>desloratadine from alloys with polyeth-<br/>ylene glycol-1500 (PEG) using the mo-<br/>lecular dynamics method</p>  |
| <p><b>Маслова Н.В., Кушнир А.А.,<br/>Суханов П.Т., Сатуров А.С.</b><br/>Сорбция нитрит-ионов из водных<br/>растворов акрилатными гидрогелями</p>  | 470-480 | <p><b>Maslova N.V., Kushnir A.A.,<br/>Sukhanov P.T., Saturov A.S.</b><br/>Sorption of nitrite ions from aqueous<br/>solutions by acrylate hydrogels</p>  |
| <p><b>Матюшин Д.Д., Шолохова А.Ю.</b><br/>Эмпирические уравнения для прогно-<br/>зирования газохроматографи-ческих<br/>индексов удерживания для неподвиж-<br/>ной фазы DB-35MS</p>  | 481-499 | <p><b>Matyushin D.D., Sholokhova A.Yu.</b><br/>Empirical equations for the prediction<br/>of gas chromatographic reten-tion in-<br/>dices for the DB-35MS stationary<br/>phase</p>   |
| <p><b>Пимнева Л.А., Полешук И.Н.,<br/>Решетова А.А., Усова Е.Л.</b><br/>Кинетика сорбции ионов марганца<br/>на каолините</p>  | 500-511 | <p><b>Pimneva L.A., Poleshchuk I.N.,<br/>Reshetova A.A., Usova E.L.</b><br/>Kinetics of manganese ion adsorption<br/>on kaolinite</p>  |

<p><b>Студеникина Л.Н.</b> Сорбция водяного пара композитами на основе низкогидролизованного поливи-нилового спирта и полисахаридов различной природы</p>	512-519	<p><b>Studenikina L.N.</b> Water vapour sorption on composites based on low hydrolysed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature</p>
<p><b>Бардыш А.В., Высотина А.Е., Калинин Р.Г., Трошкина И.Д.</b> Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства</p>	520-529	<p><b>Bardysh A.V., Vysotina A.E., Kalinin R.G., Troshkina I.D.</b> Sorption of platinum elements by carbon composite from hydrochloric acid solution of the refining plant</p>
<p><b>Каныгина О.Н., Кушнарева О.П., Бабичева В.А., Лялюкова Т.О., Салавьева В.А.</b> Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области</p>	530-541	<p><b>Kanygina O.N., Kushnareva O.P., Babicheva V.A., Lyalyukova T.O., Salavyeva V.A.</b> Adsorption capacity of natural clays of the Orenburg Region</p>
<p><b>Латыпова Л., Казанцева М.А., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г., Хаир Т., Зуева О.С.</b> Оценка сорбционных возможностей ионотропных альгинатных гидрогелей по данным элементного анализа</p>	542-555	<p><b>Latypova L., Kazantseva M.A., Zuev Yu.F., Holyavka M.G., Khair T., Zueva O.S.</b> Sorption capacity of ionotropic alginate hydrogels based on elemental analysis</p>
<p><b>Шелехова Н.В.</b> Методы газовой хроматографии и капиллярного электрофореза для исследования химического состава выдержанных зерновых дистиллятов</p>	556-571	<p><b>Shelekhova N.V.</b> Gas chromatography and capillary electrophoresis for studying the chemical composition of aged grain distillates</p>
<p><b>Горбунова Н.С., Громовик А.И., Девятова Т.А.</b> Депонирующие функции органического вещества к тяжелым металлам под лесной и степной растительностью Каменной степи</p>	572-580	<p><b>Gorbunova N.S., Gromovik A.I., Devyatova T.A.</b> Depositing functions of organic matter to heavy metals beneath the forest and steppe vegetation of the Kamennaya Steppe</p>
<p><b>Дунилин А.Д., Тринеева О.В.</b> Исследование состава флавоноидов цветков каштана конского различных регионов произрастания</p>	581-591	<p><b>Dunilin A.D., Trineeva O.V.</b> Investigation of the composition of flavonoids of horse chestnut flowers in various growing regions</p>
<p><b>Чвилев А.С., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Городилова А.И.</b> Исследование сорбции пищевых кислот сульфэтилированным хитозаном с последующим определением методом капиллярного электрофореза</p>	592-600	<p><b>Chvilyov A.S., Lebedeva E.L., Petrova Yu.S., Neudachina L.K., Gorodilova A.I.</b> Study of sorption of food acids by sulphoethylated chitosan followed by capillary electrophoresis determination</p>
<p><b>Информация</b></p>	601	<p><b>Information</b></p>



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.1

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12401

### Самоподдерживающийся процесс умягчения – опреснения воды в простой двухкомпонентной системе. Экспериментальная проверка адекватности модели и расчет стационарного процесса в условиях эксперимента

Надежда Константиновна Колотилина<sup>✉</sup>,

Андрей Гаральдович Прудковский, Руслан Хажсетович Хамизов

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

**Аннотация.** Самоподдерживающийся процесс умягчения – обессоливания (СМП – процесс) включает в себя чередующиеся стадии умягчения воды на колонне с катионитом в натриевой форме, глубокое обессоливание умягченной воды дистилляцией, обратный перевод катионообменника в натриевую форму при противоточной регенерации рассолом, образующийся при обессоливании. Дополнительного расхода реагентов для регенерации практически не требуется. Две колонны с катионитом, работающие в противофазе, позволяют организовать непрерывные циклы умягчения – регенерации. В данной работе в лабораторных условиях изучали СМП-процесс в простой системе – катионообменник КУ-2х8 в натриевой форме и раствор хлоридных солей кальция и натрия. Задачей исследования являлась проверка адекватности математической модели СМП-процесса и расчет всех его циклов с целью проверки возможности наступления стационарного режима. Экспериментально воспроизводили цикл «0» СМП-процесса. Исходный раствор пропускали через колонку с катионитом в натриевой форме. Стадию сорбции останавливали при значении концентрации иона кальция на выходе из колонки 0.005 моль-экв/дм<sup>3</sup>. Получали выходную кривую сорбции иона кальция. Определяли содержание компонентов во всем объеме умягченной воды. Задавали концентрацию иона натрия в регенерационном растворе – 1 моль-экв/дм<sup>3</sup>, рассчитывали коэффициент концентрирования при обессоливании и готовили раствор для регенерации. Проводили противоточную регенерацию, расходуя весь объем полученного регенерационного раствора. Получали выходную кривую регенерации иона кальция. Определяли концентрации компонентов в фильтрате. Численный эксперимент проводили с использованием программы «Createscheme». Программа имитирует полную технологическую схему СМП процесса и рассчитывает его ионообменные стадии. Проверку адекватности математической модели проводили сопоставлением экспериментальных и расчетных выходных кривых иона кальция при сорбции и регенерации. Также сравнивали расчетные и экспериментальные составы технологических растворов после ионообменных стадий цикла «0» СМП-процесса. Экспериментально подтвердили правильность математической модели. Рассчитали СМП-процесс до наступления стационарного режима, начиная с 10 цикла. Расчетным путем установили, что при стационарном режиме используется только 2/3 обменной емкости катионита. Остальная часть обменной емкости блокируется ионом кальция. Снижение эффективности ионообменных стадий – недостаток самоподдерживающихся процессов. Показали, что математическое моделирование и численный эксперимент необходимы при изучении и организации самоподдерживающегося процесса.

**Ключевые слова:** ионный обмен, умягчение - обессоливание, самоподдерживающиеся процессы, эксперимент, моделирование, адекватность модели.

**Благодарности:** работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

**Для цитирования:** Колотилина Н.К., Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х. Самоподдерживающийся процесс умягчения – опреснения воды в простой двухкомпонентной системе. Экспериментальная проверка адекватности модели и расчет стационарного процесса в условиях эксперимента // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 438-447. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12401>



Original article

## Self-sustaining process of softening – desalination in a simple two-component system. Experimental verification of adequacy of the mathematical model and the calculation of a stationary process under experimental conditions

Nadezhda K. Kolotilina<sup>✉</sup>, Andrei G. Prudkovsky, Ruslan Kh. Khamizov

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

**Abstract.** Self-sustaining softening – the desalination process (SSP) includes alternating stages of water softening in a column with a cation exchanger in the sodium form, deep desalination of softened water by distillation, and the reverse conversion of the cation exchanger to the sodium form during counter-current regeneration with brine formed during desalination. Almost no additional reagents were required for regeneration. Two columns with a cation exchanger operating in antiphase allowed organizing continuous softening – regeneration cycles. In this work, the SSP was studied in laboratory conditions in a simple system – a KU-2x8 cation exchanger in the sodium form and a solution of calcium and sodium chloride salts. The objective of the study was to verify the adequacy of the mathematical model of the SSP and calculate all its cycles in order to verify the possibility of achieving a stationary mode. Cycle “0” of the SSP was experimentally reproduced. The initial solution was passed through a column with a cation exchanger in the sodium form. The sorption stage was stopped when the concentration of calcium ion at the column outlet was 0.005 mol-eq/l. We obtained the output curve of calcium ion sorption. The content of components was determined in the entire volume of softened water. We set the concentration of sodium ion in the regeneration solution at 1 mol-eq/l, calculated the concentration coefficient during desalination, and prepared the solution for regeneration. Counter-current regeneration was performed using the entire volume of the resulting regeneration solution. We obtained the output curve of calcium ion regeneration. The concentrations of components in the filtrate were determined. The numerical experiment was conducted using the Createscheme program. The program simulates the complete technological scheme of the SSP and calculates its ion-exchange stages. The adequacy of the mathematical model was checked by comparing the experimental and calculated output curves of calcium ions in the course of sorption and regeneration. The calculated and experimental compositions of technological solutions after the ion-exchange stages of cycle «0» of the SSP were also compared. We experimentally confirmed the correctness of the mathematical model. The SSP was calculated before the beginning of the stationary mode, starting from the 10th cycle. It was calculated that only 2/3 of the exchange capacity of the cation exchanger was used in the stationary mode. The rest of the exchange capacity was blocked by calcium ions. The decreased efficiency of ion-exchange stages is a disadvantage of self-sustaining processes. It was shown that mathematical modelling and a numerical experiment were necessary when studying and organizing a self-sustaining process.

**Keywords:** ion exchange, softening – desalination, self-sustaining processes, experiment, modelling, adequacy of the model.

**Acknowledgments:** the work was supported by state funding of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Kolotilina N.K., Prudkovsky A.G., Khamizov R.H. Self-sustaining process of softening – desalination in a simple two-component system. Experimental verification of adequacy of the mathematical model and the calculation of a stationary process under experimental conditions. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 438-447. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12401>

### Введение

В настоящее время к технологическим процессам предъявляются все более жесткие требования, касающиеся ресурсосбережения и минимизации экологиче-

ского ущерба. Именно поэтому разработка самоподдерживающихся (СМП) ионообменных технологий опреснения воды является актуальной. Основная идея СМП-процесса заключается в следующем: умягченная с помощью катионита исходная соленая вода подвергается

опреснению, а образующийся при этом рассол используется для противоточной регенерации катионита в повторяющихся циклах сорбции – десорбции. Две колонны с катионитом, работающие в противофазе, позволяют организовать непрерывные циклы умягчения – регенерации. Дополнительного расхода химических реагентов при этом практически не требуется. Теоретическое обоснование возможности организации самоподдерживающихся процессов приводится в работе [1]: такие процессы могут быть реализованы благодаря эффекту электроселективности в ионном обмене, когда при одном и том же соотношении эквивалентных концентраций разнозарядных катионов в растворе, селективность катионита к ионам с меньшим зарядом повышается с увеличением суммарной концентрации катионов. Кроме того, при одной и той же суммарной концентрации раствора селективность сорбента к иону с большим зарядом, как правило, повышается с уменьшением его эквивалентной доли в растворе.

В работах [1-3] авторы приводят результаты исследования самоподдерживающегося процесса умягчения - обессоливания методом математического моделирования. Рассчитывались технологические циклы до наступления стабилизации процесса при разных значениях его параметров. Показано [2], что на продолжительность стадий сорбции и регенерации стационарного СМП-процесса сильное влияние оказывают следующие факторы: соотношение концентраций двух- и однозарядных ионов в исходном растворе, суммарная концентрация растворов, степень концентрирования возвратных рассолов, потери однозарядных ионов с опресненной водой. Особенностью СМП процесса является снижение эффективности ионообменной стадии за счет того, что при неполной противоточной регенерации значительная доля полной обменной емкости катионита постоянно находится в форме катиона кальция.

Целью данной работы является экспериментальная проверка адекватности математической модели СМП-процесса умягчения – обессоливания воды в простой двухкомпонентной системе, состоящей из катионита КУ-2х8 в натриевой форме и раствора, содержащего смесь хлоридов натрия и кальция. Для этого экспериментально выполняли начальный (нулевой) цикл СМП-процесса, когда катионит еще полностью в натриевой форме. Затем в условиях эксперимента проводили расчет по математической модели нулевого цикла процесса и сопоставляли расчетные и экспериментальные результаты. Рассчитывали все технологические стадии процесса в цикле, проверяя возможность его стабилизации.

### Экспериментальная часть

**Численный эксперимент.** Расчет проводили согласно технологической схеме СМП-процесса, представленной на рис. 1 [1]. Рассмотрим технологию подробнее. В начале (цикл 0) катионит находится в Na-форме. Через колонну с катионитом сверху вниз пропускается исходная вода, и за счет реакций ионного обмена из раствора удаляются катионы жесткости, что предотвращает образование осадков их солей в дальнейшем. Стадия умягчения заканчивается при достижении заданного значения концентрации иона кальция на выходе из колонны –  $0.005$  моль-экв/дм<sup>3</sup> (выбрана по аналогии с работой [1]). Значение проскоковой концентрации нужно выбрать так, чтобы объем получаемого регенерационного раствора был достаточным, а примесь иона кальция в нем минимальна. Умягченная вода собирается в емкость Е1. Измеряется концентрация иона натрия  $C_s$  в емкости Е1. Весь объем воды из этой емкости ( $V_s$ ) подвергается глубокому опреснению дистилляцией, а получающийся при этом рассол, содержащий соль натрия, накапливается и возвращается в циклический процесс на противоточную регенерацию отработан-

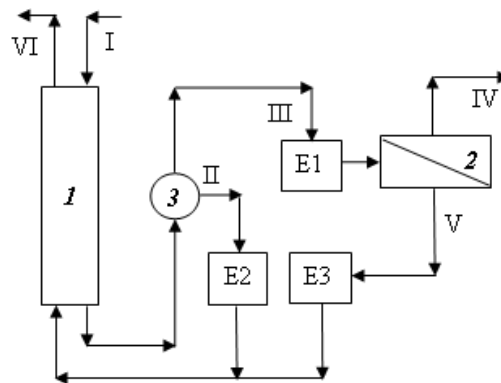


Рис. 1. [1] Схема СМП-процесса: 1 – колонна с катионитом, 2 – опреснитель, 3 – переключающее устройство потоков со стадии вытеснения электролита на стадию умягчения, E1 – емкость для умягченной воды, E2 – емкость для электролита, вытесненного из межзернового пространства слоя катионита, E3 – емкость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

Fig. 1. [1] A scheme of a self-sustaining process: 1 – column with the cationite; 2 – distiller; 3 – a device for switching the flows from forcing out the electrolyte to the softening stage;

E1 – water softening tank; E2 – a tank for the electrolyte forced out of the intergrain space of the cationite layer; E3 – regeneration brine tank; I – cold water flow; II – flow of the electrolyte forced out of the intergrain space of the cationite layer; III – softened water flow; IV – desalinated water flow; V – regeneration brine flow; VI – discharge.

ного катионита, то есть обратного перевода его в  $\text{Na}^+$ -форму. Задается требуемая концентрация иона натрия ( $C_r$ ) в получаемом регенерационном растворе. Определяется коэффициент концентрирования при упаривании  $k=C_r/C_s$ . Объем раствора для регенерации определяется как  $V_s/k$ . После упаривания концентрированный раствор полностью подается снизу вверх в колонну с катионитом на противоточную регенерацию. В первом и последующих циклах на стадии сорбции регенерационный раствор, вытесняемый исходной водой из межзернового пространства до  $C_{\text{Na}^+}$  на выходе, равной  $0.15 \text{ моль-экв/дм}^3$ , собирается в емкость E2 и используется в следующем цикле для частичной регенерации, предваряющей основную стадию. Затем – сорбция до заданного проскока иона кальция, опреснение, частичная регенерация, основная регенерация и т.д.

Для расчета использовали программу «Createscheme» [4, 5], полностью имитирующую описанную выше технологическую схему. Для расчета ионообменных

стадий в программе применена послойная модель счета, основными параметрами которой являются высота единичного слоя сорбента (число слоев в колонне) и шаг по времени (объем порции пропускаемого раствора), которые находятся из условий достижения равновесия твердой и жидкой фаз на каждом шаге счета [6]. Значения кинетических и равновесных параметров математической модели брали из базы данных ионитов в программе «Createscheme» [4, 5] в разделе, относящемся к катиониту КУ-2x8 (табл. 1). База данных была создана на основе многолетнего опыта работы сотрудников лаборатории сорбционных методов по решению задач ионообменной водоподготовки методом математического моделирования.

Исходными данными для расчета (составы растворов, скорости потоков, характеристики катионита, объем загрузки, геометрия фильтра и т.п.) являлись условия лабораторного эксперимента.

Условия лабораторного эксперимента.  
 Состав исходного раствора (моль-



Таблица 1. Равновесные и кинетические параметры математической модели.

Table 1. Equilibrium and kinetic parameters of the mathematical model.

Полная обменная емкость, моль-экв/дм <sup>3</sup>	2.13
Диаметр зерна катионита, см	0.06
Порозность слоя	0.45
Коэфф. внешней диффузии, 1/с	0.1
Коэфф. внутренней диффузии, см <sup>2</sup> /с	1.5 · 10 <sup>-8</sup>
Параметры расчета коэффициента продольной диффузии (стадия регенерации) $D = K \cdot V^n$	K = 1.8 n = 0.9
Константы обмен катионов на ион водорода	
Na <sup>+</sup>	1.2
Ca <sup>2+</sup>	2.8

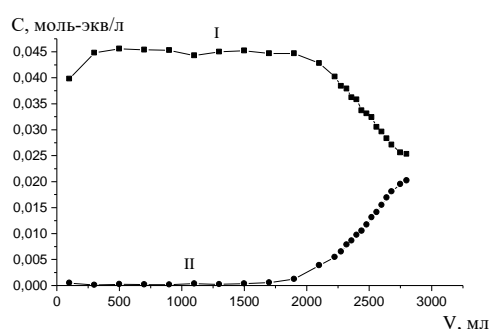


Рис. 2. Полные экспериментальные выходные кривые ионов натрия (1) и кальция (2) на колонке с КУ-2х8 в натриевой форме.

Fig. 2. Complete experimental output curves of sodium (1) and calcium (2) ions on a column with KU-2x8 in sodium form

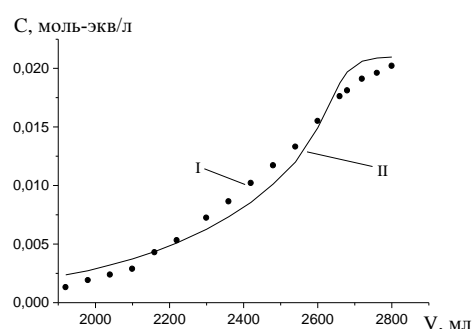


Рис. 3. Сопоставление результатов расчета и эксперимента на восходящем участке выходной кривой сорбции иона кальция. I – эксперимент, II – расчет.

Fig. 3. Comparison of the calculation and experiment results on the ascending section of the output curve of calcium ion sorption.

I – experiment, II – calculation

экв/дм<sup>3</sup>): Na<sup>+</sup> – 0.024, Ca<sup>2+</sup> – 0.021, Cl<sup>-</sup> – 0.045. Объем загрузки набухшего катионита в колонке – 25.0 см<sup>3</sup>. Катионит зернением 0.06 см (определяли под микроскопом) переводили в натриевую форму и загружали в колонку так, чтобы свободный объем колонки соответствовал только межзерновому пространству слоя ионита. Высота загрузки ионита – 15 см. Сечение колонки – 1.66 см<sup>2</sup>. Скорость пропускания раствора при сорбции составляла 10.1 см<sup>3</sup>/мин, при регенерации – 1.8 см<sup>3</sup>/мин и поддерживалась автоматически перистальтическим насосом. Полная обменная емкость катионита – 2.13 моль-экв/дм<sup>3</sup>.

Определение полной емкости проводили в динамических условиях из трех

экспериментов. В маленькой колонке 3 см<sup>3</sup> катионита переводили в кальциевую форму десятикратным избытком 0.5 молярного раствора хлорида кальция, затем отмывали катионит водой и количественно смывали ион кальция с колонки 1.5 молярным раствором хлорида натрия. В полученном растворе определяли количество иона кальция, результат определения нормировали на единицу объема катионита.

Стадию сорбции останавливали при значении концентрации иона кальция на выходе из колонки, равном 0.005 моль-экв/см<sup>3</sup>. Измерения содержания компонентов в образцах, отбираемых на выходе из колонки, проводили методом ионной хроматографии.

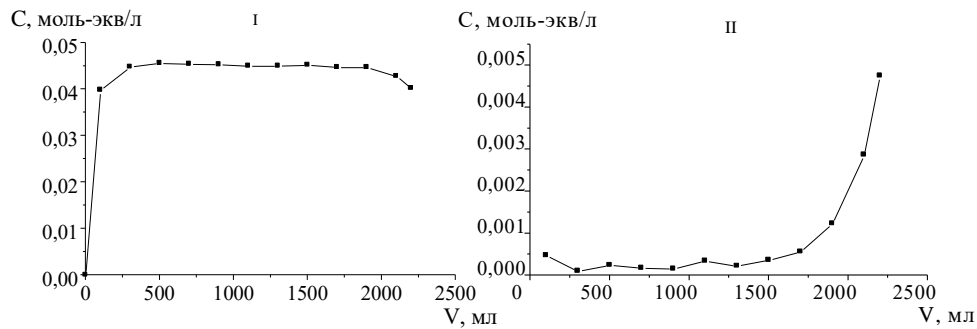


Рис. 4. Выходные кривые сорбции иона натрия (I) и кальция(II) в нулевом цикле.  
 Fig. 4. Output curves of sodium (1) and calcium (2) ion sorption in the zero cycle.

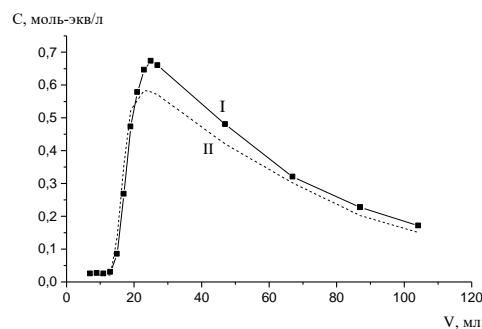


Рис.5. Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов регенерации в нулевом цикле. I – экспериментальная выходная кривая регенерации иона кальция, II – расчетная кривая.

Fig. 5. Comparison of theoretical and experimental results of regeneration in the zero cycle. I – experimental output curve of calcium ion regeneration, II – calculated curve

Таблица 2. Характеристики нулевого цикла СМП-процесса  
 Table 2. Characteristics of the zero cycle of the SMP

Раствор, стадия	Объем V, см <sup>3</sup>		Концентрация Na <sup>+</sup> моль-экв/дм <sup>3</sup>		Концентрация Ca <sup>2+</sup> моль-экв/дм <sup>3</sup>	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
Пропущенный раствор, сорбция №0	2212.2	2205	0.044	0.045	8.8·10 <sup>-4</sup>	5.0·10 <sup>-4</sup>
Рассол после упаривания до C <sub>Na</sub> =1 моль-экв/дм <sup>3</sup>	97.61 k = 22.73	99.23 k = 22.22	1.0	1.0	0.020	0.011
Раствор после регенерации №0	97.61	99.23	0.64	0.57	0.28	0.32

Экспериментально получали полную выходную кривую катионов (рис. 2), находили значение пропущенного объема раствора, соответствующее достижению заданной проскоковой концентрации иона кальция. Результат сопоставляли с итогами расчета (рис. 3). Согласно экспериментальным данным, процесс умягчения на стадии нулевой сорбции

нужно остановить, пропустив 2200 см<sup>3</sup> исходного раствора. Расчетное значение пропущенного объема, отвечающее заданному проскоку кальция, составил 2212.2 см<sup>3</sup>. После предварительного эксперимента колонку полностью регенерировали 1.5 молярным раствором хлорида натрия, отмывали водой.

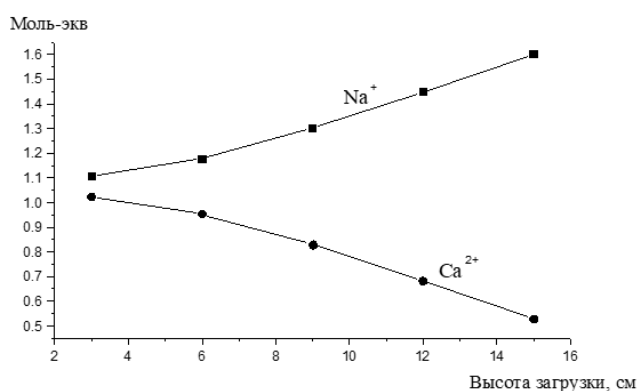


Рис.6. Расчетное распределение содержания катионов по высоте колонки после противоточной регенерации. Стационарный режим. Высота загрузки – 15 см, диаметр колонки – 1.45 см, количество слоёв при расчете – 5.

Fig. 6. Calculated distribution of cation content by column height after counter-current regeneration. Stationary mode. Loading height – 15 cm, column diameter – 1.45 cm, number of layers in calculation – 5.

Таблица 3. Средние расчетные значения концентраций катионов в колонке после регенерации. Стационарный режим.

Table 3. Average calculated values of cation concentrations in the column after regeneration. Stationary mode.

Фаза	Na <sup>+</sup> , моль-экв/дм <sup>3</sup>	Ca <sup>2+</sup> , моль-экв/дм <sup>3</sup>
Раствор	0.940	0.080
Ионит	1.327	0.803

Проводили стадию сорбции нулевого цикла до проскока иона кальция, пропуская 2205 см<sup>3</sup> исходного раствора (рис. 4). Определяли концентрацию компонентов в пропущенном объеме. Задавали концентрацию иона натрия в регенерирующем растворе, равной 1 моль-экв/дм<sup>3</sup>. Рассчитывали коэффициент концентрирования и состав регенерационного раствора, который затем готовили и использовали в эксперименте по противоточной регенерации катионита после нулевой сорбции. Результаты эксперимента, а также данные соответствующего расчета, представлены на рис. 5.

Определяли концентрации компонентов в фильтрате после регенерации. На основании полученных данных провели сравнение расчетных и экспериментальных количественных характеристик нулевого цикла СМП-процесса (табл. 2).

### Обсуждение результатов

Из рис. 3, 5 и табл. 2 видно, что математическая модель удовлетворительно

описывает процесс обессоливания. Неточность математического описания начального участка выходной кривой кальция на катионите в натриевой форме привела к расхождению расчетных и экспериментальных значений концентраций иона кальция в технологических растворах (табл. 2). Дополнительное уточнение значения константы обмена иона кальция на ион водорода, как существенно значимого параметра математической модели в изучаемой системе, позволит сгладить это расхождение. Дополнительных исследований требует также учет коэффициентов активности ионов в исследуемых растворах.

Из результатов расчета (рис. 7, 8) видно, что СМП-процесс успешно реализуется, стабилизация процесса наступает, начиная с десятого цикла. Численный эксперимент позволил проанализировать распределение катионов в фазе ионита и средние значения концентраций катионов в обеих фазах после регенерации в стационарном режиме (табл. 3, рис. 6), а

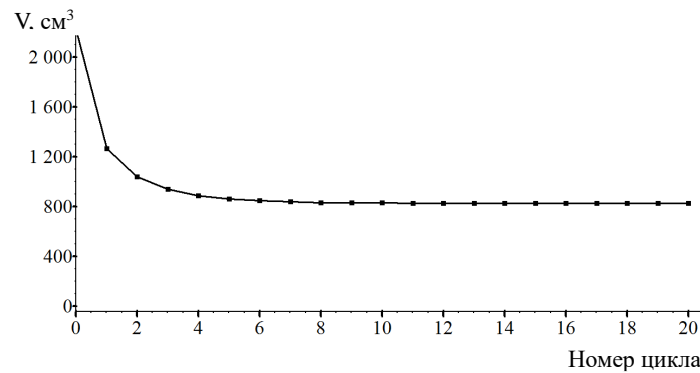


Рис. 7. Стадии сорбции. Значения пропущенного объема исходной воды до проскока иона кальция ( $0.005$  моль-экв/дм<sup>3</sup>) в циклах до стабилизации. Объем воды, пропущенной до заданного проскока иона кальция в стационарном процессе, равен  $825$  см<sup>3</sup>.

Fig. 7. Sorption stages. Values of the passed volume of the initial water before the breakthrough of the calcium ion ( $0.005$  mol-eq/l) in cycles before stabilisation. The volume of water passed before the specified breakthrough of the calcium ion in the stationary process was  $825$  ml.

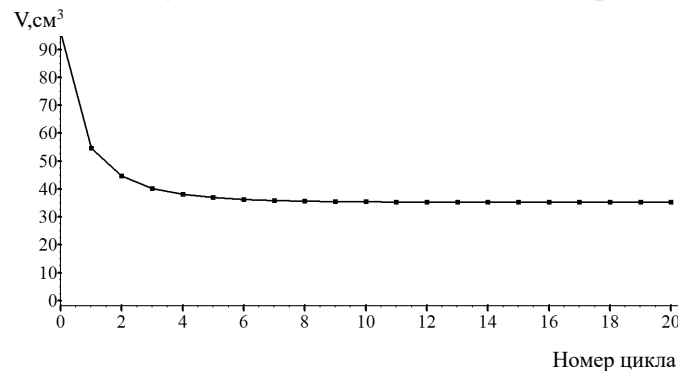


Рис. 8. Стадии противоточной регенерации. Значения объема пропущенного регенерационного раствора в циклах до стабилизации. Объем регенерационного раствора в последнем цикле равен  $35.3$  см<sup>3</sup>.

Fig. 8. Counter-current regeneration stages. Values of the volume of regeneration solution passed in cycles before stabilisation. The volume of regeneration solution in the last cycle was  $35.3$  ml.

также проследить зависимость продолжительности ионообменных стадий процесса от номера цикла. Продолжительность стадий сорбции и регенерации в стационарном режиме сократились примерно в 2.7 раза относительно времени выполнения тех же стадий на катионите в натриевой форме. При этом используется только  $2/3$  от полной обменной емкости катионита, остальная часть емкости приходится на ион кальция, что говорит о снижении эффективности процесса. Сокращение времени сорбции и регенерации из-за уменьшения доли реализуемой емкости катионита – отличительная особенность СМП-процессов.

## Заключение

Большое значение при изучении и организации самоподдерживающегося процесса обессоливания - опреснения приобретает численный эксперимент. Программа, адекватно моделирующая все стадии СМП-процесса, позволяет априори оценивать возможность его реализации, рассчитывать большое количество циклов до наступления стационарного режима, анализировать распределение компонентов в фазе ионита, варьировать технологические параметры оборудования и режима, добиваясь наилучшего результата. Появляется возможность масштабирования. Однако это предъявляет

высокие требования к степени адекватности математической модели. От правильности и точности математического описания будет зависеть правильность выбора технологического режима СМП-процесса и его контроль при практической реализации. Так, стадии сорбции и регенерации можно будет останавливать по достижению значения расчетного времени окончания стадий, не проводя мониторинг концентраций ионов кальция и натрия на выходе из колонны.

Очевидно, что в дальнейшем при организации СМП-процессов с помощью специальной программы должна решаться задача оптимизации. При заданных параметрах оборудования и заданном исходном составе раствора от выбора значения проскоковой концентрации иона кальция в момент остановки стадии сорбции, и коэффициента концентрирования рассола зависит полнота регенерации катионита и продолжительность стадий сорбции и регенерации. При чрезмерном уменьшении

значения проскоковой концентрации иона кальция сокращается объем регенерационного раствора, при сильном увеличении – в регенерационном растворе растет содержание примеси иона кальция. И то, и другое снижает эффективность ионообменных стадий за счет увеличения доли емкости катионита, занятой ионом кальция. Степень концентрирования рассола при дистилляции определяет результат регенерации, а также энергозатраты. Необходим выбор оптимальных значений параметров, обеспечивающих уровень эффективности ионообменной стадии, при котором организация СМП-процесса экономически целесообразна.

### 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. Khamizov R.Kh., Komarova I.V., Galkina N.K., Prudkovsky A.G. Samopoderzhivayushchiesya protsessy umyagcheniya – opresneniya vody: prostye dvukhkomponentnye sistemy. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2020; 54(5): 649-660. (In Russ.)
2. Khamizov R.Kh., Komarova I.V., Galkina N.K., Prudkovsky A.G. Samopoderzhivayushchiesya protsessy umyagcheniya – opresneniya vody: khloridno-sulfatnye sistemy. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2022; 56(2): 183-196. (In Russ.)
3. Tokmachev M., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Investigation of cyclic self-sustaining ion exchange process for softening water solutions on the basis of mathematical modeling, *Reactive and Functional*

*Polymers*, 2008;68(8): 1245-1252. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.05>

4. Prudkovsky A.G., Komarova I.V., Galkina N.K. Programma «CreateScheme» dlya konstruirovaniya, rascheta i vizualizatsii ionoobmennykh shem. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(5): 824-831. (In Russ.)

5. Komarova I.V., Galkina N.K., Prudkovsky A.G., Khamizov R.Kh. Matematicheskoe modelirovanie i raschet protsessa demineralizatsii vody v promyshlennom filtre. Soobshchenie 1. Gidrodinamika regeneratsii i otmyvki promyshlennogo filtra. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 1(1): 10-19. (In Russ.)

6. Venitsianov E.V., Rubinshtein R.N. Dinamika sorbtzii iz zhidkikh sred. M. Nauka. 1983. 237 p. (In Russ.)



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

**Н.К. Колотилина** – научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

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

**Р.Х. Хамизов** – главный научный сотрудник, д.х.н., член-корр. РАН, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**N.K. Kolotilina** – Scientific associate, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia, e-mail: [nkolotilina@mail.ru](mailto:nkolotilina@mail.ru)

**A.G. Prudkovskii** – Dr.Sci. (Phys/Math), Senior Researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia

**R.Kh. Khamizov** – Chief Researcher, Dr.Sci. (Chem), Corresponding Member of RAS, GEOKHI RAS, Lab of Sorption Methods, Moscow, Russia

*Статья поступила в редакцию 18.03.2024; одобрена после рецензирования 22.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.*

*The article was submitted 18.03.2024; approved after reviewing 22.06.2024; accepted for publication 03.07.2024.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 451.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12402

### **Некоторые закономерности сорбции фенилаланина и триптофана из одно- и двухкомпонентных растворов сверхсшитым сорбентом MN-150**

**Оксана Николаевна Хохлова<sup>✉</sup>, Владимир Юрьевич Хохлов,  
Елизавета Романовна Каширцева, Ксения Эдуардовна Зайцева**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, okxox@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Исследование сорбционных систем, в которых гидрофобные взаимодействия преобладают над полярными и, в результате, разделение компонентов возможно за счет различия взаимодействий неполярных частей веществ с матрицей сорбента представляет существенный научно-практический интерес.

Исследована сорбция аминокислот триптофана и фенилаланина и их смесей сверхсшитым сорбентом MN-150 в статических и динамических условиях. Установлено, что более гидрофобный триптофан поглощается лучше во всем исследуемом диапазоне концентраций, чем менее гидрофобный фенилаланин. При их совместной сорбции поглощение уменьшается для обоих веществ из-за конкуренции за сорбционные места в фазе MN-150. Установлено, что изотермы сорбции наилучшим образом описываются уравнением Фрейндлиха, в результате использования которого получены константы равновесия и величины предельной сорбции аминокислот.

При изучении сорбции индивидуальных фенилаланина и триптофана и их смеси в динамических условиях выявлено, что для достижения резких фронтов сорбцию необходимо проводить на слоях сорбента с высотой, превышающей 6 см, и при высоких концентрациях раствора (0.03 М). С использованием метода, основанного на применении асимптотического уравнения выходной кривой в случае стационарного фронта получены кинетические характеристики сорбции в исследуемых системах. Установлено внутридиффузионное лимитирование кинетики сорбции для обеих аминокислот. Найдены величины коэффициентов диффузии аминокислот в фазе сорбента, причем для фенилаланина они выше, чем для триптофана. При сорбции из двухкомпонентных растворов скорость движения каждого компонента в зерне увеличивается, что, связано с тем, что при внедрении в сорбент двух ароматических аминокислот значительно разрушается сетка водородных связей, и движение веществ становится быстрее. Исследована сорбция-десорбция смеси фенилаланин/триптофан сверхсшитым сорбентом MN-150 в динамических условиях. На стадии сорбции происходит поглощение обеих аминокислот, при этом вытекающий раствор обедняется лучше сорбирующимся триптофаном. На стадии десорбции водой сначала (до полного вымывания фенилаланина) вытекает раствор смеси аминокислот с преобладанием триптофана, а затем получают чистый раствор этой аминокислоты. Поскольку ионная форма сорбента остается неизменной, то регенерация сорбента не требуется, и для полного разделения компонентов процесс проводят циклически.

**Ключевые слова:** триптофан, фенилаланин, сверхсшитый сорбент, сорбция, равновесие, кинетика, динамика.

**Для цитирования:** Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Каширцева Е.Р., Зайцева К.Э. Некоторые закономерности сорбции фенилаланина и триптофана из одно- и двухкомпонентных растворов сверхсшитым сорбентом MN-150 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 448-457. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12402>



Original article

## Some sorption patterns of phenylalanine and tryptophan from one- and two-component solutions by super-crosslinked sorbent MN-150

Oksana N. Khokhlova<sup>✉</sup>, Vladimir Yu. Khokhlov,  
Elisaveta R. Kashirtseva, Kseniya E. Zaitseva

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, okxox@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** At the moment, of significant scientific interest is the study of sorption systems where hydrophobic interactions prevail over polar interactions, which makes the separation of components possible due to the difference in interactions of nonpolar components with the sorbent matrix.

In our study, we investigated the sorption of tryptophan and phenylalanine amino acids and their mixtures by an MN-150 super-crosslinked sorbent under static and dynamic conditions. The study demonstrated that in the entire range of concentrations studied, tryptophan, being more hydrophobic, is absorbed better than phenylalanine, which is less hydrophobic. In a case of joint sorption, the absorption rate decreases for both compounds because of the competition for sorption sites in the MN-150 phase. The study demonstrated that the sorption isotherms are best described by the Freundlich equation. As a result, we obtained equilibrium constants and the values of the limiting sorption for the studied amino acids.

When studying the sorption of phenylalanine, tryptophan, and their mixture under dynamic conditions, we determined that sharp fronts can be ensured when the sorption is performed on the layers of sorbent thicker than 6 cm and with large concentrations of the solution (0.03 M). Using a method based on the asymptotic equation of the output curve, when the front was stationary, we obtained the kinetic characteristics of sorption in the studied systems. We also determined the intradiffusion limiting stage of the sorption kinetics for both amino acids. The study determined the diffusion coefficients of amino acids in the sorbent phase. The diffusion coefficient of phenylalanine was higher than that of tryptophan. When adsorbed from two-component solutions, the speed of each component in the grain increases, because when two aromatic amino acids are introduced into the sorbent, the grid of hydrogen bonds is significantly destroyed, and the compounds move faster. We investigated the sorption/desorption of a tryptophan-phenylalanine mixture by an MN-150 sorbent under dynamic conditions. During the sorption stage, both amino acids are absorbed, and the resulting solution is weakened by tryptophan, which is better absorbed. During the desorption stage, first a solution of amino acids with predominant tryptophan flows out (until phenylalanine is washed out completely). Then a pure tryptophan solution is obtained. Since the ionic form of the sorbent remains unchanged, there is no need for the regeneration of the sorbent. The process is cyclic and is performed until the complete separation of the components.

**Keywords:** tryptophan, phenylalanine, super-crosslinked sorbent, sorption, equilibrium, kinetics, dynamics.

**For citation:** Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., Kashirtseva E.R., Zaitseva K.E. Some sorption patterns of phenylalanine and tryptophan from one- and two-component solutions by super-crosslinked sorbent MN-150. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 448-457. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12402>

### Введение

В ионообменных сорбционных системах при закреплении вещества в фазе сорбента основными действующими силами являются кулоновские взаимодействия, и даже при необменном поглощении, при котором ионная форма сорбента остается неизменной, основными являются полярные ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия между противоионами ионообменника и полярным поглощаемым веществом. Гидрофобные же силы являются дополнительными [1]. Однако, при одинаковом

строении полярных группировок, с помощью которых происходит закрепление вещества в сорбенте, например, у аминокислот, сложно разделить последние на ионообменниках. Поэтому актуально исследовать сорбционные системы, в которых гидрофобные взаимодействия преобладают над полярными и, в результате, разделение компонентов будет возможно за счет различия взаимодействий гидрофобных частей веществ с матрицей сорбента. К таким поглотителям относятся сверхсшитые сорбенты на основе стирол-



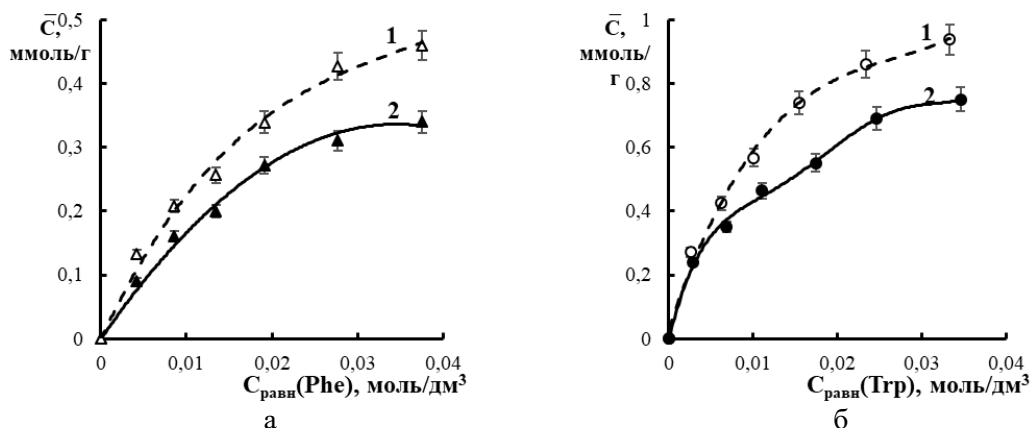


Рис. 1. Изотермы сорбции фенилаланина (а) и триптофана (б) из индивидуальных растворов (1) и смеси (2) сверхсшитым сорбентом MN-150

Fig. 1. Isotherms of sorption of phenylalanine (a) and tryptophan (b) from individual solutions (1) and their mixture (2) by a super-crosslinked sorbent MN-150

дивинилбензола [2-5]. Исследование подобных систем достаточно широко отражено в литературе, однако публикации в области сорбции и разделения аминокислот имеют ограниченный характер [6-11]. Поэтому цель работы – исследование сорбции гидрофобных аминокислот триптофана и фенилаланина сверхсшитым сорбентом MN-150 в статических и динамических условиях.

### Экспериментальная часть

В работе использован сверхсшитый сорбент MN-150, который представляет собой полистирол, сшитый дивинилбензолом (150%) с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью, содержащий небольшое количество анионообменных функциональных групп ( $OE=0.86$  ммоль/г) [5]. Сорбцию гидрофобных аминокислот фенилаланина и триптофана проводили из водных индивидуальных и смешанных (1:1) растворов в статических и динамических условиях. Так как аминокислоты находятся в растворе в виде биполярного иона, а сорбент используется в солевой форме ( $Cl^-$ ), то в данных системах реализуется необменное поглощение. Контроль за содержанием фенилаланина и триптофана в рас-

творе осуществляли спектрофотометрически при длинах волн 257 и 279 нм с учетом влияния на аналитический сигнал друг друга в смешанных растворах [12]. Содержание вещества в сорбенте рассчитывали по разнице концентраций в растворе до и после сорбции с учетом объема и массы контактирующих фаз.

### Обсуждение результатов

Исследовано равновесие сорбции ароматических аминокислот фенилаланина и триптофана из индивидуальных и смешанных растворов сверхсшитым сорбентом MN-150 в  $Cl^-$  форме. На рисунке 1 представлены изотермы сорбции аминокислот, из которых видно, что в области исследуемых концентраций не происходит изменения хода изотерм, а, следовательно, изменения механизма сорбции. Закрепление аминокислот в фазе сорбента происходит за счет сочетания полярных взаимодействий между функциональными группами веществ и противоионами у функциональных групп сорбента и гидрофобных взаимодействий боковых радикалов аминокислот и матрицы сорбента. Показано, что более гидрофобный триптофан поглощается лучше во

Таблица 1. Результаты описания различными моделями изотерм сорбции фенилаланина и триптофана из индивидуальных растворов и их смесей

Table 1. Various approaches to the description of isotherms of sorption of phenylalanine and tryptophan from individual solutions and their mixtures

Сорбция из индивидуальных растворов								
Phe	Модель	R <sup>2</sup>	C <sub>∞</sub> , ммоль/г	K	Tgp	R <sup>2</sup>	C <sub>∞</sub> , ммоль/г	K
	Ленгмюра	0.973	0.72	4.8·10		0.993	1.4	1.0·10 <sup>2</sup>
	Фрейндлиха	0.992	1.7	3.3		0.988	2.0	5.6
	Темкина	0.968	1.1	1.5·10 <sup>4</sup>		0.982	1.7	8.9·10 <sup>3</sup>
Сорбция из смесей								
Phe	Модель	R <sup>2</sup>	C <sub>∞</sub> , ммоль/г	K	Tgp	R <sup>2</sup>	C <sub>∞</sub> , ммоль/г	K
	Ленгмюра	0.988	0.53	4.9·10		0.975	1.1	8.6·10 <sup>2</sup>
	Фрейндлиха	0.977	1.6	2.7		0.995	1.9	3.5
	Темкина	0.987	1.1	2.1·10 <sup>4</sup>		0.967	1.4	1.2·10 <sup>4</sup>

где C<sub>∞</sub> – величина предельной сорбции, ммоль/г; K – константа равновесия; R<sup>2</sup> – коэффициент достоверности аппроксимации.

всем исследуемом диапазоне концентраций, чем менее гидрофобный фенилаланин. При увеличении числа компонентов в системе сорбция уменьшается для обоих веществ из-за конкуренции за сорбционные места в фазе MN-150.

Для получения равновесных характеристик сорбции аминокислот проведена обработка экспериментальных данных, полученных в статических условиях, с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина [13]. Изотермы построены в линейном виде ( $y=kx+b$ ), который позволяет получить константы равновесия и значения предельной сорбции аминокислот [13], представленные в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что изотермы хорошо описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, поскольку R<sup>2</sup> близки к единице и приблизительно равны между собой. Однако необходимо отметить, что модель Ленгмюра описывает поглощение, при котором сорбционные центры энергетически однородны [13]. В случае использования сверхсшитого сорбента MN-150, имеющего ионогенные группы, реализуется закрепление аминокислот как за счет полярного, так и неполярного взаимодействия, описанного выше, по-

этому в дальнейшем использовались равновесные параметры сорбции, рассчитанные по модели Фрейндлиха.

Необходимо отметить, что сорбция обеих аминокислот из индивидуальных и смешанных растворов в исследуемом диапазоне концентраций меньше максимально возможного количества сорбционных мест, найденных по модели Фрейндлиха (C<sub>∞</sub>). Кроме того, рассчитанная теоретическая предельная сорбция из смеси меньше, чем из индивидуальных растворов, что согласуется с экспериментальными данными и подтверждает конкуренцию аминокислот, отмеченную ранее.

Поскольку проведение разделения веществ удобнее проводить в колонке при перемещении фаз раствора и сорбента относительно друг друга, то изучена сорбция индивидуальных аминокислот фенилаланина и триптофана и их смеси в соотношении 1:1 на сверхсшитом сорбенте MN-150 в динамических условиях.

Внешний вид выходных кривых позволяет предварительно определить условия, наиболее подходящие для разделения аминокислот, и лимитирующую стадию сорбции (рис. 2 а). Для триптофана при сорбции в любых условиях наиболее размыт конечный участок кривой, что

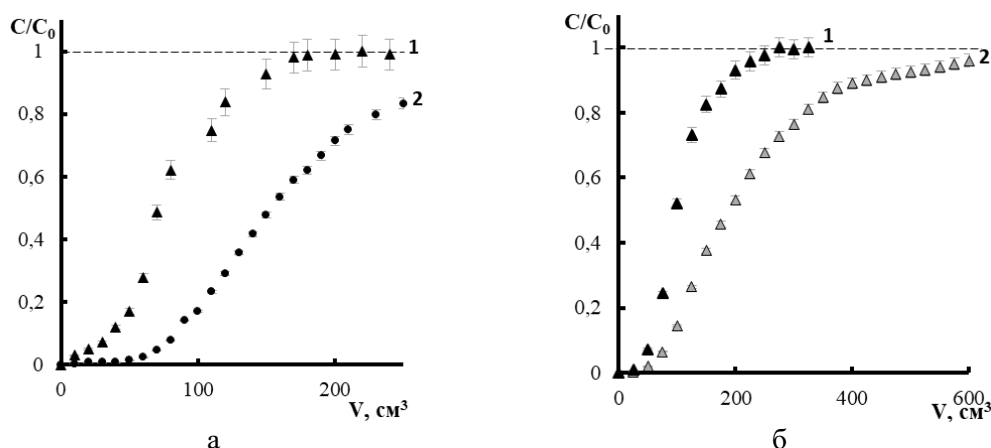


Рис. 2. Выходные кривые сорбции: а – фенилаланина (1) и триптофана (2) при совместном присутствии (1:1) и высоте слоя сорбента 6 см; б – фенилаланина из индивидуальных растворов при концентрациях 0.03 М (1) и 0.003 М (2).

Fig. 2. Output sorption curves: а – phenylalanine (1) and tryptophan (2) at a ratio of 1:1 and the height of the sorbent layer of 6 cm; б – phenylalanine from individual solutions with concentrations of 0.03 M (1) and 0.003 M (2).

свидетельствует, вероятно, о превалирующем вкладе внутридиффузионного лимитирования кинетики сорбции, что затрудняет достижение  $C/C_0=1$ , и связано со сложностью продвижения к сорбционным местам в глубине фазы сорбента. В случае фенилаланина выходные кривые менее размыты на обоих участках, и, вероятно, преобладает смешанно-диффузионный механизм кинетики.

Установлено влияние высоты слоя сорбента (при сохранении его общего количества) на вид выходных кривых. При сравнении результатов с использованием слоя высотой 3, 6 и 12 см, получено, что внешний вид выходных кривых для всех случаев остается практически неизменным, однако на более высоком слое (6 см) сорбция аминокислот на начальной стадии лучше, чем на низком (3 см), а дальнейшее увеличение высоты до 12 см не приводит к существенным изменениям выходных кривых, поэтому в дальнейшем использовали слой сорбента высотой 6 см.

Для выявления влияния концентрации на вид фронта сорбции получены выходные кривые фенилаланина из индивидуальных растворов при  $C_0=0.003$  и 0.03 М

(рис. 2 б). При использовании разбавленных растворов выходная кривая размыта, особенно конечный участок, а при увеличении содержания аминокислоты в 10 раз фронт сорбции имеет резкий вид, что свидетельствует о целесообразности проведения процесса поглощения из растворов с высокой концентрацией. Потому далее сорбция фенилаланина и триптофана в динамических условиях проводилась при  $C_0=0.03$  М.

На рис. 3 сравниваются выходные кривые сорбции ароматических аминокислот из индивидуальных и двухкомпонентных растворов ( $h=6$  см,  $C=0.03$  М). Из рисунков видно, что, как и в статических условиях, триптофан поглощается лучше фенилаланина. При добавлении в систему второго компонента сорбция аминокислот в смеси снижается и выходные кривые раньше выходят на плато.

Для получения кинетических характеристик сорбции фенилаланина и триптофана из одно- и двухкомпонентных растворов сверхсшитым сорбентом MN-150 использован метод, основанный на применении асимптотического уравнения выходной кривой в случае стационарного фронта [14, 15], позволяющий кривые S-

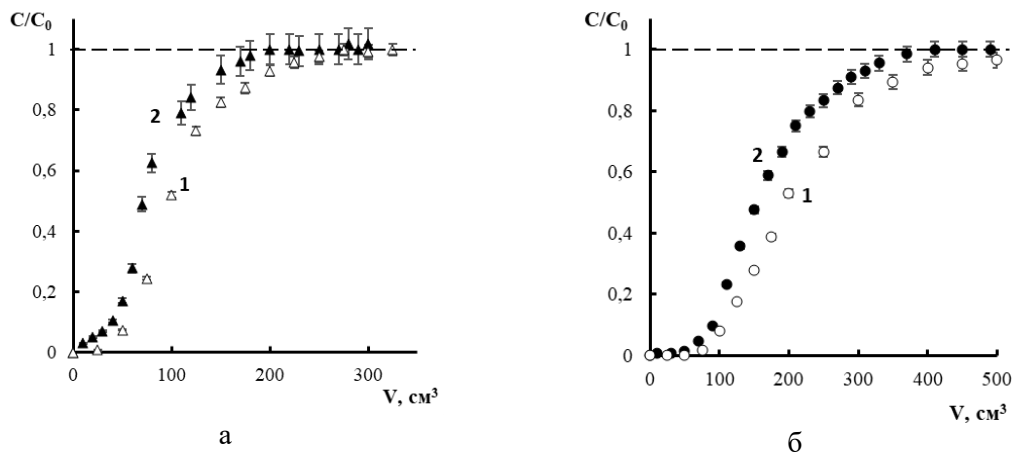


Рис. 3. Выходные кривые сорбции фенилаланина (а) и триптофана (б) из индивидуального раствора (1) и в смеси (2)

Fig. 3. Output sorption curves of phenylalanine (a) and tryptophan (b) from an individual solution (1) and a mixture (2)

образного вида привести к линейному путем использования уравнения (1):

$$V_{\text{эксп}} = \frac{KE}{(1+\Theta)C_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\Theta, \eta, F), \quad (1)$$

где  $V_{\text{эксп}}$  – объем раствора, очищенного до заданного проскока,  $\text{cm}^3$ ;  $K$  – коэффициент равновесия;  $E$  – полная обменная емкость колонки, ммоль;  $u$  – скорость потока,  $\text{cm}^3/\text{c}$ ;  $\bar{D}$  – коэффициент диффузии вещества в зерне ионита,  $\text{cm}^2/\text{c}$ ;  $r_0$  – радиус зерна сорбента, см;  $\varphi$  – функция, определяемая системой уравнений:

$$\varphi(\Theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\Theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\Theta} \ln \frac{f^{1+\Theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\Theta}{\Theta} \ln(1+\Theta) \quad (2)$$

$\Theta = (K-1)n_0$  – критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы сорбции;  $\eta = 4K/Vi[1+(K-1)n_0]$  – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса;  $F = C/C_0$  – концентрационное отношение ( $C$  и  $C_0$  – текущая и исходная концентрации сорбтива, моль/ $\text{dm}^3$ ):

$$F = f - \frac{\Theta}{1+\eta} \frac{f(1-f)}{1+\Theta(1-f)} \quad (3)$$

$0 < f < 1$ ,  $f$  – степень отработанности поверхности зерен ионообменника для сечения колонки  $x$ , где  $x$  – расстояние от входа в слой колонки;  $n_0$  – доля поглощаемого вещества в многокомпонентной системе;  $V_i$  – критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику сорбции.

Явная зависимость параметра  $f$  имеет вид:

$$f = \frac{2(1+\Theta)(1+\eta)F}{1+\eta(1+\Theta)+\Theta(1+\eta)+\{[1+\eta(1+\Theta)+\Theta(1+\eta)F]^2-4\Theta\eta(1+\Theta)(1+\eta)F\}^{1/2}} \quad (4)$$

Если изучаемая система однокомпонентная, то мольная доля иона в растворе  $n_0 = 1$ . Тогда  $\Theta = K - 1$ ,  $\eta = 4/V_i$ , и уравнение (1) принимает вид:

$$V_{\text{эксп}} = \frac{E}{C_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\Theta, \eta, F) \quad (5)$$

На основе проведенных расчетов получены линеаризованные выходные кривые в виде зависимости объема пропущенного раствора от функции  $(-\varphi)$ , представленные на рис. 4.

В таблице 2 приведены результаты расчетов кинетических характеристик сорбции ароматических аминокислот: емкость колонки по сорбируемому веществу, объем очищаемого раствора, диффузионный критерий Био и коэффициенты диффузии аминокислот в фазе сверхсшитого сорбента MN-150.

Большие значения Био свидетельствуют о внутридиффузионном лимитировании кинетики сорбции для обеих аминокислот; коэффициенты диффузии в сорбенте имеют малые величины, характерные для органических веществ [16, 17], и при прочих равных условиях выше для фенилаланина из-за того, что триптофан является более крупной и объемной молекулой. Интересно отметить, что при

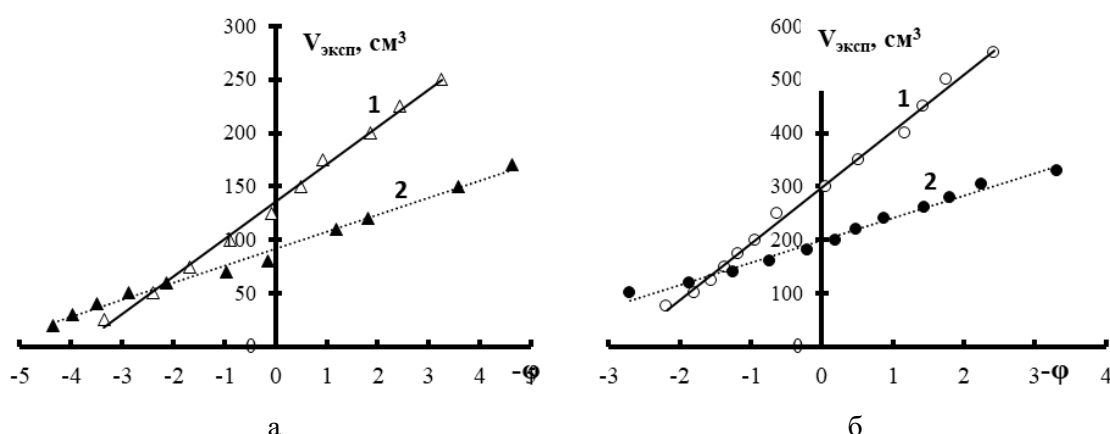


Рис. 4. Зависимость объема пропущенного раствора от функции  $(-\phi)$  для сорбции: а – фенилаланина из индивидуального раствора (1) и в присутствии триптофана (2), б – триптофана из индивидуального раствора (1) и в присутствии фенилаланина (2)  
 Fig. 4. Dependence of the volume of the solution on the function  $(-\phi)$  for the sorption of: а – phenylalanine from an individual solution (1) and in the presence of tryptophan (2), б – tryptophan from an individual solution (1) and in the presence of phenylalanine (2)

Таблица 2. Кинетические характеристики сорбции фенилаланина и триптофана сверхсшитым сорбентом MN-150

Table 2. Kinetic characteristics of the sorption of phenylalanine and tryptophan by a super-cross-linked sorbent MN-150

Аминокислота	$n_0$ (мольная доля компонента)	$V$ , см <sup>3</sup> Объем очищаемого раствора	$E$ , ммоль/г	$Bi \cdot 10^3$	$\bar{D} \cdot 10^{-8}$ , см <sup>2</sup> /с
Phe	1	150	0.61	1.8	7.1
	0.5	90	0.42	1.2	16
Trp	1	300	1.35	2.2	2.4
	0.5	200	0.90	2.0	6.0

сорбции из двухкомпонентных растворов, при уменьшении количества поглощенных веществ скорость движения каждого компонента в зерне увеличивается, что, вероятно, связано с тем, что значительно разрушается сетка водородных связей в фазе сорбента при внедрении двух ароматических аминокислот.

С целью исследования возможности разделения аминокислот проведен цикл сорбции-десорбции смеси фенилаланин/триптофан сверхсшитым сорбентом MN-150 в динамических условиях. Разделение проводилось при использовании колонки с высотой слоя сорбента 6 см, концентрации аминокислот 0.03 М, соотношении компонентов в растворе 1:1, скорости пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин

и десорбции поглощенных веществ водой. На рис. 5 представлены выходные кривые сорбции-десорбции смеси фенилаланина и триптофана в описанных условиях.

На стадии сорбции происходит поглощение обеих аминокислот, при этом происходит обеднение вытекающего раствора лучше сорбирующимся триптофаном. На стадии десорбции водой на начальных стадиях (до полного вымывания фенилаланина) собирают раствор смеси аминокислот с преобладанием триптофана, а затем получают чистый раствор этой аминокислоты. Поскольку ионная форма сорбента остается неизменной, то регенерация сорбента не требуется, и для полного разделения компонентов процесс проводят циклически.

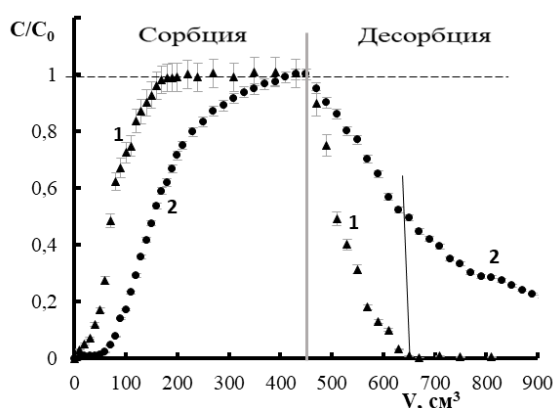


Рис. 5. Выходные кривые сорбции-десорбции смеси фенилаланина и триптофана на сверхсшитом сорбенте MN-150: 1 – фенилаланин, 2 – триптофан  
Fig. 5. breakthrough curves of sorption-desorption of a mixture of phenylalanine and tryptophan on a super-crosslinked sorbent MN-150: 1 – phenylalanine, 2 – tryptophan

### Заключение

Изучена сорбция ароматических аминокислот фенилаланина и триптофана сверхсшитым сорбентом MN-150 статических и динамических условиях. Установлено, что сорбция триптофана выше, чем сорбция фенилаланина, а поглощение из смеси меньше, чем из индивидуальных растворов из-за конкуренции за сорбционные места.

Получены равновесные и кинетические характеристики сорбции аминокислот сверхсшитым сорбентом MN-150. Установлено, что кинетика сорбции имеет внутридиффузионный характер. Установлено, что коэффициенты диффузии аминокислот в фазе сорбента при сорбции из двухкомпонентных растворов выше, по сравнению с однокомпонентными системами из-за, вероятно, значительного разрушения сетки водородных

### Список литературы/References

1. Хохлова О. N., Каширцева Е. R., Хохлов В. Ю., Трунаева Е. S. Квантово-химическое моделирование необменной сорбции аминокислот анионообменником AV-17. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 2021; 95(4): 581-587. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0044453721040130>
2. Davankov V.A. Rogozhin S.V., Cзыурупа М.Р. Novy`j podxod k sozdaniyu

связей при внедрении в сорбент двух ароматических аминокислот.

Установлено, что разделение смеси фенилаланин-триптофан на сверхсшитом сорбенте MN-150 целесообразно вести из концентрированных растворов, что обеспечивает более резкие фронты сорбции, и на высоких слоях сорбента  $h > 6$  см. На стадии сорбции происходит обеднение вытекающего раствора лучше сорбирующимся триптофаном, а на стадии десорбции водой получают чистый раствор этой аминокислоты.

### 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.

ravnomerno sshity`x makrosetchaty`x polistirol`ny`x struktur. *Vy`sokomolekulyarny`e soedineniya*. 1973; 15(6): 463-465. (In Russ.)

3. Dmitrienko S.G. Primenenie sversshity`x polistirolov dlya koncentrovaniya i razdeleniya organicheskix soedinenij i ionov e`lementov. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2018; 73(11): 830-842. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0044450221060049>



4. Czyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Pastuxov A.V., Davankov V.A. Sverxsshitomu polistirolu polveka: ot netrivial'noj idei do promy`shlennoj realizacii. *Laboratoriya i proizvodstvo*. 2020; 11(1): 86-96. (In Russ.) <https://doi.org/10.32757/2619-0923.2020.1.11.86.96>
5. Purolite : [Электронный ресурс]. URL : <http://www.purolite.com>. (Дата обращения: 29.04.2023).
6. Sholoxova A.Yu., Patrushev Yu.V., Eliseeva T.V. Sorbciya vanilina sverxsshity`m polistirol`ny`m sorbentom MN-202. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18(2): 197-202. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2018.18/500>
7. Andreeva E.Yu., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Sorbciya kofina i teorfillina na sverxsshitom polistirole. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Ximiya*. 2010; 51(1): 48-52. (In Russ.)
8. Shkutina I.V., Mironenko N.V., Sarkisyan Z.M., Selemenev V.F. Usloviya adsorbcionnoj immobilizacii papaina na sverxsshity`x ionoobmennikax. *Sorbcionny`e i xromatograficheskie processy`*. 2019; 19(4): 399-406. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2019.19/778>
9. Valderrama C. Evaluation of polyaromatic hydrocarbon removal from aqueous solutions using activated carbon and hyper-crosslinked polymer (Macronet MN200). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009; (84): 236-245. <https://doi.org/10.1002/jctb.2030>
10. Platonov I.A., Novikova E.A., Onuchak L.A., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A. Izuchenie sorbcii nitrobenzola sverxsshity`mi polistirol`ny`mi sorbentami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy`*. 2010; 10(1): 25-34. (In Russ.)
11. Lyubimov S.E. The use of hyper-crosslinked polymer sorbents and composites based on them in the sorption of toxic and bad-smelling substances. *Russian Chemical Bulletin*. 2019; 68(8): 1599-1602. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2598-9>
12. Kaznacheev A.V., Xoxlova O.N., Selemenev V.F., Xoxlov V.Yu., Mokshina N.Ya. Spektrofotometricheskoe opredelenie aromaticeskix i geterociklicheskix aminokislot v ix smesyax. *Zhurnal analiticheskoy ximii*. 2000; 55: 375-377. (In Russ.)
13. Frolov Yu.G. Kurs kolloidnoj ximii. Poverxnostny`e yavleniya i dispersny`e sistemy`. Uchebnik dlya vuzov. Moskva, Ximiya Publ, 1988. 464 p. (In Russ.)
14. Slavinskaya G.V., Selemenev V.F., Xoxlova O.N., Kondrina O.Yu. Raschet vy`hodnoj krivoj dinamicheskoy sorbcii triptofana vy`sokoosnovny`m anionitom. *Zhurnal fizicheskoy ximii*. 2004; 78(8): 1475-1478. (In Russ.)
15. Korotkix O.I., Xoxlova O.N., Xoxlov V.Yu., Selemenev V.F. Prognozirovanie vida vy`hodny`x krivy`x sorbcii aminokislot nizkoosnovny`m anionoobmennikom AN-251. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2009; 9(5): 603-609. (In Russ.)
16. Kornienko T.S., Bondareva L.P., Zagorul`ko E.A., Gapeev A.A., Gajvoronskaya N.N. Opredelenie koefficientov diffuzii ionov metallov i aminokislot v faze makroporistogo kompleksobrazuyushhego ionoobmennika. *Izvestiya vy`sshix uchebny`x zavedenij. Ximiya i ximicheskaya texnologiya*. 2014; 57(10): 62-65. (In Russ.)
17. Xoxlova O.N. Nekotory`e osobennosti neobmennoj sorbcii aromaticeskix aminokislot nizkoosnovny`mi anionoobmennikami v dinamicheskix usloviyax I. Vliyanie uslovij provedeniya sorbcii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy`*. 2012; 12(2): 223-230. (In Russ.)
18. Wang Q., Chen G.Q., Kentish S.E. Sorption and diffusion of organic acid ions in anion exchange membranes: Acetate and lactate ions as a case study // *Journal of Membrane Science*. 2020; 614(15): 118534. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118534>



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

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

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

**Е.Р. Каширцева** – аспирант химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

**К.Э. Зайцева** – химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

**O.N. Khokhlova** – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: [okxox@yandex.ru](mailto:okxox@yandex.ru)

**V.Yu. Khokhlov** – professor, department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: [vladkh70@mail.ru](mailto:vladkh70@mail.ru)

**E.R. Kashirtseva** – graduate student department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: [kashirtseva\\_e@mail.ru](mailto:kashirtseva_e@mail.ru)

**K.E. Zaitseva** – department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: [ksse-nia.zay@gmail.com](mailto:ksse-nia.zay@gmail.com)

*Статья поступила в редакцию 20.05.2024; одобрена после рецензирования 22.06.2024; принята к публикации 05.07.2024.*

*The article was submitted 20.05.2024; approved after reviewing 22.06.2024; accepted for publication 05.07.2024.*





## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 615.453.4.014.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12403

### **Моделирование процесса десорбции дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-1500 (ПЭГ) методом молекулярной динамики**

**Юлия Александровна Полковникова<sup>✉</sup>, Алексей Иванович Сливкин,  
Владимир Фёдорович Селеменев, Мохамед Белал,  
Анастасия Андреевна Головина**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, juli-polk@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Дезлоратадин, лекарственный препарат с доказанной антигистаминной активностью, в настоящее время на фармацевтическом рынке представлен в лекарственных формах: таблетки, раствор и сироп. Существенным фактором, ограничивающим разработку новых лекарственных средств дезлоратадина, является его низкая растворимость в воде. Весьма актуальным направлением фармацевтической технологии в связи с этим являются исследования по созданию лекарственных форм дезлоратадина, направленные на повышение его растворимости в воде, в том числе и на основе твердых дисперсий. В настоящее время перспективным направлением в фармацевтической технологии при разработке состава лекарственного средства является применение компьютерного моделирования. Цель настоящего исследования является сравнительный анализ десорбции дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-1500 в среду растворения по результатам моделирования молекулярной динамики. Для моделирования десорбции дезлоратадина из сплавов с полимером использован метод молекулярной динамики с использованием программы Gromacs 2023, силовое поле Amber 99. Параметризация силового поля для молекул компонентов моделируемых систем, а также сборка полимерных цепей ПЭГ проведены с использованием программы ParmEd. В качестве основы для изучения десорбции дезлоратадина были построены модели сплавов дезлоратадина с полиэтиленгликолем-1500. Моделирование молекулярной динамики проводилось с использованием термостатирования и баростатирования с шагом 2 фс в течение 25 нс. По результатам моделирования рассчитаны энергии взаимодействия дезлоратадина с носителем и с растворителем в пересчете на 1 молекулу дезлоратадина, а также доля молекул дезлоратадина потерявших связь с носителем. Проведенные исследования по десорбции дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-1500 методом молекулярной динамики показали, что наибольшая десорбция дезлоратадина достигнута с полиэтиленгликолем-1500 при соотношении 1:2.

**Ключевые слова:** десорбция, дезлоратадин, полиэтиленгликоль -1500, молекулярная динамика

**Благодарности:** исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-25-20015, <https://rscf.ru/project/24-25-20015/>

**Для цитирования:** Полковникова Ю.А., Сливкин А.И., Селеменев В.Ф., Белал М., Головина А.А. Моделирование процесса десорбции дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-1500 (ПЭГ) методом молекулярной динамики // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 458-469. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12403>

Original article

### **Simulation of the desorption process of desloratadine from alloys with polyethylene glycol-1500 (PEG) using the molecular dynamics method**

**Yuliya A. Polkovnikova<sup>✉</sup>, Alexey I. Slivkin, Vladimir F. Selemenev, Mohamed Belal, Anastasiya A. Golovina**

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, juli-polk@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** Desloratadine, a medicinal product with proved antihistamine activity, is currently present in three dosage forms on the pharmaceutical market: pills, solutions, and syrups. A significant factor hindering the development of new medicinal products based on desloratadine is its low solubility in water. It is therefore important to analyse the opportunities for creating new dosage forms of desloratadine which can be more soluble in water. Such dosage forms can be based on solid dispersions. Computer modelling is currently a promising technique used in pharmaceutical technologies to develop drug compositions. The purpose of our study was to perform a comparative analysis of the desorption process of desloratadine from alloys with polyethylene glycol-1500 into the dissolution medium based on the results of simulation of molecular dynamics. The desorption of desloratadine from alloys containing PEG was simulated by means of the molecular dynamics method using Gromacs 2023 programme, Amber 99 force field. The parametrisation of the force field for the molecules of the components in the simulated systems and the assembly of PEG polymer chains were performed using the ParmEd programme. Models of desloratadine alloys containing polyethylene glycol-1500 were built to study the desorption of desloratadine. The molecular dynamics was simulated by means of thermostatting and barostatting with a step of 2 fs for 25 ns. As a result of the simulation, we calculated the energy of interaction between desloratadine, the polymer, and the solvent per one molecule of desloratadine, and the number of desloratadine molecules that lost their bonds with PEG. The study of the desorption of desloratadine from alloys with polyethylene glycol-1500 carried out by means of the molecular dynamics method demonstrated that the maximum desorption of desloratadine with polyethylene glycol-1500 is achieved at the ratio of 1:2.

**Keywords:** desorption, desloratadine, polyethylene glycol -1500, molecular dynamics

**Acknowledgements:** the study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-25-20015, <https://rscf.ru/project/24-25-20015/>

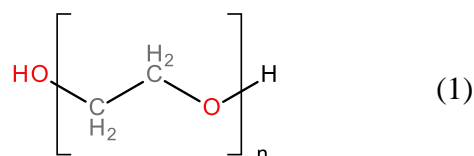
**For citation:** Polkovnikova Yu.A., Slivkin A.I., Selemenev V.F., Belal M., Golovina A.A. Simulation of the desorption process of desloratadine from alloys with polyethylene glycol-1500 (PEG) using the molecular dynamics method. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 458-469. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12403>

## Введение

Дезлоратадин, который обладает плохой растворимостью в воде [1,2], имеет доказанную безопасную и эффективную неседативную антигистаминную активность, находит применение при аллергическом рините, аллергической астме и крапивнице [3]. Существенным фактором, ограничивающим применение дезлоратадина, является его низкая растворимость в воде, которая в значительной мере снижает терапевтический эффект фармацевтических субстанций из лекарственных форм. В нескольких исследованиях были предприняты попытки улучшить растворимость дезлоратадина путем комплексного включения дезлоратадина с  $\beta$ -циклодекстрином в растворе [4, 5].

В настоящее время для повышения растворимости и скорости растворения плохо растворимых в воде фармацевтических субстанций возможно использование различных подходов, таких как образование солей, солюбилизация соразрешителями, уменьшение размера частиц или приготовление твердых дисперсий

[6]. Таким образом, разработка пероральной капсулированной лекарственной формы с дезлоратадином с повышенной биодоступностью расширит номенклатуру антигистаминных лекарственных препаратов, что, несомненно, является актуальной задачей развития современного фармацевтического рынка. Получение твердых дисперсий является перспективным методом для повышения растворимости, поскольку он преодолевает ограничения указанных выше приемов, связанных с применением органических растворителей [7,8]. К классу полимерных носителей, широко используемых в технологии твердых дисперсий, относятся полиэтиленгликоли (ПЭГ) различной молекулярной массы [9-11]:



Консистенция ПЭГ зависит от степени полимеризации. ПЭГ-1500 представляет собой воскообразное вещество с температурой плавления 35-41°C. Характерной

особенностью ПЭГ с низкомолекулярными массами является хорошая растворимость в воде и этаноле. ПЭГ-1500 малочувствителен к изменению pH. ПЭГ-1500 не смешивается с углеводами и жирами, образуя с ними эмульсии. Ранее [12-14] исследования, проведенные по использованию дисперсий с ПЭГ-1500 для выделения различных фармацевтических препаратов, показали перспективность применения метода молекулярной динамики. В данном методе [15,16] силы, действующие на отдельные атомы, определяются через энергию силовых полей. Задаются начальные положения и скорости атомов и молекул, а затем с использованием классических уравнений движения Ньютона на незначительном временном интервале (порядка фемтосекунд  $10^{-15}$  с), рассчитываются новые положения частиц. Выполняя расчеты для большого числа временных шагов, получают траектории движения всех атомов (молекул) и создать демонстрирующую эти движения компьютерную анимацию.

Метод молекулярной динамики межфазных границ требует значительного времени работы компьютера, но эффективен для анализа сети водородных связей, а также описания индукционных, дисперсионных взаимодействий в гетерогенных системах «жидкость-твердое тело» [17]. Поэтому целью настоящего исследования явился сравнительный анализ десорбции дезлоратадина из сплавов (твердых дисперсий) с ПЭГ-1500 в воду по результатам моделирования молекулярной динамики.

### Экспериментальная часть

Для моделирования десорбции дезлоратадина из сплавов с полимером (1) был использован метод молекулярной динамики (программа Gromacs 2023 с силовым полем Amber 99 [18]. Пространственные структуры мономеров, молекулы дезлоратадина были построены в программе HyperChem [19]. Параметри-

зация силового поля для молекул компонентов моделируемых систем и сборка полимерных цепей производились в программе ParmEd [20]. В соответствии с планируемой технологией получения лекарственной формы (композит дезлоратадина с ПЭГ) моделирование проводилось в два этапа:

1. Моделирование процесса поглощения дезлоратадина полимером;
2. Моделирование десорбции дезлоратадина из композита в водную среду.

Сборка моделируемых систем проводилась с использованием программы Gromacs 2023 [21]. В состав моделируемых системы включены молекулы ПЭГ(1) длиной 34 мономера с молярной массой 1,516 кДа, молекулы и ионы дезлоратадина. Из значений рК (рис.1) следует, что дезлоратадин является прототипом и существует не только в молекулярной форме, но и в виде двух или однозарядных катионов. Расчет этих ионных форм дезлоратадина проведен по программе MarvinSketch [22].

В связи с тем, что исходным для насыщения сорбента использовался раствор дезлоратадина с pH=2 (когда последний находится в виде двухзарядного катиона), то в состав моделируемых систем включены и ионы  $Cl^-$ .

В качестве основы для изучения высвобождения дезлоратадина построены модели исходных сплавов «дезлоратадин-ПЭГ» методом молекулярной динамики. В этом случае использованы периодические граничные условия по всем осям координат [23]. Предварительно проводилась оптимизация геометрии систем градиентным методом. Далее для композитов проводилось моделирование молекулярной динамики с использованием термостатирования (термостат Берендсена) и баростатирования (баростат Берендсена, 1 атм.) [24] с шагом 2 фс в течение 25 нс. При этом температура линейно снижалась от 700 К до 298 К.

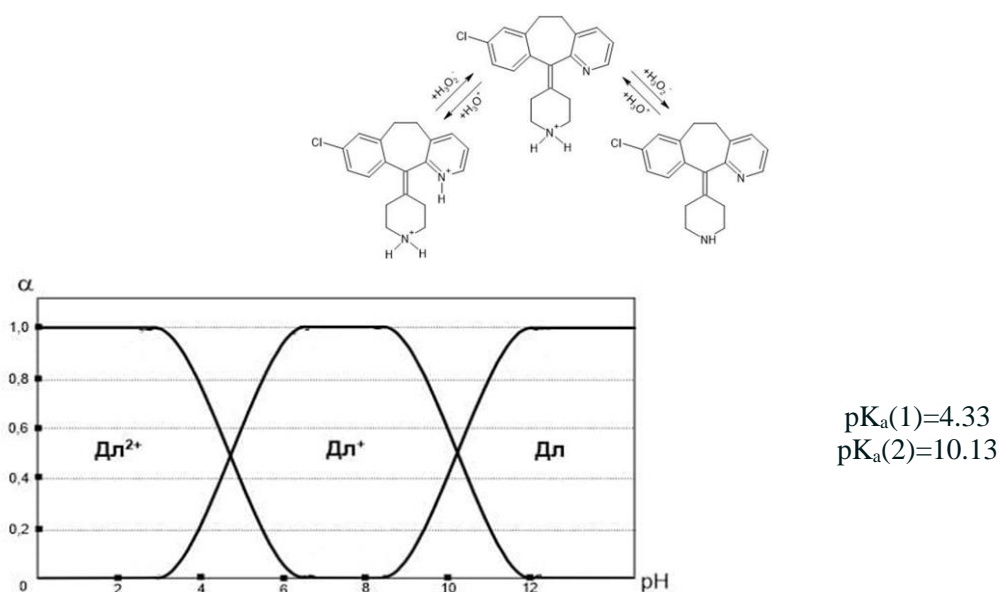


Рис. 1. Химическая структура дезлоратадина и его ионные формы в зависимости от pH раствора

Fig. 1. Chemical structure of desloratadine and its ionic forms depending on the pH value of the solution

Для моделирования десорбции дезлоратадина из композита (лекарственной формы) были собраны модели систем, состоящих из двух фаз:

1. Сплав двухзарядного катиона дезлоратадина с ПЭГ-1500 соответствующего состава;

2. Вода – бидистиллят (pH=7).

Далее производилось термодинамическое уравнивание (4 нс) и моделирование молекулярной динамики с использованием термостатирования (термостат Нозе-Гувера [25,26], 310 К) и баростатирования (баростат Парринелло-Рамана [27], 1 атм.) с шагом моделирования 2 фс в течение 25 нс.

По результатам моделирования методом молекулярной динамики рассчитывались энергии взаимодействия ионов дезлоратадина с ПЭГ и с дистиллятом воды (в пересчете на 1 молекулу дезлоратадина). Также рассчитывалась доля ионов дезлоратадина, потерявших связь с ПЭГ-1500. В качестве критерия потери связи с полимером использовалось межатомное расстояние с порогом 0,5 нм для всех атомов дезлоратадина и ПЭГ-1500, а также минимальное межатомное расстояние между атомами ионов дезлоратадина

и молекул воды (пороговое значение 0,3 нм). Ионы дезлоратадина считались десорбированными из полимера в воду (при условии отсутствия связывания ионов дезлоратадина с полимером и наличия связывания с водой). Далее рассчитывались средние значения полученных параметров и их стандартные отклонения.

### Обсуждение результатов

Приступая к обсуждению полученных в результате моделирования результатов, необходимо представить те возможные физико-химические взаимодействия, которые будут происходить при поглощении и при десорбции дезлоратадина сорбентом. При этом следует отметить, что имеет место гетерогенная система, в которой сорбент в полимерной (полиэтиленовой) матрице содержит полярные –ОН-группы, не обладающие ионообменными свойствами. Сорбат (дезлоратадин) при поглощении ПЭГ-1500 вступает в реакцию в виде двухзарядного катиона (см. схему 1 и рис. 1). Следовательно, поглощение дезлоратадина ПЭГ обусловлено

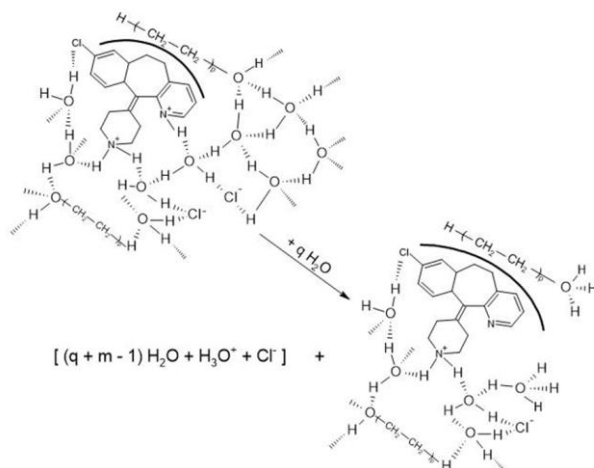
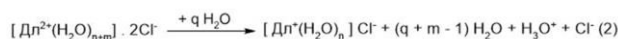


Рис. 2. Один из возможных вариантов десорбции дезлоратадина из фазы ПЭГ-1500 водой  
 Fig. 2. One of the possible options for desorption of desloratadine from the PEG-1500 phase with water

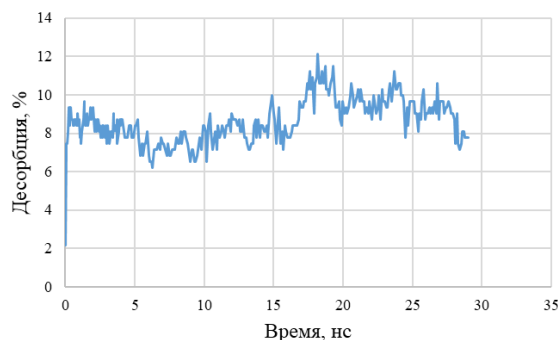


Рис.3. Оценка доли ионов дезлоратадина, не связанных с ПЭГ-1500, в воде при соотношении дезлоратадина и ПЭГ-1500 1:1 по массе  
 Fig. 3. Estimation of the share of desloratadine ions unbound with PEG-1500 in water for the mass ratio of desloratadine and PEG-1500 equal to 1:1

образованием дисперсионных, индукционных и водородных связей (с участием молекулы воды, как активного реагента).

Один из возможных вариантов образования ассоциатов «Дезлоратадин<sup>2+</sup> (Дл<sup>2+</sup>) -ПЭГ» приведен на верхней части рис. 2. Ассоциат (клатрат) имеет три адсорбированных центра, два из которых обусловлены ион-молекулярными взаимодействиями гидратированных катионных групп дезлоратадина с полярными –ОН– группами ПЭГ. Третий адсорбированный центр представлен дисперсионными связями между гидрофобными поверхностями дезлоратадина и полиэлектролитными цепями ПЭГ-1500 [17, 22, 28]. Об-

разование подобных кластеров описывается и рассматривается с точки зрения супрамолекулярной химии [17, 28].

Процесс десорбции двухзарядного катиона дезлоратадина (Дл<sup>2+</sup>) из фазы ПЭГ-1500 водой представлен схемой (2) и нижней частью рис. 2. Десорбцию эту можно представить как поэтапный процесс. Во-первых, десорбция Дл<sup>2+</sup> из избытка воды сопровождается превращением последнего в однозарядный катион Дл<sup>2+</sup>, так как при pH=7 происходит депротонизация дезлоратадина=N<sup>+</sup>H-группы пиридинового кольца (рис. 1). Во-вторых, происходит перестройка гидратных ассоциатов в фазе сорбента, связанная с частичной дегидратацией системы. При этом

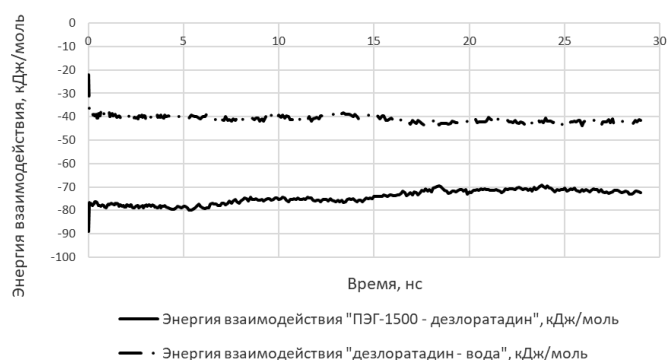


Рис.4. Энергия взаимодействия дезлоратадина с ПЭГ–1500 и с водой при соотношении дезлоратадина и ПЭГ–1500 1:1 по массе  
 Fig. 4. Energy of interaction between desloratadine and PEG-1500 as well as with water for the mass ratio of desloratadine and PEG-1500 equal to 1:1

Время, нс	Структура	Время, нс	Структура
0		14	
9		29	

Рис5. Моделирование молекулярной динамики десорбции дезлоратадина из сплава с ПЭГ-1500 1:1 по массе в воду  
 Fig.5. Molecular dynamics simulation of the desorption of desloratadine from the alloy with PEG-1500 1:1 by weight into water

вместе с  $H_2O$  фазу ПЭГ покидают ион  $Cl^-$  и ион гидроксония  $H_3O^+$ , в сорбенте остаются только два сорбционных центра. Данный эффект и должен привести к десорбции дезлоратадина из ПЭГ (рис. 3). Для осуществления этого процесса необходимо затратить определенную энергию, которая (по определению) должна превышать разницу между энергией взаимодействия ( $E_1$ ) «Дл<sup>2+</sup>-ПЭГ» и энергией взаимодействия ( $E_2$ ) «Дл<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O» (рис.4). Эта разница при соотношении [Дл<sup>2+</sup>-ПЭГ]=1:1 составляет величину  $\Delta E=38$  кДж/моль, что дает возможность осуществить частичное выделение дезлоратадина из полимера (рис.5). Вызвано

это тем, что устойчивость рассматриваемой системы определяется в основном энтропийной составляющей [17,28]. Можно полагать, что энергии 38 кДж/моль недостаточно для эффективной десорбции однозарядных ионов дезлоратадина из ПЭГ.

Заслуживает внимания, что величины энергии взаимодействия дезлоратадина как с полимером, так и с водой отрицательны. Данный факт свидетельствует в пользу самоорганизованного процесса при вытеснении Дл<sup>2+</sup> из гетерогенной фазы избытком воды [17,28]. В процессе десорбции дезлоратадина из ПЭГ-1500 (при соотношении 1:2) происходит более

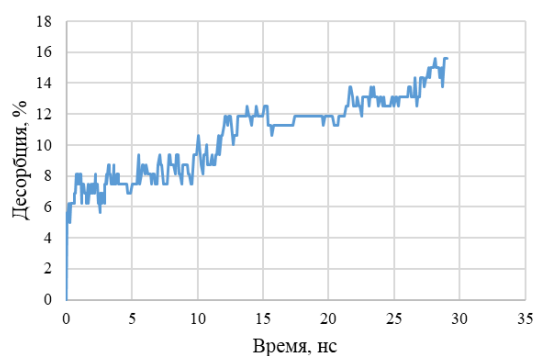


Рис. 6. Оценка доли ионов дезлоратадина, не связанных с ПЭГ–1500, в воде при соотношении дезлоратадина и ПЭГ–1500 1:2 по массе  
 Fig. 6. Estimation of the share of desloratadine ions unbound with PEG-1500 in water for the mass ratio of desloratadine and PEG-1500 equal to 1:2

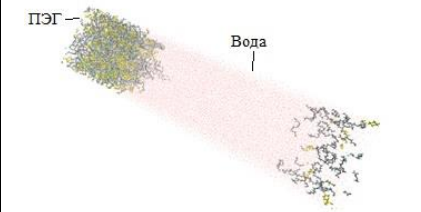
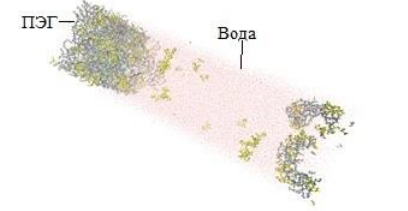
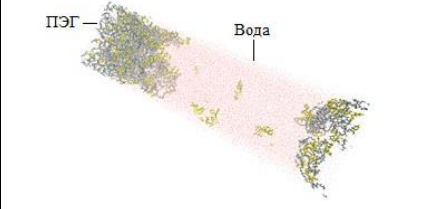
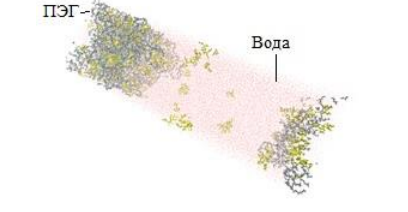
Время, нс	Структура	Время, нс	Структура
0		14	
9		29	

Рис.7. Моделирование молекулярной динамики десорбции дезлоратадина из сплава с ПЭГ-1500 1:2 помассевводу

Fig.7. Molecular dynamics simulation of the desorption of desloratadine from the alloy with PEG-1500 1:2 by weight into water

полная его миграция в водную фазу (рис.6, 7). Это демонстрирует восходящий характер кривой десорбции катионов Дл, а количество их, перешедших в воду в течение 29 нс, достигает 16% (рис. 6). Разница в энергиях взаимодействия «Дл<sup>2+</sup> -ПЭГ» и «Дл<sup>2+</sup> -H<sub>2</sub>O» (рис. 8) ΔE=80 кДж/моль.

Результаты моделирования десорбции дезлоратадина при соотношении его к ПЭГ 1:5 представлены на рис. 9. Характер десорбции катионов Дл<sup>+</sup> идентичен градиентному элюированию компонента, когда по высоте слоя сорбента образуются отдельные хроматографические

зоны целевого вещества [28]. Степень десорбции Дл<sup>2+</sup> в течение 29 нс составляет всего 3% (рис. 9), хотя ΔE в энергиях взаимодействия «Дл<sup>2+</sup> -ПЭГ» и «Дл<sup>2+</sup> -H<sub>2</sub>O» достигает 130 кДж/моль (рис. 10), и наблюдаются четкие переходы дезлоратадина в растворитель (рис. 11) в отдельные временные промежутки. В исходном полимере полиэлектролитные цепи имеют структуру «клубка», которая соответствует наименьшему значению энтропии [28,29] (рис. 12). Контакт ПЭГ с водными растворами дезлоратадина приводит систему в неравновесное состояние,

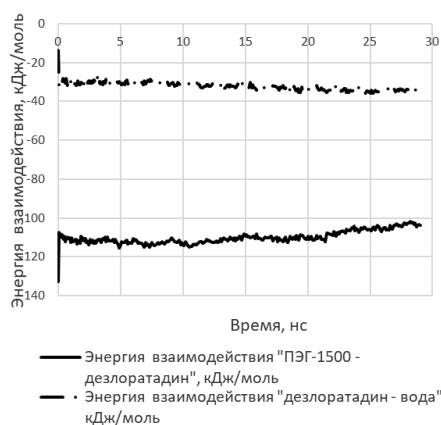


Рис.8. Энергия взаимодействия дезлоратадина с ПЭГ–1500 и с водой при соотношении дезлоратадина и ПЭГ-1500 1:2 по массе

Fig. 8. Energy of interaction between desloratadine and PEG-1500 as well as with water for the mass ratio of desloratadine and PEG-1500 equal to 1:2

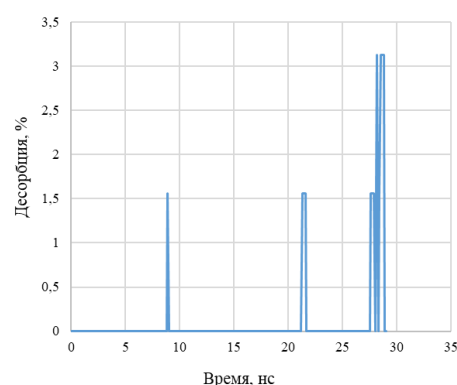


Рис. 9. Оценка доли ионов дезлоратадина, не связанных с ПЭГ–1500, в воде при соотношении дезлоратадина и ПЭГ-1500 1:5 по массе

Fig. 9. Estimation of the share of desloratadine ions unbound with PEG-1500 in water for the mass ratio of desloratadine and PEG-1500 equal to 1:5



Рис.10. Энергия взаимодействия дезлоратадина с ПЭГ-1500 и с водой при соотношении дезлоратадина и ПЭГ-1500 1:5 по массе

Fig. 10. Energy of interaction between desloratadine and PEG-1500 as well as with water for the mass ratio of desloratadine and PEG-1500 equal to 1:5

сопровождается набуханием сорбента, «распрявлением» отдельных сегментов полиэлектролитных цепей и ростом энтропии до максимума. Элюирование катионов  $Dл^{2+}$  водой приводит к частичной потере воды сорбентом, «свертыванию» сегментов цепи в полимере (фактически росту упорядоченности) и уменьшению энтропийной составляющей (нисходящие ветви на кривых рис. 12). В наименьшей мере указанные эффекты проявляются для системы с соотношением  $[Dл^{2+} - ПЭГ]=1:1$ ; так имеется

большое количество сорбционных центров узлов «связывания» полиэлектролитных цепей) (рис.2). Процессы фиксации катионов  $Dл^{2+}$  в матрице полимера, частичная дегидратация ПЭГ при депротонизации двухзарядных катионов дезлоратадина антибатны процессу набухания сорбента. Поэтому энтропийный фактор ( $\Delta S$ ) в наименьшей мере (по сравнению с другими системами) проявляется для системы  $[Dл^{2+} - ПЭГ]=1:1$ .



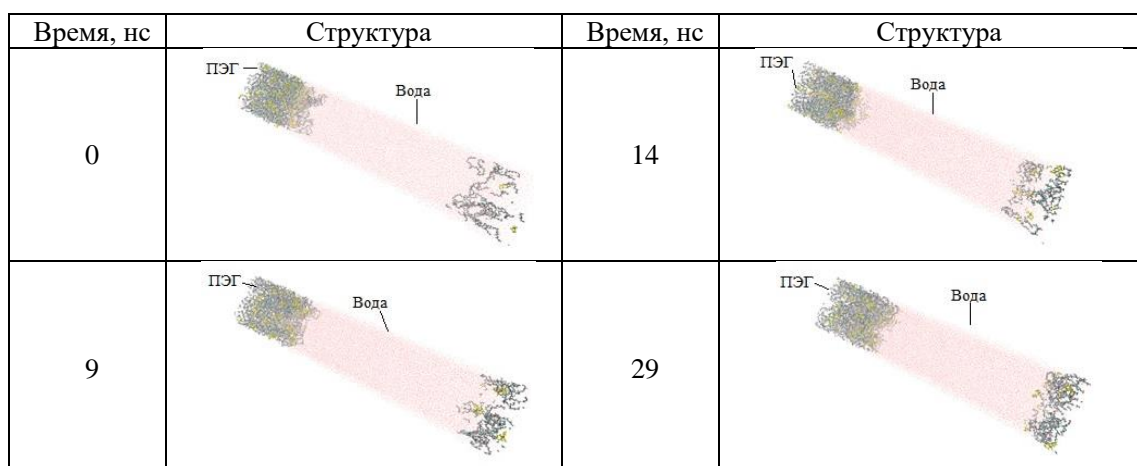


Рис. 11. Моделирование молекулярной динамики десорбции дезлоратадина из сплава с ПЭГ-1500 1:5 по массе в воду

Fig. 11. Molecular dynamics simulation of the desorption of desloratadine from the alloy with PEG-1500 1:5 by weight into water

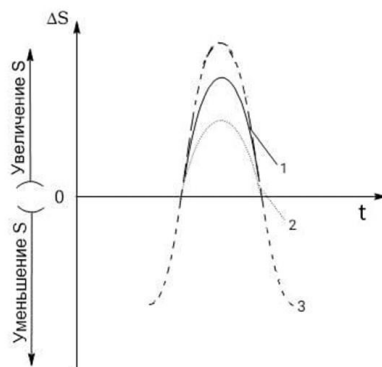


Рис. 12. Влияние процессов сорбции / десорбции катионов дезлоратадина на изменение энтропии  $\Delta S$  в системе «ПЭГ -  $H_2O$ »: 1-, 2-, 3- соотношение «Дл : ПЭГ» (1:1), (1:2), (1:5) по массе соответственно

Fig. 12. The influence of the processes of sorption / desorption of desloratadine cations on the change in entropy  $\Delta S$  in the "PEG -  $H_2O$ " system: 1-, 2-, 3- ratio "Dl: PEG" (1:1), (1:2), (1 :5) by weight, respectively

Таблица 1. Средние значения параметров десорбции дезлоратадина из исследуемых комплексов с полимерами

Table 1. Average values of desorption parameters of desloratadine from the studied complexes with polymers

Система	Средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с полимером, кДж/моль	Средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с растворителем, кДж/моль	Средняя степень десорбции, %
Дезлоратадин-ПЭГ-1500 1:1	$-71.36 \pm 0.77$	$-42.11 \pm 0.73$	$9.33 \pm 0.82$
Дезлоратадин-ПЭГ-1500 1:2	$-105.81 \pm 2.30$	$-34.30 \pm 0.77$	$13.30 \pm 1.05$
Дезлоратадин-ПЭГ-1500 1:5	$-150.12 \pm 2.33$	$-24.15 \pm 1.56$	$0.36 \pm 0.85$

### Заключение

По результатам проведённого моделирования процесса десорбции дезлоратадина из ПЭГ в водную среду рассчитаны средние значения энергии взаимодействия катионов собрата с полимером и

$H_2O$ , а также средние значения десорбции дезлоратадина по данным после 20 нс моделирования (табл. 1).

Полученные результаты доказывают перспективность использования твердых



дисперсий «дезлоратадин – ПЭГ» (соотношение 1:1) в лечебной практике. Наряду с этим, десорбция катионов дезлоратадина водой из композита с соотношением  $[Дл^{2+} - ПЭГ]=1:2$  позволяет получить лекарственный препарат в форме твердой дисперсии и раствора.

### Список литературы/References

1. State Pharmacopoeia of the Russian Federation XV [Electronic edition]. Access mode: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/> (In Russ.)
2. Popović G., Čakar M., Agbaba D. Acid-base equilibria and solubility of loratadine and desloratadine in water and micellar media, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2009; 49: 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2008.09.043>
3. DuBuske L.M. Review of desloratadine for the treatment of allergic rhinitis, chronic idiopathic urticaria and allergic inflammatory disorders, *Expert Opin. Pharmacother.* 2005; 6: 2511-2523. <https://doi.org/10.1517/14656566.6.14.2511>
4. Ali S.M., Upadhyay S.K., Maheshwari A. NMR spectroscopic study of the inclusion complex of desloratadine with  $\beta$ -cyclodextrin in solution, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2007; 59: 351-355. <https://doi.org/10.1007/s10847-007-9335-y>
5. Vasconcelos T., Marques S., das Neves J., Sarmiento B. Amorphous solid dispersions: Rational selection of a manufacturing process, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016; 100: 85-101. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.01.012>
6. Douroumis J.A., Zeitler S.Q. An investigation into the formations of the internal microstructures of solid dispersions prepared by hot melt extrusion, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2020; 155: 147-161. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2020.08.018>
7. Barea S.A., Mattos C.B., Cruz A.C., Chaves V.C., Pereira R.N., Simões C.M., Kratz J.M., Koester L.S. Solid dispersions enhance solubility, dissolution, and permeability of thalidomide, *Drug Dev Ind Pharm.*

### 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.

- 2017; 43(3): 511-518. <https://doi.org/10.1080/03639045.2016.1268152>
8. Liu X., Zhang Z., Jiang Y., Hu Y., Wang Z., Liu J., Feng R., Zhang J., Huang G. Novel PEG-grafted nanostructured lipid carrier for systematic delivery of a poorly soluble anti-leukemia agent Tamibarotene: characterization and evaluation, *Drug Deliv.* 2015; 22(2): 223-9. <https://doi.org/10.3109/10717544.2014.885614>
9. Le Khanh H.P., Haimhoffer Á., Nemes D., Józsa L., Vasvári G., Budai I., Bényei A., Ujhelyi Z., Fehér P., Bácskay I. Effect of Molecular Weight on the Dissolution Profiles of PEG Solid Dispersions Containing Ketoprofen, *Polymers.* 2023; 15(7): 1758. <https://doi.org/10.3390/polym15071758>
10. Bolourchian N. Mahboobian M.M., Dadashzadeh S. The effect of PEG molecular weights on dissolution behavior of simvastatin in solid dispersions, *Iran J Pharm Res.* 2013; 12: 11-20.
11. Eastman P., Swails J., Chodera J.D., McGibbon R.T., Zhao Y., Beauchamp K.A., Wang L.P., Simmonett A.C., Harrigan M.P., Stern C.D. OpenMM 7: Rapid Development of High Performance Algorithms for Molecular Dynamics, *PLoS Comput. Biol.* 2017; 13: 1-17. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1005659>
12. Walden D.M., Bunday Y., Jagarapu A., Antontsev V., Chakravarty K., Varshney J. Molecular Simulation and Statistical Learning Methods toward Predicting Drug-Polymer Amorphous Solid Dispersion Miscibility, Stability, and Formulation Design, *Molecules.* 2021; 26(1): 182. <https://doi.org/10.3390/molecules26010182>
13. Chan T., Ouyang D. Investigating the molecular dissolution process of binary solid



- dispersions by molecular dynamics simulations, *Asian J Pharm Sci.* 2018; 13(3): 248-254. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2017.07.011>
14. Ortiz A.C., Yañez O., Salas-Huenuleo E., Morales J.O. Development of a Nanostructured Lipid Carrier (NLC) by a Low-Energy Method, Comparison of Release Kinetics and Molecular Dynamics Simulation, *Pharmaceutics.* 2021; 13(4): 531. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13040531>
15. Fița A.C., Secăreanu A.A., Muscu A.M., Ozon E.A., Sarbu I., Atkinson I., Rusu A., Mati E., Anuta V., Pop A.L. The Influence of the Polymer Type on the Quality of Newly Developed Oral Immediate-Release Tablets Containing Amiodarone Solid Dispersions Obtained by Hot-Melt Extrusion, *Molecules.* 2022; 27(19): 6600. <https://doi.org/10.3390/molecules27196600>
16. Polkovnikova Yu.A., Koryanova K.N., Vasilevskaya E.S. The influence of solid dispersions with PEG-1500 on the nature of the release of vinpocetine, *Russian Journal of Biopharmaceuticals.* 2019; 11(5): 62-69 (In Russ.).
17. Smirnova T.D., Shtykov S.N. Energy transfer in nanosystems: application in luminescent analysis. Nanoobjects and nanotechnologies in chemical analysis. 2015; 20: 123-150. (In Russ.)
18. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R, Páll S, Smith JC, Hess B, Lindahl E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers, *SoftwareX.* 2015; 1-2: 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
19. Sorin E.J., Pande V.S. Exploring the helix-coil transition via all-atom equilibrium ensemble simulations, *Biophysical journal.* 2005; 88(4): 2472-2493. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.051938>
20. Polkovnikova Yu.A., Glizhova T.N., Arutyunova N.V., Sokulskaya N.N. PEG-4000 Increases solubility and dissolution rate of vinpocetin in solid dispersion system, *Chimica Techno Acta.* 2022; 9(S): 202292S11. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.2.S11>
21. Teppen J.B. HyperChem, release 2: molecular modeling for the personal computer, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1992; 32: 757-759.
22. Selemenev V.F., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Belanova N.A., Mironenko N.V. Vitamins as objects of food chemistry and pharmacology. Voronezh. Publishing-polygraphcenter "Scientific Book". 2022. 212 p. (In Russ.)
23. Shirts M.R., Klein C., Swails J.M., Yin J., Gilson M.K., Mobley D.L., Case D.A., Zhong E.D. Lessons learned from comparing molecular dynamics engines on the SAMPL5 dataset, *J. Comput. Aided Mol. Des.* 2017; 31: 147-161. <https://doi.org/10.1007/s10822-016-9977-1>
24. Bekker H.E., Dijkstra J., Renardus M.K.R., Berendsen H.J.C. An efficient, box shape independent non-bonded force and virial algorithm for molecular dynamics, *Mol. Sim.* 1995; 3; 14: 137-152. <https://doi.org/10.1080/08927029508022012>
25. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.* 1984; 81: 3684-3690. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
26. Braga C., Travis K.P. A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat, *The Journal of Chemical Physics.* 2005; 123(13): 134101. <https://doi.org/10.1063/1.2013227>
27. Parrinello M., Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.* 1981; 52: 7182-7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>
28. Selemenev V.F., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Belanova N.A., Mironenko N.V., Butyrskaya E.V. Lipidomics. Voronezh. Publishing-polygraphcenter "Scientific Book". 2023. 316 p. (In Russ.)
29. Morice P. Surface and interphase boundaries. From the nanoscale to the global scale. M: BINOM. Knowledge Laboratory. 2015. 540 p. (In Russ.)



### Информация об авторах / Information about the authors

**Ю.А. Полковникова** – д. фарм. н., доцент кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

**А.И. Сливкин** – д. фарм.н, зав. кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

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

**М. Белал** – ординатор фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

**А.А. Головина** – студент фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

**Y.A. Polkovnikova**– DSc in Pharmacy, Associate Professor of the Department of Pharmaceutical Technology and Pharmaceutical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [juli-polk@mail.ru](mailto:juli-polk@mail.ru)

**A.I. Slivkin**– DSc in Pharmacy, Head of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [slivkin@pharm.vsu.ru](mailto:slivkin@pharm.vsu.ru)

**V.F. Selemenev** – DSci in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

**M. Belal**– resident Faculty of Pharmacy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [m.blal1996@gmail.com](mailto:m.blal1996@gmail.com)

**A.A. Golovina** – student of the Faculty of Pharmacy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [golovina.anas2013@gmail.com](mailto:golovina.anas2013@gmail.com)

*Статья поступила в редакцию 21.06.2024; одобрена после рецензирования 03.09.2024; принята к публикации 04.09.2024.*

*The article was submitted 21.06.2024; approved after reviewing 03.09.2024; accepted for publication 04.09.2024.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.773.432

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12404

### Сорбция нитрит-ионов из водных растворов акрилатными гидрогелями

Наталья Владимировна Маслова<sup>1</sup>, Алексей Алексеевич Кушнир<sup>1</sup>,

Павел Тихонович Суханов<sup>1✉</sup>, Алексей Сергеевич Сатуров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,

pavel.suhanov@mail.ru ✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

**Аннотация.** Перспективными материалами, применяемыми для сорбции поллютантов, являются акрилатные гидрогели – высокогидратированные сетчатые структуры. Они способны эффективно поглощать воду, характеризуются высокой механической прочностью и химической стабильностью. Гидрогели на основе сополимеров акриламида с акрилатом калия/натрия (коммерческие образцы «Агрикола», Китай, «Счастливый дачник», РФ) и графт-сополимеры хитозана, акриловой кислоты и акриламида применены для сорбции нитрит-ионов из водных растворов. Концентрацию нитрит-ионов устанавливали фотометрически по реакции с реактивом Грисса. Установлены условия сорбции нитрит-ионов: pH 4 (степень извлечения зависит от заряда поверхности сорбента и сорбата), время контакта фаз – 160 мин, при которых в зависимости от природы сорбента предельная сорбция составляет 19.2–114.9 мг/г. Зависимость скорости сорбции нитрит-ионов от времени контакта фаз аппроксимирована моделью псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Модель псевдо-второго порядка наиболее адекватно ( $r^2 = 0.981-0.993$ ) описывает кинетику сорбции, позволяет предположить, что процесс имеет хемосорбционный механизм (ионный обмен). Изотермы сорбции аппроксимировали моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича и по классификации ИЮПАК принадлежат к первому типу. На основании анализа изотерм Ленгмюра ( $r^2 = 0.978-0.995$ ) сделан вывод о распределении нитрит-ионов в системе водный раствор – гидрогель вследствие сорбции на независимых активных центрах сополимеров. Значения предельной сорбции нитрит-ионов может зависеть от особенностей строения объемного полимерного каркаса сорбентов, связанного со способом его получения и природой полярных групп.

**Ключевые слова:** гидрогели, акриламид, акрилат натрия, акрилат калия, сорбция, нитрит-ионы.

**Для цитирования:** Маслова Н.В., Кушнир А.А., Суханов П.Т., Сатуров А.С. Сорбция нитрит-ионов из водных растворов акрилатными гидрогелями // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 470-480. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12404>

Original article

### Sorption of nitrite ions from aqueous solutions by acrylate hydrogels

Natalya V. Maslova<sup>1</sup>, Aleksei A. Kushnir<sup>1</sup>, Pavel T. Sukhanov<sup>1✉</sup>, Aleksei S. Saturov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,

pavel.suhanov@mail.ru ✉

<sup>2</sup>Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation

**Abstract.** Acrylate hydrogels, highly hydrated net structures, are promising materials used for the sorption of pollutants. They can effectively absorb water, and are characterised by high mechanical strength and chemical stability. Hydrogels based on copolymers of acrylamide and sodium/potassium acrylate (commercial samples Agrikola (China) and Schastlivyi Dachnik (Russian Federation)) and graft copolymers of chitosan, acrylic acid, and acrylamide were used for the sorption of nitrite ions from aqueous solutions. The concentration of nitrite ions was determined photometrically using the Griess test. The following conditions for the sorption of nitrite

ions were determined: pH 4 (the recovery rate depends on the surface charge of the adsorbent and sorbate), and the phase contact time was 160 minutes, during which the maximum adsorption capacity was 19.2-114.9 mg/g depending on the nature of the sorbent. The dependence of the sorption rate of nitrite ions on the phase contact time was approximated by pseudo-first and pseudo-second order models. The pseudo-second-order model better describes the sorption kinetics ( $r^2 = 0.981-0.993$ ) and allowed us to assume that the process has a chemisorption mechanism (ion exchange). Sorption isotherms were approximated using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models. According to IUPAC, they belong to the first type. Based on the analysis of Langmuir isotherms ( $r^2 = 0.978-0.995$ ) we came to the conclusion that nitrite ions are distributed in the system aqueous solution/hydrogel due to the sorption on independent active centres of copolymers. The limiting adsorption of nitrite ions can depend on the structure of the polymer framework of sorbents, which in turn is determined by the synthesis method and the nature of polar groups.

**Keywords:** hydrogels, acrylamide, sodium acrylate, potassium acrylate, sorption, nitrite ions.

**For citation:** Maslova N.V., Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Saturov A.S. Sorption of nitrite ions from aqueous solutions by acrylate hydrogels. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 470-480. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12404>

## Введение

Интенсивное развитие современных технологий и промышленных процессов сопровождается высоким уровнем загрязнения окружающей среды различными химическими веществами (поллютантами). Присутствие в водных средах соединений азота (нитриты, нитраты, ионы аммония, азотсодержащие органические соединения) является экологической проблемой многих стран [1, 2].

Нитриты включены в группу 2 А классификации Международного агентства по изучению рака – International Agency for Research on Cancer [3], могут образовывать канцерогенные и мутагенные нитрозосоединения в пищевых продуктах или в пищеварительной системе человека, вызывают необратимые превращения гемоглобина в метгемоглобин (метгемоглобинемия), рак, поражение головного мозга и другие заболевания [4]. Нитриты могут поступать в водные объекты с промышленными и бытовыми отходами, продуктами жизнедеятельности животных, удобрениями, производственными и бытовыми сточными водами. При прохождении через почву растворы, содержащие соединения азота, попадают и накапливаются в подземных водах [5].

Для сорбции нитритов из водных сред применяют различные материалы (табл. 1), в том числе полученные из отходов сельскохозяйственных культур – стебли сахарного тростника и кукурузы, солома

пшеницы, стебли сои [6-8]). В качестве сорбентов эффективны также полимерные сорбенты, включающие магнитные наночастицы (НЧ) [9-10], и гидротальцит [11]. Для сорбции нитритов из питьевой воды применен полимерный сорбент, содержащий магнитные НЧ магнетита, покрытые 3-аминопропилтриэтоксисилоном и функционализированные органическими фрагментами, включающими порфириновый комплекс кобальта (III) [9]. Изучена сорбция нитратов и нитритов из модельных водных растворов углеродным материалом, полученным путем прокалывания при 400-1000°C стеблей сои, предварительно обработанных растворами  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{HCl}$  [8]. В табл. 1 также приведены условия сорбции нитритов, обеспечивающие их наиболее полное извлечение из водных растворов, и соответствующие значения предельной сорбции ( $q^{max}$ ).

Для извлечения нитрит-ионов из водных сред целесообразно разрабатывать новые высокоэффективные и экологически безопасные способы сорбции. Перспективными материалами, применяемыми для сорбции нитрит-ионов, являются акрилатные гидрогели. Они представляют собой высокогидратированные сетчатые структуры, полученные из природных, синтетических или полусинтетических полимеров, которые физически или ковалентно сшиты. Такие гели обладают высокой способностью поглощать

воду (без разрушения собственной структуры), механической прочностью и химической стабильностью [12]. Полиакрилаты нашли применение в качестве систем локальной (адресной) доставки лекарств [12] и сорбентов для удаления поллютантов [13]; при производстве контактных линз [14], датчиков (сенсоров) [15], суперконденсаторов [16], биоматериалов (3D-культуры клеток) [17].

Полимеры на основе акриламида часто используются в качестве гидрогелей, т.к. они существенно изменяют объем при физическом и химическом воздействии на них. Однако, такие полимеры недостаточно гидrolитически стабильны. Это ограничение исключается при получении графт-сополимеров акрилатов калия или натрия с хитозаном (ХТ) [18]. Целью работы является изучение сорбции нитри-

тов и обоснование (выбор) условий их извлечения из водных сред акриловыми гидрогелями.

### Экспериментальная часть

В работе исследовали гидрогели на основе сополимеров акриламида с акрилатом калия (АК) и натрия (СД) [19], а также графт-сополимеры ХТ, акриловой кислоты и акриламида, полученные в Воронежском государственном университете [20] с величиной влагопоглощения (степень набухания) для сорбентов АК и СД 1,2 – 84-123 г/г, для остальных (образцы СК 1-3) – 603-1147 г/г (табл. 2).

**Изучение сорбции нитрит-ионов.** Для изучения сорбции готовили серию стандартных растворов с применением стандартного образца раствора нитрит-ионов (ГСО № 7479-98, 1 мг/см<sup>3</sup>, Primelab, РФ),

Таблица 1. Применение сорбентов различной природы для сорбции нитрит ионов из водных сред  
 Table 1. The use of sorbents of various nature for the sorption of nitrite ions from aqueous media

Сорбент	Условия извлечения	R, %	$q^{max}$ , мг/г	Литература
Стебли сахарного тростника / солома пшеницы	pH=5, $C_0 = 5$ мг/дм <sup>3</sup> , ДЗ = 5 г/дм <sup>3</sup> , $t = 90$ мин	90 / 63	–	[6]
Аминированный сорбент, полученный из стеблей кукурузы	pH = 5, $C_0 = 50$ ppm, ДЗ = 1 г/дм <sup>3</sup> , $t = 60$ мин	72	232.6	[7]
Уголь, полученный из стеблей сои	pH = 3, $C_0 = 50$ мг/дм <sup>3</sup> , ДЗ = 1 г/дм <sup>3</sup> , $t = 24$ ч	–	14.7	[8]
Магнитные НЧ, модифицированные полиионной жидкостью	pH=8, ДЗ = 1 г/дм <sup>3</sup> , $t = 10$ мин	93.4	3.9	[9]
Функционализированные магнитные НЧ	pH=5.5, $C_0 = 10$ мг/дм <sup>3</sup> , $m = 100$ мг, $t = 15$ мин	92	–	[10]
Гидротальцит	pH = 11.5, ДЗ = 1.5 г/дм <sup>3</sup> , $t = 18$ ч	–	37.2	[11]
Сорбент СК-2	pH = 4, ДЗ = 2 г/дм <sup>3</sup> , $t = 160$ мин	83	114.9	[Данная работа]

Примечание: ДЗ – доза сорбента (отношение массы сорбента к объему раствора сорбата).

Таблица 2. Гидрогели, примененные в качестве сорбентов нитрит-ионов из водных растворов  
 Table 2. Hydrogels used as sorbents for nitrite ions in aqueous solutions.

Сорбент	Состав	Величина влагопоглощения (степень набухания), г/г	Литература*
АК	Сополимер акриламида с акрилатом калия: диаметр гранул 2-3 мм, Агрикола (Китай)	113	[19]
СД	Сополимер акриламида с акрилатом натрия: диаметр гранул 1-4 мм, Счастливый дачник (РФ)	84	
СК-1	Хитозан (1.0 г) : акриловая кислота, акриламид в мольном соотношении 0.1:0.9	689-852	[20]
СК-2	Хитозан (1.0 г) : акриловая кислота, акриламид в мольном соотношении 0.5:0.5	953-1147	
СК-3	Хитозан (1.0 г) : акриловая кислота, акриламид в мольном соотношении 0.9:0.1	603-759	

Примечание: \* – в работах приведена подробная информация о синтезе образцов и их влагопоглощении.

с содержанием определяемого компонента ( $c_0$ ) 20-500 мг/дм<sup>3</sup>. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду, полученную с помощью системы водоподготовки RiOs-DI (Merck Millipore, США). Навеску гидрогелей массой 0.1 г помещали в плоскодонные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляли 50 см<sup>3</sup> ( $V$ ) раствора сорбата с известной концентрацией  $c_0$ . Добавлением раствора HCl устанавливали pH 4 и далее перемешивали смесь верхнеприводной мешалкой MXB-S3500L (Тайвань) при 22±1°C до достижения сорбционного равновесия (160 мин). Гидрогель отделяли от раствора с помощью водоструйного насоса.

В полученном фильтрате (объем 5 см<sup>3</sup>) определяли нитрит-ионы по ПНД Ф 14.1:2:4.3-95 «Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса», основанной на реакции солей диазония, образующихся при взаимодействии нитритов и сульфаниловой кислоты, с 1-нафтиламином. Оптическую плотность растворов красно-фиолетового цвета измеряли на спектрофотометре

UNICO №1201 при 520 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 10 мм.

Для изучения влияния времени контакта фаз на сорбцию навеску сорбентов массой 0.1 г помещали в 50 см<sup>3</sup> раствора нитрит-ионов ( $c_0=0.2$  мг/дм<sup>3</sup>, pH=4). Выбор  $c_0$  обусловлен рекомендацией ВОЗ по норме содержания нитритов в питьевой воде при длительном воздействии на организм [1]. Смесь перемешивали 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 130, 145, 160 и 170 мин. Через каждый интервал сорбент извлекали из раствора, определяли концентрацию сорбата ( $c_t$ ) в фильтрате и далее по формуле (1) рассчитывали сорбционную емкость в момент времени  $q_t$ :

$$q_t = [(c_0 - c_t) \cdot V]/m, \quad (1)$$

где  $c_0$  – концентрации нитрит ионов в исходном растворе до сорбции, мг/л;  $V$  – объем раствора нитрита натрия, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г.

Изучение влияния pH. В плоскодонные колбы помещали 50 см<sup>3</sup> растворов, содержащих нитрит-ионы ( $c_0=0.2$  мг/дм<sup>3</sup>). Для варьирования pH от 2 до 11 в исследуемый раствор добавляли HCl (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, РФ) или раствор NaOH (99% основного



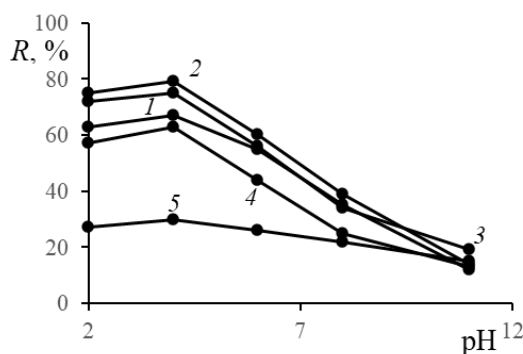


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ( $R$ , %) нитрит-ионов от pH раствора при сорбции гидрогелями: 1 – СК-1, 2 – СК-2, 3 – СК-3, 4 – АК, 5 – СД  
 Fig. 1. Dependence of the recovery rate ( $R$ , %) of nitrite ions on the pH of the solution during sorption by hydrogels: 1 – SK-1, 2 – SK-2, 3 – SK-3, 4 – AK, 5 – SD

вещества, Ленреактив, РФ). После вносили 0.1 г сорбента и перемешивали 160 мин с применением верхнеприводной мешалки.

По полученным экспериментальным данным рассчитывали количественные характеристики сорбции нитрит-ионов в статических условиях. Степень извлечения ( $R$ , %) и сорбционную емкость ( $q_e$ , мг/г) вычисляли по уравнениям (2, 3):

$$R = 100 \cdot (c_0 - c_e) / c_0, \quad (2)$$

$$q_e = [(c_0 - c_e) \cdot V] / m, \quad (3)$$

где  $c_0$  и  $c_e$  – концентрации нитрит-ионов в исходном растворе до и после сорбции соответственно, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора нитрита натрия, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г.

### Обсуждение результатов

**Влияние pH раствора.** pH является одним из наиболее важных факторов, влияющих на процесс сорбции. Степень извлечения сорбата максимальна при pH 2-4 (рис. 1). В этом интервале pH поверхность изученных полимеров положительно заряжена. При этом положительный заряд поверхности полимеров СК-1, 2, 3 обусловлен присутствием в ХТ групп  $-\text{OH}_2^+$  и  $-\text{NH}_3^+$  за счет ХТ [21]. Сорбция обусловлена электростатическим взаимодействием положительно заряженных функциональных групп гидрогелей с отрицательно заряженными ионами сорбата. При  $\text{pH} > 4$  происходит ионизация

карбоксилатных групп, степень извлечения снижается, т.к. отрицательно заряженные группы  $-\text{COO}^-$  и  $\text{NO}_2^-$  отталкиваются [22, 23].

**Кинетика сорбции.** Степени извлечения нитрит-ионов в течение 90 мин интенсивно возрастают (до 23-61%), затем плавно увеличиваются и достигают постоянной величины за 160 мин не зависимо от применяемого сорбента. После 175 мин степени извлечения практически не изменяются (рис. 2а). Высокая первоначальная скорость сорбции обусловлена электростатическим взаимодействием карбоксилатных групп гидрогелей и нитрит-ионов [24], а также обилием незанятых мест на поверхности сорбента, доступных для быстрого взаимодействия с нитрит-ионами [21]. Интегральные кинетические кривые сорбции (рис. 2б) аппроксимировали с использованием кинетических моделей псевдо-первого [уравнение Лагергрена(4)] и псевдо-второго порядков (5) [25]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t, \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e, \quad (5)$$

где  $q_t$  – сорбционная емкость в момент времени  $t$ , мг/г, рассчитанная по формуле (1);  $q_e$  – сорбционная емкость в равновесном состоянии, мг/г, полученная линеаризацией уравнений (4, 5);  $K_1$  – кинетическая постоянная псевдо-первого порядка (1/мин),  $K_2$  – кинетическая постоянная псевдо-второго порядка, г/мг мин.

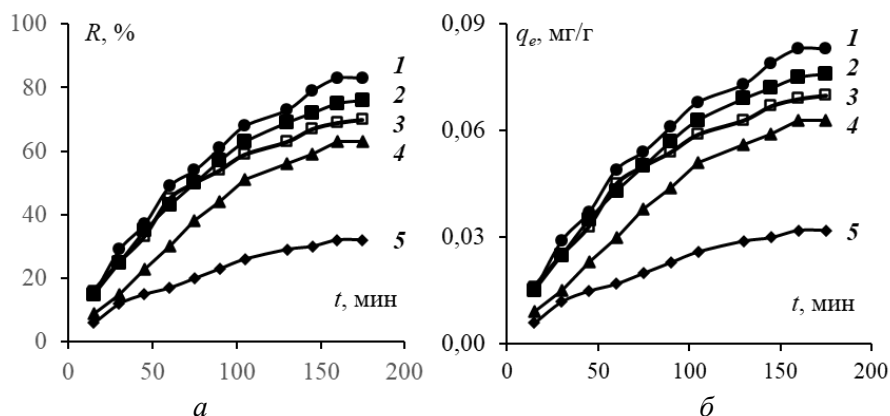


Рис. 2. Влияние времени контакта фаз ( $t$ , мин) на (а) степень извлечения и (б) сорбционную емкость (интегральные кинетические кривые) нитрит-ионов при сорбции гидрогелями: 1 – СК-2, 2 – СК-3, 3 – СК-1, 4 – АК, 5 – СД

Fig. 2. Effect of the phase contact time ( $t$ , min) on (a) the recovery rate and (b) the sorption capacity (integral kinetic curves) of nitrite ions adsorbed by hydrogels:  
 1 – SK-2, 2 – SK-3, 3 – SK-1, 4 – AK, 5 – SD

Таблица 3. Параметры кинетических моделей сорбции нитрит-ионов гидрогелями  
 Table 3. Parameters of kinetic models of sorption of nitrite ions by hydrogels.

Сорбент	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка			$q_e^*$ , мг/г
	$K_1$ , 1/мин	$q_e$ , мг/г	$r^2$	$K_2$ , г/мг мин	$q_e$ , мг/г	$r^2$	
СК-1	0.0163	0.981	0.883	0.257	0.043	0.992	0.070
СК-2	0.0168	0.968	0.937	0.136	0.058	0.991	0.083
СК-3	0.0172	0.976	0.956	0.159	0.052	0.993	0.076
СД	0.0213	0.970	0.904	0.371	0.022	0.981	0.032
АК	0.0182	0.980	0.951	0.099	0.054	0.992	0.063

Примечание:  $q_e^*$  рассчитывали по уравнению (3) при условиях:  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $m = 0.1 \text{ г}$ ,  $c_0 = 0.2 \text{ мг/дм}^3$ ,  $t = 160 \text{ мин}$

Из полученных результатов (табл. 3) можно сделать вывод: кинетика процесса сорбции лучше аппроксимируется моделью псевдо-второго порядка, так как коэффициент корреляции  $r^2$  более близок к 1 и расчетное (теоретическое) значение сорбционной емкости  $q_e$  близко к экспериментальному значению  $q_e^*$ , поэтому процесс может иметь хемосорбционный механизм (ионный обмен) [26, 27]. Аналогичный механизм установлен при сорбции ионов аммония полимерными сетчатыми гидрогелями на основе альгината натрия-g-поли(акрилат натрия) [24].

При выбранных значениях pH и времени установления сорбционного равновесия получены изотермы сорбции (рис. 3), принадлежащие по классификации

ИЮПАК к изотермам 1-типа, локализованной обратимой сорбции на активных энергетически однородных центрах. По мере увеличения концентрации нитрит-иона сорбция достигает насыщения и выходит на плато, при этом поверхность сорбентов насыщается сорбатом при концентрациях до  $50 \text{ мг/дм}^3$ , что обусловлено высоким сродством сорбата к исследуемым сополимерам [28].

Для установления механизма сорбции нитрит-ионов акрилатными гидрогелями применяли модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Параметры уравнений Ленгмюра ( $q^{\text{max}}$  – максимальная или предельная сорбционная емкость сорбента,  $K_L$  – постоянная Ленгмюра), Фрейндлиха ( $1/n$  – коэффициент неоднородности,  $K_F$  – постоянная

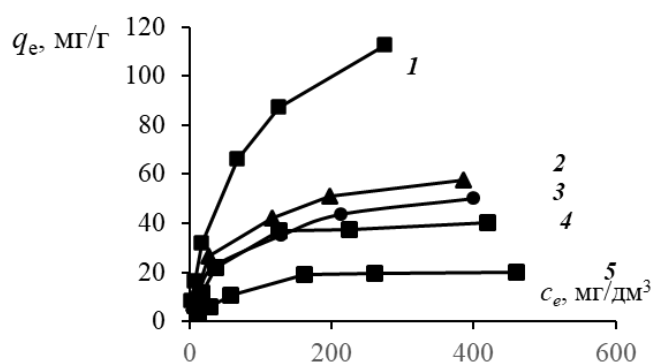


Рис. 3. Изотермы сорбции нитрит-ионов из водных сред акрилатными гидрогелями:  
 1 – СК-2, 2 – СК-3, 3 – СК-1, 4 – АК, 5 – СД  
 Fig. 3. Sorption of nitrite ions from aqueous solutions by acrylate hydrogels:  
 1 – SK-2, 2 – SK-3, 3 – SK-1, 4 – AK, 5 – SD

Таблица 4. Параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкеевича при сорбции нитрит-ионов акрилатными гидрогелями.

Table 4. Parameters of Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich isotherms for the sorption of nitrite ions by acrylate hydrogels

Сорбент	Модель								
	Ленгмюра			Фрейндлиха			Дубинина-Радушкеевича		
	$q_{\max}$ (мг/г)	$K_L$	$r^2$	$n$	$K_F$	$r^2$	$K \cdot 10^{-6}$ (моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup> )	$E$ (кДж/моль)	$r^2$
СК-1	50.4	0.028	0.993	0.493	3.49	0.959	5.47	9.55	0.986
СК-2	114.9	0.022	0.994	0.629	4.56	0.986	6.16	9.02	0.990
СК-3	59.5	0.026	0.994	0.570	3.73	0.951	5.40	9.57	0.963
СД	19.2	0.046	0.978	0.451	1.86	0.919	6.62	8.69	0.951
АК	44.1	0.033	0.995	0.489	3.27	0.937	5.61	9.43	0.958

Фрейндлиха) и Дубинина-Радушкеевича ( $E$  – энергия сорбции,  $k$  – константа, связанная с энергией сорбции) получали линеаризацией экспериментальных зависимостей в обратных или логарифмических координатах [25, 29]. Наибольшие коэффициенты корреляции (табл. 4) установлены при представлении изотермы сорбции в координатах уравнения Ленгмюра, т.е. распределение нитрит-ионов в системе водный раствор – гидрогель основан на монослойной сорбции на активных центрах сополимеров. При этом на одном активном центре может сорбироваться один нитрит-ион. Такой механизм согласуется с предполагаемым электростатическим взаимодействием между группами сорбента и сорбата [30].

Параметры уравнения Ленгмюра применены для расчета предельной сорбции  $q_{\max}$  (табл. 4). Сорбция нитрит-ионов уменьшается в ряду: СК-2 > СК-3 > СК-1 > АК > СД (табл. 4). Предельная адсорбция нитрит-ионов на СК-2 более чем в 10 раз больше по сравнению с угольными, глинистыми и магнитными сорбентами (табл. 1).

Введение в структуру полимеров ХТ увеличивает предельную сорбцию по сравнению с акрилатными гидрогелями СД и АК [21]. Различное сорбционное поведение графт-сополимеров (СК) в ряду СК-2 > СК-3 > СК-1 может быть обусловлено особенностями строения объемного полимерного каркаса и соотношением компонентов в предполимеризационной смеси при синтезе графт-сополимеров



(табл. 2). Так, эффективность сорбции нитрит-ионов образцами СК возрастет по мере увеличения содержания акриловой кислоты в предполимеризационной смеси, что связано с увеличением количества отрицательно заряженных ионизированных карбоновых групп в образующейся полимерной сетке. В результате возрастает электростатическое отталкивание частиц, а доступность сорбционно-активных центров сорбента возрастает. Несмотря на меньшее количество в предполимеризационной смеси акриловой кислоты в образце СК-2 значения  $q^{\max}$  более чем в 1.9 раза больше по сравнению с СК-1 и СК-3. Это может быть обусловлено меньшим количеством сшивающего агента, применяемого при синтезе образца [20], так как при увеличении его количества возрастает плотность поперечных сшивок и уменьшается стерическая доступность активных сорбционных центров [31].

Согласно модели Фрейндлиха интенсивность взаимодействия сорбент-сорбат может определяться коэффициентом неоднородности поверхности  $1/n$  [25]: если  $n > 1$ , то сорбция является физическим процессом,  $n < 1$  – химическим [32]. Для всех изученных гидрогелей  $n < 0.629$  (таб. 4), можно предположить, что процесс сорбции нитрит-ионов – химический.

Изотерма Дубинина-Радушкевича широко применяется для определения типа процесса сорбции (физический, химический). Оценка характера сорбции основана на расчетном значении параметра  $E$ , характеристической энергии сорбции.

#### Список литературы/References

1. Yang H., Cheng H. Controlling nitrite level in drinking water by chlorination and chloramination. *Sep. Purif. Technol.* 2007; 56: 392-396. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.05.036>

2. Picetti R., Deeney M., Pastorino S., Miller M.R., Shah A., Leon D.A., Dangour A.D., Green R. Nitrate and nitrite contamination in drinking water and cancer risk: A

Так как  $E$  находится в пределах от 8 до 16 кДж/моль (табл. 4), следовательно, также можно сделать вывод о химической сорбции [26].

#### Заключение

Изучена сорбция из водных растворов нитрит-ионов акрилатными гидрогелями (сополимеры акриламида с акрилатом калия или натрия), получаемыми в промышленных условиях, и графт-сополимеров (на основе хитозана, акриловой кислоты и акриламида), синтезированных в лабораторных условиях. Установлены условия сорбции нитрит-ионов: рН 4 (степень извлечения зависит от заряда поверхности сорбента и сорбата), время контакта фаз – 160 мин, при которых в зависимости от природы сорбента предельная сорбция составляет 19.2-114.9 мг/г.

На основании изучения кинетики сорбционного процесса и анализа изотерм сорбции моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича установлено, что процесс может иметь хемосорбционный механизм, обусловленный электростатическим взаимодействием между группами сорбента и сорбата.

#### 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.

systematic review with meta-analysis. *Environ. Res.* 2022; 210: 112988. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112988>

3. Basaran B., Abanoz Y.Y., Şenol N.D., Oral Z.F.Y., Öztürk K., Kaban G. The levels of heavy metal, acrylamide, nitrate, nitrite, N-nitrosamine compounds in brewed black tea and health risk assessment: Türkiye. *J. Food Compost. Anal.* 2023; 120: 105285. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105285>



4. Yuan J., Yin H., Jin X., Zhao D., Liu Y., Du A., Liu X., O'Mullane A.P. A practical FeP nano arrayselectrocatalyst for efficient catalytic reduction of nitrite ions in wastewater to ammonia. *Appl. Catal. B.* 2023; 325: 122353. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122353>
5. BadeeNezhad A., Emamjomeh M.M., Farzadkia M., JonidiJafari A., Sayadi M., Davoudian Talab A.H. Nitrite and nitrate concentrations in the drinking groundwater of Shiraz City, South-central Iran by statistical models. *Iran. J. Public. Health.* 2017; 46(9): 1275-1284.
6. Diriba D., Hussen A., Rao V.M. Removal of Nitrite from aqueous solution using sugarcane Bagasse and Wheat Straw. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2014; 93(1): 126-131. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1297-3>
7. Homagai P.L., Poudel R., Paudyal H., Ghimire K.N., Bhattarai A. Adsorption of nitrate and nitrite anion by modified maize stalks from aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023; 30(19): 54682-54693. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26179-y>
8. Ogata F., Imai D., Kawasaki N. Adsorption of nitrate and nitrite ions onto carbonaceous material produced from soybean in a binary solution system. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015; 3(1): 155-161. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.025>
9. Fateme A., Soleimani M., Dargahi M. Investigation of kinetic and isotherm models for the removal of nitrate and nitrite ions on MNPs@PIL adsorbent from aqueous solution. *Russ. J. Phys. Chem.* 2020; 94(13): 2829-2835. <https://doi.org/10.1134/s0036024420130026>
10. Poursaberi T., Ghadernia S., Hassanisadi M., Torkestani K., Mirrahimi M. Efficient separation of nitrite from aqueous solutions by grafting metalloporphyrin on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Iran. Chem. Soc.* 2012; 10(1): 13-20. <https://doi.org/10.1007/s13738-012-0123-2>
11. Wan D., Liu H., Liu R., Qu J., Li S., Zhang J. Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. *Chem. Eng. J.* 2012; 195-196: 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.088>
12. Vigata M., Meinert C., Hutmacher D.W., Bock N. Hydrogels as drug delivery systems: a review of current characterization and evaluation techniques. *Pharmaceutics.* 2020; 12(12): 1188. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12121188>
13. Rakhmetullayeva R.K., Abutalip M., UrkimbayevaZh.R., Kanzhigitova, D. K., Mangazbayeva R.A., Naushabayev A.K., Sarova N.B., Mukatayeva Zh.S., Zhigerbayeva G.N. Complex of hydrogels based on acrylic acid and methyl acrylate with copper ions. *Mater. Today. Proc.* 2022; 71: 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.246>
14. Shi X., Cantu-Crouch D., Sharma V., Pruitt J., Yao G., Fukazawa K., Wu J.Y., Ishihara K. Surface characterization of a silicone hydrogel contact lens having bioinspired 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymer layer in hydrated state. *Colloids Surf. B.* 2021; 199: 111539. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111539>
15. Buenger D., Topuz F., Groll J. Hydrogels in sensing applications. *Prog. Polym. Sci.* 2012; 37(12): 1678-1719. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.09.001>
16. Cao X., Jiang C., Sun N., Tan D., Li Q., Bi S., Song J. Recent progress in multifunctional hydrogel-based supercapacitors. *J. Sci. Adv. Mater. Dev.* 2021; 6(3): 338-350. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.06.002>
17. Khan A.H., Cook J.K., Wortmann W.J., Kersker N.D., Rao A., Pojman J. A., Melvin A.T. Synthesis and characterization of thiol-acrylate hydrogels using a base-catalyzed Michael addition for 3D cell culture applications. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 2020; 108(5): 2294-2307. <https://doi.org/10.1002/jbmb.34565>
18. Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J. Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review. *Polym. Degrad. Stab.* 2020; 180: 109308.



<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>

19. Maslova N.V., Kochetova Zh.Yu., Sukhanov P.T., Zmeev A.V. Investigation of the kinetics of hydrogel swelling based on acrylamide copolymers and potassium (sodium) acrylate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022; 65(3): 27-34 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226503.6498>

20. Karmanova O.V., Tikhomirov S.G., Popov V.N., Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Sukhanov P.T. A method for producing a composite superabsorbent polymer based on chitosan with improved moisture absorption capacity (in Russian). <https://patentimages.storage.googleapis.com/0f/ed/aa/d31021f38cd58d/RU2763736C1.pdf> (accessed 12.1.2023)

21. AL Samman M.T., Sánchez J. Chitosan- and alginate-based hydrogels for the adsorption of anionic and cationic dyes from water. *Polymers*. 2022; 14(8):1498. <https://doi.org/10.3390/polym14081498>

22. Kenawy E.-R., Elnaby H.H., Azaam M.M. Synthesis of superabsorbent composite based on chitosan-g-poly(acrylamide)/attapulgate. *Polym. Bull.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04877-4>

23. Safari J.B., Bapolisi A.M., Krause R.W.M. Development of pH-sensitive chitosan-g-poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel for controlled drug delivery of tenofovir disoproxil fumarate. *Polymers*. 2021; 13(20): 3571. <https://doi.org/10.3390/polym13203571>

24. Li I.-C., Chen Y.-H., Chen Y.-C. Sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) hydrogel for the adsorption-desorption of ammonium nitrogen from aqueous solution. *J. Water Process. Eng.* 2022; 49: 102999. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102999>

25. Kazimirova K.O., Shtykov S.N. Sorption and concentration anionic azo dyes on nanomagnetite modified with cationic polyelectrolytes. *Sorbtsionnye khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(6): 980-992 (in

Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11859>

26. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 2006; 136(3): 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

27. Sun Z.M., Qu X.S., Wang G.F., Zheng S.L., Frost R.L. Removal characteristics of ammonium nitrogen from wastewater by modified Ca-bentonites. *Appl. Clay Sci.* 2015; 107: 46-51. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.003>

28. Sukhanov P.T., Kushnir A.A. Adsorption of nitrophenols from aqueous media by N-vinylpyrrolidone-based polymeric adsorbents. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2019; 74: 88-92. <https://doi.org/10.3103/S0027131419020081>

29. Eyubova E.J., Nagiev K.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>

30. Kushnir A.A., Gubin A.S., Sukhanov P.T., Sizo K.O. Sorption of nootropics from aqueous media with activated carbon Norit®PK 1-3. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(1): 129-137 (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11000>

31. Sorokin A., Lavlinskaya M. Synthesis of the superabsorbents enriched in chitosan derivatives with excellent water absorption properties. *Polym. Bull.* 2022; 79: 407-427. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03521-9>

32. Al-Ghouti M.A., Al-Absi R.S. Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Sci. Rep.* 2020; 10: 5928. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3>



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

**Н.В. Маслова** – к.х.н., преподаватель высшей категории, председатель цикловой комиссии факультета среднего профессионального образования, цикловой комиссии «Химических технологий и управления в технических системах», ВГУИТ, Воронеж, Россия

**А.А. Кушнир** – к.х.н., доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

**П.Т. Суханов** – д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ВГУИТ, Воронеж, Россия

**А.С. Сатуров** – магистрант кафедры вычислительной техники и информационных систем, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

**N.V. Maslova** – Ph.D., Faculty of Secondary Vocational Education, Cycle Commission "Chemistry of technologies and management in technical systems" VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [maslovanatvl@mail.ru](mailto:maslovanatvl@mail.ru)

**A.A. Kushnir** – Ph.D., Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [kushnir\\_aleksei@mail.ru](mailto:kushnir_aleksei@mail.ru)

**P.T. Sukhanov** – professor, doctor of science (chemistry), Department of Physical and Analytical Chemistry, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [pavel.suhanov@mail.ru](mailto:pavel.suhanov@mail.ru)

**Saturov Aleksei S.** – undergraduate student, Department of Computer Engineering and Information Systems, Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia, e-mail: [alex7704@mail.ru](mailto:alex7704@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 16.04.2024; одобрена после рецензирования 26.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.*

*The article was submitted 16.04.2024; approved after reviewing 26.06.2024; accepted for publication 03.07.2024.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.03:543.544.3:004.8

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12405

### Эмпирические уравнения для прогнозирования газохроматографических индексов удерживания для неподвижной фазы DB-35MS

Дмитрий Дмитриевич Матюшин, Анастасия Юрьевна Шолохова<sup>✉</sup>

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия,  
shonastya@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** На данный момент большинство работ по прогнозированию индексов удерживания по структуре молекулы посвящены стандартным неподвижным фазам: полидиметилсилоксану, 5%-фенил-метилполисилоксану и полиэтиленгликолю. Информация об индексах удерживания на этих неподвижных фазах содержится в базе данных NIST, соответственно, доступен большой набор данных для обучения и возможно применение глубокого обучения. Это позволяет создать точные и универсальные модели для прогнозирования индексов удерживания. Однако другие неподвижные фазы также активно применяются в исследованиях при хромато-масс-спектрометрической идентификации компонентов сложных смесей. Создание алгоритмов прогнозирования индексов удерживания для этих неподвижных фаз также могло бы иметь большое значение. В данной работе рассматривается задача прогнозирования индексов удерживания для неподвижной фазы DB-35MS (35%-фенил-полидиметилсилоксан). Рассмотрен набор данных об удерживании 52 летучих органических соединений, содержащихся в бутонах сирени, для этой неподвижной фазы. Предложены эмпирические уравнения, в которые входят: вычисленный с помощью глубокого обучения индекс удерживания для неподвижной фазы DB-5 (5%-фенил-метилполисилоксан) и ряд молекулярных дескрипторов, рассчитанных с помощью фреймворка RDKit. Показано, что использование сложных топологических молекулярных дескрипторов, а так же величин рассчитанных с помощью методов квантовой химии, не дает сильного повышения точности по сравнению с наиболее простыми целочисленными молекулярными дескрипторами, такими как число связей, подверженных внутреннему вращению. В то же время применение индексов удерживания для неподвижной фазы DB-5, спрогнозированных с помощью глубокого обучения, в качестве молекулярного дескриптора, приводит к сильнейшему уменьшению ошибки прогнозирования по сравнению с применением только обычных молекулярных дескрипторов. Если вместо индексов удерживания, спрогнозированных для неподвижной фазы DB-5, использовать индексы удерживания, спрогнозированные для неподвижной фазы DB-624, то также можно достигнуть относительно высокой точности прогноза. В работе представлены линейные уравнения, которые могут быть использованы на практике для вычисления индексов удерживания летучих соединений растительного происхождения, содержащих углерод, водород и кислород, для неподвижной фазы DB-35MS и аналогичных неподвижных фаз. Представлено также менее точное, но более универсальное уравнение, содержащее в себе только спрогнозированный с помощью глубокого обучения индекс удерживания для неподвижной фазы DB-5 в качестве молекулярного дескриптора. Достигнутые значения среднеквадратичной ошибки, средней абсолютной ошибки и медианной абсолютной ошибки составили 28.9, 19.3 и 11.8 единиц соответственно.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, индекс удерживания, DB-35MS, нейронные сети, машинное обучение, количественное соотношение структура-удерживание

**Благодарности:** данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы № 124041900012-4.

**Для цитирования:** Матюшин Д.Д., Шолохова А.Ю. Эмпирические уравнения для прогнозирования газохроматографических индексов удерживания для неподвижной фазы DB-35MS // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 4. С. 481-499. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12405>





Original article

## Empirical equations for the prediction of gas chromatographic retention indices for the DB-35MS stationary phase

Dmitriy D. Matyushin, Anastasia Yu. Sholokhova<sup>✉</sup>

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, shonastya@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** At the moment, most of the studies on the retention index prediction based on molecule structure are devoted to standard stationary phases: polydimethylsiloxane, 5%-phenyl-methylpolysiloxane, and polyethylene glycol. Retention index information for these stationary phases is contained in the NIST database, so a large training data set is available, and deep learning can be applied. This allows the creation of accurate and versatile retention index prediction models. However, other stationary phases are also actively used in research, for identification of components of complex mixtures using chromatography-mass spectrometry. The development of retention index prediction algorithms for these stationary phases could also be of great importance. In this paper, we consider the problem of predicting retention indices for the DB-35MS stationary phase (35%-phenyl-methylpolysiloxane). A data set of retention indices of 52 volatile organic compounds contained in lilac buds for this stationary phase is considered. Empirical equations are proposed that incorporate the retention index for the DB-5 stationary phase (5%-phenyl-methylpolysiloxane) predicted by deep learning and a number of molecular descriptors calculated using the RDKit framework. It was shown that the use of complex topological molecular descriptors, and features calculated using quantum chemistry does not provide a significant increase in accuracy compared to the simplest integer molecular descriptors, such as the number of bonds subject to internal rotation. At the same time, the use of the retention index for the DB-5 stationary phase predicted by deep learning as a molecular descriptor leads to a strong decrease in the prediction error compared to the use of only conventional molecular descriptors. When the retention indices predicted for the DB-624 stationary phase are used instead of the retention indices predicted for the DB-5 stationary phase, a relatively high prediction accuracy can also be achieved. Linear equations are presented that can be used in practice to calculate the retention indices of volatile plant compounds containing carbon, hydrogen, and oxygen for the DB-35MS stationary phase and similar stationary phases. A less accurate but more versatile equation is also presented that contains only the retention index predicted by deep learning for the DB-5 stationary phase as a molecular descriptor. The achieved values of the root-mean-square prediction error, the mean absolute prediction error, and the median absolute prediction error were 28.9, 19.3, and 11.8 units, respectively.

**Keywords:** gas chromatography, retention index, DB-35MS, neural networks, machine learning, quantitative structure-retention relationship.

**Acknowledgments:** This work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state budget theme No. 124041900012-4.

**For citation:** Matyushin D.D., Sholokhova A.Yu. Empirical equations for the prediction of gas chromatographic retention indices for the DB-35MS stationary phase. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 481-499. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12405>

### Введение

Индексы удерживания на основе *n*-алканов (т. е. значения, характеризующие удерживание молекулы относительно *n*-алканов), широко используются в газовой хроматографии [1] в качестве дополнительного фактора, позволяющего принять или отбросить кандидат при масс-спектрометрической идентификации [2]. Значение индекса удерживания главным образом зависит от структуры молекулы

и неподвижной фазы и является переносимой характеристикой, не слишком сильно зависящей от других параметров системы [1]. Индексы удерживания на основе *n*-алканов были впервые описаны Ковачем [3] для изотермических условий, а затем адаптированы для условий программирования температуры [4]. К сожалению, для большинства соединений индексы удерживания отсутствуют в базах данных [5], а также базы данных содержат в себе ошибки и неточности [5-6].

Последние годы были разработаны методы прогнозирования индексов удерживания на основе глубокого обучения (глубоких нейронных сетей) [7-9]. Однако, чтобы обучить нейронную сеть требуется большой объем данных — экспериментальные данные об индексах удерживания для десятков тысяч молекул. В связи с этим глубокое обучение применяется главным образом для прогнозирования индексов удерживания для полидиметилсилоксана (DB-1 и аналогичные неподвижные фазы), 5%-фенил-метилполисилоксана (DB-5 и аналогичные неподвижные фазы) и полиэтиленгликоля (DB-WAX и аналогичные неподвижные фазы).

Для других неподвижных фаз также важно прогнозировать индексы удерживания, так как такие неподвижные фазы применяются для хромато-масс-спектрометрического анализа сложных смесей, а справочные данные для них недоступны. Ранее нами был разработан подход для применения глубокого обучения для прогнозирования индексов удерживания и в такой ситуации [10-11]. При этом используется «двухстадийная» модель машинного обучения — на первом этапе выполняется прогнозирование индексов удерживания с помощью глубоких нейронных сетей для наиболее распространенных неподвижных фаз (DB-1, DB-5, DB-WAX). Затем эти полученные *in silico* индексы удерживания используются в качестве исходных характеристик для моделей машинного обучения или эмпирических уравнений, прогнозирующих удерживание для других неподвижных фаз. Этот подход был применен для ряда неподвижных фаз промежуточной полярности (более полярных по сравнению с DB-5, но менее полярных, чем DB-WAX) [10], а также неподвижных фаз на основе ионных жидкостей [11].

Одной из важных неподвижных фаз, селективность которой отличается от селективности стандартных неподвижных фаз, является 35%-фенил-метилполисилоксан.

Эти неподвижные фазы (например, DB-35, DB-35MS, OV-35) широко используются в аналитической практике [12-14], в том числе в новейших работах [15-16]. Работ по прогнозированию удерживания для них крайне мало, в частности, есть работы по прогнозированию удерживания замещенных полихлорированных бифенилов [17-18]. Есть публикация, в которой индексы удерживания для DB-35MS рассчитаны на основе индексов удерживания для HP-5MS, но в этом случае потребовалось знать экспериментальные индексы удерживания [19], модель была разработана только для конкретной пары условий, а также использовалось несвободное программное обеспечение Dragon.

В работе [20] рассматривалось прогнозирование времен удерживания (для одних конкретных хроматографических условий) ряда пестицидов и токсикантов для неподвижной фазы DB-35MS. Такой подход не является переносимым, и такие модели не могут быть использованы другими исследователями. Рассматривалось и прогнозирование индексов удерживания для гомологических рядов галогеналканов [21], однако такие уравнения не могут быть рассмотрены как универсальные и имеющие прогностическую силу. Также такие неподвижные фазы исследовались и с применением других методов [22-23]. Несмотря на большой интерес к таким неподвижным фазам и наличие ряда работ, посвященных прогнозированию удерживания для них, надежного и универсального метода, позволяющего прогнозировать индексы удерживания для 35%-фенил-метилполисилоксана и различных классов аналитов, исходя непосредственно из структуры аналита, на данный момент не существует. Целью данной работы является разработка такого метода, который позволит осуществить прогнозирование индексов удерживания для этих неподвижных фаз для летучих соединений растительного происхождения.

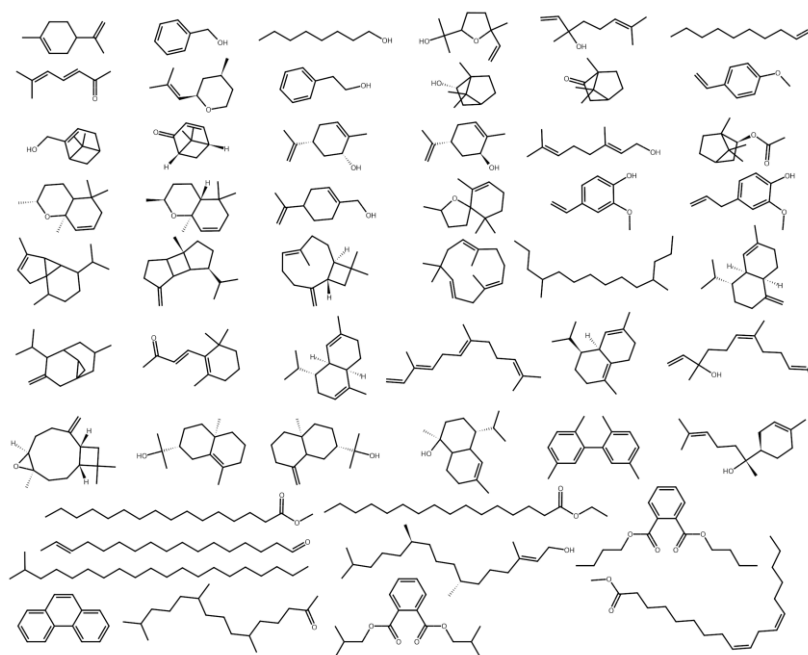


Рис. 1. Структурные формулы 52 летучих органических соединений из бутонов сирени, рассмотренных в данной работе.

Fig. 1. Structural formulas of 52 volatile organic compounds from lilac buds considered in this work.

### Методы и набор данных

Для обучения моделей машинного обучения для прогнозирования индексов удерживания необходим набор экспериментальных данных. В данной работе набор данных был взят из статьи [14]. В этой статье выполнялся анализ компонентов эфирных масел, извлеченных из бутонов сирени. Авторами приведены данные об удерживании 95 компонентов эфирных масел на двух неподвижных фазах: HP-5MS или DB-35MS. Использовались капиллярные хроматографические колонки длиной 30 м, толщиной 0.25 мм, с толщиной слоя 0.25 мкм. Поскольку авторы не пользовались стандартными образцами и применяли только идентификацию с помощью масс-спектрометрии, то отнесение структурной формулы к хроматографическому пику может быть ненадежным. В связи с этим рассматривались только соединения, для которых есть информация об удерживании на обеих неподвижных фазах, а также не рассматривались соединения, структура

которых была установлена с помощью более сложных эвристических методов. Предполагается, что таким образом были отобраны соединения, структура которых установлена наиболее надежно. Для части соединений не было возможно однозначно установить структурную формулу, исходя из данных, приведенных авторами [14]. В итоге был составлен набор данных об индексах удерживания (неподвижная фаза DB-35MS) для 52 молекул. Большая часть этих молекул содержит кислород, и ни одна из них не содержит азот и другие элементы, кроме кислорода, углерода, водорода. Структуры соединений весьма разнообразны. Структурные формулы рассмотренных 52 соединений изображены на рис. 1.

Для каждого соединения индекс удерживания зарегистрирован при трех скоростях нагрева (режим программирования температуры): 2, 4 или 6°C/мин, начальная температура составляла 80°C. Мы рассматривали среднее арифметическое значений, полученных при разных скоростях нагрева. Индекс удерживания



практически линейно зависит от скорости нагрева в режиме программирования температуры [24], таким образом, это среднее значение для большинства молекул близко к индексу удерживания при 4°C/мин. Тем не менее такое усреднение может вносить ошибку. Для сравнения было так же рассмотрено прогнозирование индексов удерживания, полученных для одной конкретной скорости нагрева, а не «средних» индексов удерживания. Более подробно этот вопрос рассмотрен ниже. Молекулярная масса этих соединений находится в диапазоне от 108 до 296 Да. Индекс удерживания (неподвижная фаза DB-35MS) находится в диапазоне от 1095 до 2205. Более подробная информация об условиях хроматографирования, образцах бутонов сирени, а также «сырые» значения индексов удерживания содержатся в соответствующей работе [14].

Для построения линейных уравнений, связывающих молекулярные дескрипторы (легко рассчитываемые величины, характеризующие структуру молекулы, см. ниже) с индексами удерживания, было использовано ранее разработанное в нашей лаборатории программное обеспечение CHERESHNYA [11, 25] (версия 0.0.2-alpha1). Использовался пошаговый (stepwise) метод отбора молекулярных дескрипторов (МД): в этом методе МД отбираются один за другим. На каждом шаге отбирается МД, значение статистической значимости многомерной линейной регрессии ( $f$ -тест) для которого наибольшее с учетом ранее отобранных МД. Для оценки важности (значимости) МД процедура отбора выполнялась 200 раз, каждый раз из набора данных удалялась случайным образом одна молекула. Ранее [11] было показано, что процедура отбора МД является невоспроизводимой при незначительном изменении набора данных. За счет многократного повторения возможно добиться более надежной оценки значимости МД. Подробное описание этой процедуры дано в предыдущей работе [11].

Использовались (посредством программы CHERESHNYA) 2D молекулярные дескрипторы, генерируемые фреймворком RDKit (версия 2023.09.4) [26]. Полный набор МД включал в себя 208 МД. Половина из них (104) – это целочисленные величины с очевидным физическим смыслом, характеризующие наличие и количество тех или иных фрагментов в молекулах или, например, число валентных электронов. Другая половина (104) – это весьма разнообразные дескрипторы. Часть из них имеет простой физический смысл (в это число, например, входит молекулярная масса, длина самой длинной углеродной цепи), физический смысл других более сложный. Например, семейство МД BCUT представляет собой значения собственных значений матриц связности молекул (с модифицированными диагональными элементами), [27-28]. Несколько из рассмотренных МД составляют МД, характеризующие какие-то свойства молекул, например  $\log P$ , молекулярную рефракцию. Они рассчитываются с помощью аддитивных схем и других моделей [29]. Все МД кратко описаны в документации RDKit [26], а более полное описание содержится в соответствующих публикациях, ссылки на которые приведены в этой документации. Все эти МД объединяет то, что они могут быть детерминистично и быстро (за доли секунды на одном ядре современного процессора) рассчитаны непосредственно на основе двумерной структуры молекулы без вычисления трёхмерных координат. Методы квантовой химии, молекулярной динамики при этом не используются.

Также рассматривался сокращенный набор МД: при этом рассматривались только 104 МД, в названии которых содержится фрагмент «Count», «Num» или «fr». Все эти МД являются целочисленными и имеют прозрачный физический смысл, очевидный из названия. Например, «NumRotatableBonds» – МД представляющий собой количество связей,

подверженных вращению, а «fr\_benzene» – количество бензольных колец. МД, значение которых является константой для всех рассматриваемых молекул, а также МД с точностью до линейной зависимости, совпадающие с другими МД, в автоматическом режиме исключены с помощью программного обеспечения CHERESHNYA.

Помимо МД, вычисленных с помощью фреймворка RDKit, в качестве МД рассматривались индексы удерживания для неподвижных фаз DB-5, DB-WAX и DB-624 (6%-цианопропилфенил)-метилполисилоксан. Соответствующие МД обозначены как RI\_DB-5, RI\_DB-WAX, RI\_DB-624. Индексы удерживания для этих неподвижных фаз в автоматическом режиме вычисляются с помощью ранее разработанного нами программного обеспечения. Модели для их прогнозирования подробно описаны в предыдущей работе [10]. Именно использование этих индексов удерживания в качестве МД позволяет достигнуть высокой точности прогноза. В данной работе мы рассматриваем традиционное для хемоинформатики определение МД [30], а именно мы называем термином МД численные величины, характеризующие (представляющие) структуру молекулы, которые могут быть легко и однозначно рассчитаны на основе структуры молекулы. В этом смысле спрогнозированные с помощью ранее опубликованных (и обученных на совершенно других наборах данных вне рамок этой работы) моделей глубокого обучения индексы удерживания могут быть рассмотрены в качестве МД. Для их вычисления используются глубокие нейронные сети [10].

Для сравнения эффективности различных типов МД в качестве МД так же были рассмотрены дипольный момент и поляризуемость, рассчитанные с помощью квантовохимического пакета nwchem (версия 7.2.3) [31]. Была использована теория функционала плотности, базис-

ный набор 6-311G\*, гибридный функционал PBE0 [32]. Начальное приближение трёхмерных координат атомов было получено с помощью пакета Open Babel 3.0.0 [33], минимизация потенциальной энергии (оптимизация структуры) была выполнена с помощью модели машинного обучения ANI-1cscx [34] и программного обеспечения TorchANI (версия 2.2.4) [35]. Эта модель позволяет оценивать потенциальную энергию молекулы с точностью, сравнимой с современными *ab initio* методами [34, 36]. Поляризуемость была оценена с помощью опции «response» программы nwchem, поле было задано как 1 (атомные единицы) и частота 0. В качестве значения поляризуемости рассматривалось среднее значение диагональных компонентов матрицы поляризуемости.

Все линейные уравнения для прогнозирования индексов удерживания построены с помощью метода наименьших квадратов, оценки точности выполнены с помощью «10-fold» кросс-валидации: набор данных случайно разбивался на 10 подмножеств, каждое из которых по очереди рассматривалось в качестве тестового набора. Кросс-валидация повторена 200 раз со случайным удалением одной молекулы из набора данных и случайным разбиением на 10 подмножеств. В качестве метрик для оценки точности использовались среднеквадратичная ошибка (СКО), средняя абсолютная ошибка (САО), медианная абсолютная ошибка (МАО) и коэффициент детерминации  $R^2$ .

### Обсуждение результатов

Отбор молекулярных дескрипторов для построения моделей. На рис. 2 показана зависимость метрик точности (СКО и МАО) от количества отобранных МД для четырех различных наборов МД. Все четыре набора включают полный набор МД, рассчитанных при помощи пакета RDKit. Три набора также включают один из МД RI\_DB-5, RI\_DB-624 или RI\_DB-

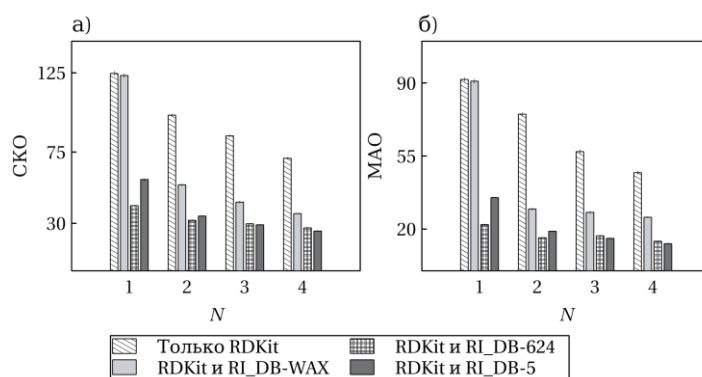


Рис. 2. Зависимость точности прогнозирования (среднеквадратичной (а) и медианной абсолютной (б) ошибки) индекса удерживания для неподвижной фазы DB-35MS от количества молекулярных дескрипторов ( $N$ ), выбранных для четырех наборов молекулярных дескрипторов.

Fig. 2. Dependence of the prediction accuracy (root-mean-square (a) and median absolute (b) errors) of the retention index for the stationary phase DB-35MS on the number of molecular descriptors ( $N$ ) selected for four sets of molecular descriptors.

WAX. Следует отметить, что использование индексов удерживания, полученных *in silico* с помощью глубокого обучения, приводит к чрезвычайно сильному повышению точности по сравнению с МД из пакета RDKit. Наилучшая точность достигается при использовании RI\_DB-5, на втором месте идет набор, содержащий RI\_DB-624. Для этих наборов при использовании пошагового метода отбора на первом шаге всегда отбираются именно эти МД. Для набора, содержащего RI\_DB-WAX, этот МД отбирается на втором шаге пошагового алгоритма, поэтому, когда количество используемых МД равно 1, то точность с использованием RI\_DB-WAX совпадает с точностью, достигаемой без его использования. Ошибка сильно уменьшается во всех случаях при переходе от 1 к 2 отбираемым МД. Это показывает, что RI\_DB-5, RI\_DB-624 и RI\_DB-WAX в одиночку не способны обеспечить высокой точности прогноза, и именно использование их вместе с другими МД в качестве одного из МД позволяет добиться высокой точности прогноза.

При использовании большого числа МД ( $>5$ ) точность (даже определяемая с помощью кросс-валидации) существенно улучшается. Однако это достигается за

счет «запоминания» моделью особенностей набора данных, содержащего много однотипных соединений, и приводит к нефизичным уравнениям, не имеющим реальной прогностической силы. Чтобы избежать таких уравнений, мы ограничились уравнениями, содержащими четыре МД: индекс удерживания, полученный с помощью глубокого обучения, и еще три МД. Далее рассматриваются именно такие уравнения. Также ниже везде используются набор МД, содержащий МД, сгенерированные с помощью пакета RDKit, и МД RI\_DB-5, дающий наилучшую точность.

На рис. 3 показаны результаты оценки важности МД, характеризуемой вероятностью  $p$  быть отобранным с помощью пошагового метода. Вероятность быть отобранным существенно отличается от 1. Это показывает, что использование однократной процедуры отбора не может быть надежным методом оценки важности МД, и из результатов такой процедуры нельзя делать физико-химических выводов. МД FpDensityMorgan2 характеризует количество ненулевых битов в молекулярном отпечатке пальцев, что, в свою очередь, характеризует количество и разнообразие различных фрагментов (субструктур) в молекуле. МД MolMR

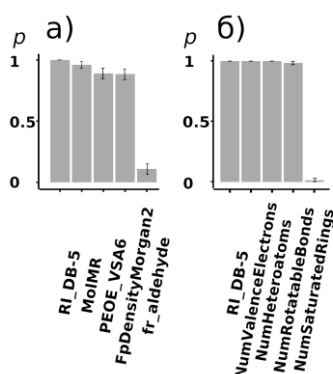


Рис. 3. Вероятность  $p$  выбора молекулярного дескриптора при прогнозировании индекса удерживания; использовался полный набор молекулярных дескрипторов из пакета RDKit (а) или сокращенный набор целочисленных молекулярных дескрипторов с четким физическим смыслом (б), а также молекулярный дескриптор RI\_DB-5.

Fig. 3. Probability  $p$  of choosing a molecular descriptor when predicting the retention index; a complete set of molecular descriptors from the RDKit package (a) or an abbreviated set of integer molecular descriptors with a clear physical meaning (b), as well as the RI\_DB-5 molecular descriptor were used.

означает оцененную с помощью аддитивной схемы величину молекулярной рефракции. МД PEOE\_VSA6 характеризует доступную поверхность атомов, заряд по Гастейгеру для которых находится в диапазоне  $[-0.1; -0.05]$ . Несмотря на то, что эти МД не являются «черным ящиком» и имеют определенный физический смысл, вычислить их без использования специального программного обеспечения невозможно, а физический смысл весьма сложный для интерпретации.

В связи с этим был рассмотрен сокращенный набор МД, содержащий лишь целочисленные МД с прозрачным физическим смыслом, очевидным из названия. Так, МД NumRotatableBonds, NumHeteroatoms, NumValenceElectrons означают количество связей, подверженных внутреннему вращению, количество атомов, не являющихся атомами углерода и водорода, и количество валентных электронов. Необходимо уточнить, что NumHeteroatoms – число всех атомов, кроме углерода и водорода, в том числе не входящих в цикл и в главную цепь. Так как наш набор данных содержит в себе только углеводороды и кислородсодержащие молекулы, то фактически речь идет о числе

атомов кислорода. Более подробное обсуждение границ применимости наших моделей дано ниже. Эти МД могут быть рассчитаны даже без применения специального программного обеспечения. Их использование является предпочтительным для получения простых и интерпретируемых уравнений для прогнозирования индексов удерживания.

Добавление к рассматриваемым наборам МД, рассчитанных с помощью теории функционала плотности: дипольного момента и поляризуемости, не влияет на описанные выше результаты. В данной работе МД для построения уравнений отбираются не «вручную» на основе априорной важности, а автоматически, с помощью пошагового алгоритма, на каждом шагу которого выбирается МД [11], наиболее сильно повышающий значимость линейной регрессии (см. выше). К сожалению, ни при использовании полного набора МД RDKit, ни при использовании сокращенного набора МД с понятным физическим смыслом, вне зависимости от того, используются или нет рассчитанные с помощью машинного обучения индексы удерживания в качестве МД, дипольный момент и поляризуемость не

Таблица 1. Точность прогноза индексов удерживания для неподвижной фазы DB-35MS с помощью линейных моделей; приведены средние значения метрик точности для 200 повторов кросс-валидации и доверительные интервалы ( $N = 200$ ;  $p = 0.95$ ; отбирается не более 4 молекулярных дескрипторов; молекулярная рефракция, молекулярная масса, поляризуемость (атомные единицы) и дипольный момент (Дб) обозначены MolMR,  $M$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$ , соответственно

Table 1. Accuracy of prediction of retention indices for the stationary phase DB-35MS using linear models; average values of accuracy metrics for 200 cross-validation repeats and confidence intervals are given ( $N = 200$ ;  $p = 0.95$ ; no more than 4 molecular descriptors are selected; molecular refraction, molecular weight, polarizability (atomic units) and the dipole moment (Db) are denoted by MolMR,  $M$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$ , respectively

Набор молекулярных дескрипторов	СКО	CAO	MAO
Полный набор RDKit	71.6 ± 0.6	57.4 ± 0.5	47.6 ± 0.8
Полный набор + RI_DB-624	27.4 ± 0.3	19.7 ± 0.2	14.0 ± 0.2
Полный набор + RI_DB-5	25.2 ± 0.3	18.3 ± 0.2	12.8 ± 0.2
Сокращенный набор RDKit	91.4 ± 1.0	72.6 ± 0.9	63.9 ± 1.6
Сокращенный набор + RI_DB-624	27.7 ± 0.3	20.5 ± 0.3	16.1 ± 0.3
Сокращенный набор + RI_DB-WAX	37.0 ± 0.6	27.7 ± 0.3	22.3 ± 0.5
Сокращенный набор + RI_DB-5	28.9 ± 0.5	19.3 ± 0.3	11.8 ± 0.3
Только RI_DB-624	41.2 ± 0.4	31.0 ± 0.3	22.5 ± 0.5
Только RI_DB-5	57.4 ± 0.6	44.5 ± 0.5	34.7 ± 0.3
RI_DB-WAX, RI_DB-624, RI_DB-5	33.0 ± 0.4	24.6 ± 0.3	21.4 ± 0.3
$M$ , $\alpha$ , $\mu$	144.2 ± 2.2	103.8 ± 1.3	75.6 ± 1.2
MolMR, $M$ , $\alpha$ , $\mu$	139.9 ± 1.2	102.8 ± 1.2	84.7 ± 1.1
RI_DB-5, MolMR, $M$ , $\alpha$ , $\mu$	34.1 ± 0.3	25.5 ± 0.3	17.2 ± 0.2

отбираются пошаговым алгоритмом в числе первых четырех МД.

Линейные уравнения для прогнозирования индексов удерживания. В таблице 1 показана точность прогнозирования индексов удерживания, достигаемая при использовании разных наборов МД. Хорошо видно, что при использовании RI\_DB-624 или RI\_DB-5 точность, достигаемая при применении полного и сокращенного наборов МД, полученных с помощью пакета RDKit, практически не отличается. Таким образом, использование именно сокращенного набора МД из пакета RDKit является наиболее целесообразным. Также видно, что относительно высокую точность можно получить с использованием RI\_DB-WAX, RI\_DB-624 и RI\_DB-5 без применения МД из пакета

RDKit. В целом достигнутая точность является весьма высокой примерно на том же уровне, что и точность прогноза для аналогичных соединений (эфирные масла и летучие соединения растительного происхождения) на других неподвижных фазах [10]. В работе [14], данные из которой использованы в настоящей работе, информация об индексах удерживания приведена для трех скоростей нагрева (режим программирования температуры). Среднеквадратичное, среднее абсолютное и медианное абсолютное отклонение между индексами удерживания, зарегистрированными при наименьшей и наибольшей скоростях нагрева, составляют 10.2, 6.7 и 4.5 соответственно. Это меньше, чем достигнутая ошибка прогнозирования, однако ошибка прогнозирования достаточно низкая,



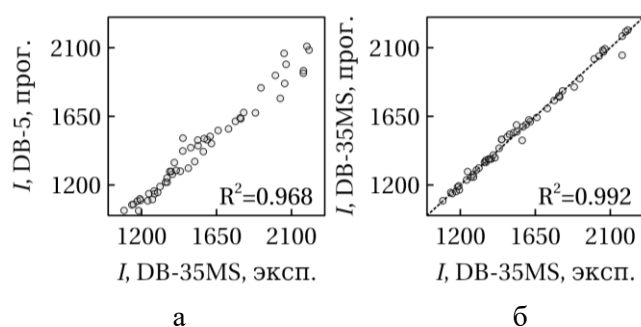


Рис. 4. Корреляция между экспериментальным (эксп.) индексом удерживания ( $I$ ) для неподвижной фазы DB-35MS и спрогнозированными (прог.) индексами удерживания для неподвижных фаз DB-5 (а) и DB-35MS (б).

Fig. 4. Correlation between the experimental (exp.) retention index ( $I$ ) for the stationary phase DB-35MS and the predicted (prog.) retention indices for the stationary phases DB-5 (a) and DB-35MS (b).

чтобы использовать такой прогноз при масс-спектральной идентификации.

На рис. 4 показаны корреляции между наблюдаемыми индексами удерживания для неподвижной фазы DB-35MS и спрогнозированными индексами удерживания для неподвижных фаз DB-5 и DB-35MS. Из рис. 4 и таблицы 1 видно, что уравнения, содержащие спрогнозированный с помощью глубокого обучения индекс удерживания и три МД из пакета RDKit, дают существенно лучшую точность прогноза, чем уравнения, содержащие только один полученный с помощью глубокого обучения индекс удерживания. Это показывает, что такие индексы удерживания должны рассматриваться именно как МД при прогнозировании индексов удерживания для нестандартных неподвижных фаз. Не давая высокой точности в качестве единственного значения-предиктора, они позволяют построить точное уравнение вместе с другими МД.

Для сравнения была оценена точность прогнозирования индексов удерживания с помощью линейных уравнений, не включающих МД из пакета RDKit, отбираемых с помощью пошагового алгоритма. При этом были рассмотрены следующие МД: дипольный момент и поляризуемость, вычисленные с помощью теории функционала плотности (про-

граммное обеспечение pwchem), молекулярная рефракция (пакет RDKit, линейная модель), молекулярная масса, индекс удерживания для неподвижной фазы DB-5 (программное обеспечение SVEKLA). Соответствующие метрики точности также приведены в таблице 1. Видно, что применение величин, рассчитанных с помощью методов квантовой химии, не позволяет достигнуть высокой точности прогнозирования индексов удерживания без использования полученного с помощью глубокого обучения индекса удерживания для неподвижной фазы DB-5.

В таблице 2 приведены примеры готовых линейных уравнений, которые можно использовать для оценки индекса удерживания для неподвижной фазы DB-35MS. Спрогнозированные с помощью глубокого обучения индексы удерживания можно рассчитать с помощью разработанного нашей группой интерактивного программного обеспечения с открытым исходным кодом SVEKLA [37] и CHERESHNYA [25]. Программное обеспечение является бесплатным и доступно онлайн. Значения молекулярных дескрипторов из пакета RDKit можно также рассчитать с помощью программного обеспечения CHERESHNYA [25] или непосредственно с помощью пакета RDKit [26]. МД из сокращенного набора

Таблица 2. Уравнения для прогнозирования индексов удерживания на неподвижной фазе DB-35MS ( $RI_{DB-35MS}$ ), исходя из молекулярных дескрипторов и индекса удерживания для неподвижной фазы DB-5, полученного с помощью машинного обучения; молекулярная рефракция, молекулярная масса, поляризуемость (атомные единицы) и дипольный момент (Дб) обозначены MolMR,  $M$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$  соответственно

Table 2. Equations for predicting retention indices in the non-mobile phase DB-35MS ( $RI_{DB-35MS}$ ) based on molecular descriptors and retention index for the stationary phase DB-5 obtained using machine learning; molecular refraction, molecular weight, polarizability (atomic units) and dipole moment (Db) are indicated by MolMR,  $M$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$ , respectively

$N$	Equation	$R^2$
1	$RI_{DB-35MS} = -41.8 + 1.3444 * RI_{DB-5} - 5.06 * NumRotatableBonds + 30.02 * NumHeteroatoms - 4.39 * NumValenceElectrons$	0.992
2	$RI_{DB-35MS} = -74.2 + 0.1353 * RI_{DB-WAX} + 0.6263 * RI_{DB-624} + 0.3017 * RI_{DB-5}$	0.989
3	$RI_{DB-35MS} = 82.6 + 1.0225 * RI_{DB-5}$	0.968
4	$RI_{DB-35MS} = 406.6 - 1.39 * \alpha + 17.97 * \mu + 9.09 * MolMR + 4.01 * M$	0.798
5	$RI_{DB-35MS} = 7.4 + 1.4458 * RI_{DB-5} + 0.33 * \alpha - 4.01 * \mu - 9.52 * MolMR$	0.988

МД сравнительно легко рассчитать непосредственно из структуры даже без специального программного обеспечения. Таким образом, представленные в таблице 2 уравнения являются готовыми к использованию и могут быть применены на практике. Все многомерные корреляции, приведенные в таблице 2 являются статистически значимыми, значение  $f$ -теста [11] находится в диапазоне ~50-2000, вероятность того, что наблюдаемая корреляция является случайной ( $p$ -value), не превосходит  $10^{-16}$  для всех уравнений.

Достигнутая в этой работе точность прогнозирования индексов удерживания находится на том же уровне, что и точность моделей, использующих глубокое обучение для других неподвижных фаз высокой и промежуточной полярности и аналогичных соединений (разнообразные летучие соединения растительного происхождения, эфирные масла). Модели, не использующие глубокое обучение для аналогичных соединений и неподвижных фаз, дают существенно худшую точность [38-42]. Соответствующие значения метрик точности приведены в таблице 3. Авторам неизвестны работы, в которых для каких-либо неподвижных фаз была до-

стигнута существенно более высокая точность прогнозирования индексов удерживания для разнообразных соединений, принадлежащих к разным классам, в т.ч. полифункциональных. Соизмеримую точность демонстрируют лучшие и наиболее современные из прогностических моделей [43] для неполярных неподвижных фаз (например, DB-1, DB-5), однако для неподвижных фаз более высокой полярности (см. таблицу 3) точность существующих моделей намного ниже. Весьма точными могут быть и некоторые модели [44-45], обученные для очень узкого класса химических соединений, например, серии однопипных изомеров или нескольких гомологических рядов, похожих по своей структуре. Однако это существенно более простая задача, и такие модели не могут быть использованы на практике при анализе большинства реальных объектов.

Прогнозирование индексов удерживания для разных скоростей нагрева. Хорошо известно, что индексы удерживания зависят от температуры в изотермическом режиме [46]. В режиме программирования температуры индексы удерживания также зависят от скорости нагрева, при этом для одних веществ эта

Таблица 3. Сравнение приведенных в предшествующих работах метрик точности прогнозирования индексов удерживания компонентов эфирных масел и других летучих веществ растительного происхождения для различных неподвижных фаз и наборов данных

Table 3. Comparison of the accuracy metrics given in previous studies for predicting retention indices of components of essential oils and other volatile substances of plant origin for various non-mobile phases and data sets

Неподвижная фаза	СКО	САО	МАО	Количество молекул	Источник
DB-35MS	28.9	19.3	11.8	52	Эта работа
Полиэтиленгликоль	125.4	89.8	68.6	1169	[38]
Полиэтиленгликоль	177.3	139.0	123.5	427	[39]
Полиэтиленгликоль	86.1	46.6	26.1	1169	[10]*
Полиэтиленгликоль	58.8	40.4	26.4	427	[10]*
DB-624	54.2	32.5	19.2	545	[40]
DB-624	36.8	24.3	16.7	545	[10]*
DB-225	179.9	**	**	269	[41]
DB-1701	56.1	37.1	20.0	36	[10]*
OV-17	58.8	47.3	42.9	192	[42]
OV-17	43.8	30.7	22.5	192	[10]*

\*работа научной группы авторов; \*\*не указано в источнике

зависимость выражена сильно, а для других практически отсутствует [24]. Кроме того, индекс удерживания зависит и от других экспериментальных условий, например, от толщины слоя неподвижной фазы, начальной температуры [47]. В идеале для прогнозирования индексов удерживания должны учитываться не только структура молекулы и тип (структура) неподвижной фазы, но и все экспериментальные условия. К сожалению, на практике это невозможно из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных. Частичный же учет условий, например, обучение различных моделей для различных скоростей нагрева может не привести к значительному повышению точности, так как зависимость индекса удерживания от скорости нагрева неодинакова для различных хроматографических систем [24]. Так как учет всех экспериментальных условий невозможен, то разумно применить приближение, в котором индекс удерживания зависит только от структуры молекулы и типа

неподвижной фазы, а влияние остальных факторов рассматривать как случайную ошибку. В связи с этим наиболее частым [7-10, 43] является подход (использованный и в этой работе), в котором разница в условиях, в которых получены индексы удерживания, игнорируется и осуществляется прогнозирование неких «усредненных» индексов удерживания.

Тем не менее, так как в нашем случае доступны индексы удерживания для трёх скоростей нагрева (режим программирования температуры) и интересно рассмотреть точность прогноза для каждой из скоростей нагрева в отдельности. Такие данные (аналогичные таблице 1) приведены в таблице 4. Все основные закономерности, касающиеся значимости тех или иных МД, в этом случае такие же, как и при использовании «усредненных» индексов удерживания. Точность прогноза (значения метрик точности) в этом случае так же почти не отличается от представленных в таблице 1. Это доказывает обос

Таблица 4. Точность прогноза индексов удерживания для неподвижной фазы DB-35MS с помощью линейных моделей; различные скорости нагрева  $r$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ); обозначения аналогичные использованным в таблице 1.

Table 4. Accuracy of prediction of retention indices for a fixed phase DB-35MS using linear models; different heating rates  $r$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ); designations similar to those used in Table 1.

Набор молекулярных дескрипторов	$r = 2$			$r = 4$			$r = 6$		
	СКО	CAO	MAO	СКО	CAO	MAO	СКО	CAO	MAO
Полный набор RDKit	70.1 $\pm$ 0.7	55.8 $\pm$ 0.7	45.9 $\pm$ 1.0	73.1 $\pm$ 0.6	59.1 $\pm$ 0.6	50.2 $\pm$ 0.8	72.5 $\pm$ 0.7	57.7 $\pm$ 0.6	48.2 $\pm$ 0.9
Полный набор + RI_DB-5	24.4 $\pm$ 0.3	17.7 $\pm$ 0.2	13.6 $\pm$ 0.2	27.2 $\pm$ 0.3	20.0 $\pm$ 0.2	14.3 $\pm$ 0.2	24.9 $\pm$ 0.3	18.4 $\pm$ 0.2	13.3 $\pm$ 0.2
Сокращенный набор + RI_DB-5	28.2 $\pm$ 0.5	19.2 $\pm$ 0.3	12.8 $\pm$ 0.2	30.5 $\pm$ 0.5	20.2 $\pm$ 0.3	12.5 $\pm$ 0.2	27.8 $\pm$ 0.5	18.5 $\pm$ 0.3	12.4 $\pm$ 0.3
Только RI_DB-5	55.9 $\pm$ 0.6	43.2 $\pm$ 0.4	32.9 $\pm$ 0.2	59.9 $\pm$ 0.6	45.9 $\pm$ 0.5	35.9 $\pm$ 0.4	57.9 $\pm$ 0.7	45.2 $\pm$ 0.4	35.8 $\pm$ 0.5
MolMR, $M$ , $\alpha$ , $\mu$	141.0 $\pm$ 2.0	102.8 $\pm$ 1.2	82.7 $\pm$ 1.2	143.2 $\pm$ 2.2	104.7 $\pm$ 1.2	88.8 $\pm$ 1.3	144.2 $\pm$ 2.3	104.8 $\pm$ 1.2	85.4 $\pm$ 1.4
RI_DB-5, MolMR, $M$ , $\alpha$ , $\mu$	32.8 $\pm$ 0.3	23.8 $\pm$ 0.3	16.2 $\pm$ 0.2	36.0 $\pm$ 0.4	27.5 $\pm$ 0.3	20.0 $\pm$ 0.3	34.2 $\pm$ 0.3	26.5 $\pm$ 0.3	20.6 $\pm$ 0.3

нованность подхода с усреднением индексов удерживания для различных скоростей нагрева.

Тестирование с применением внешнего набора данных и границы применимости. Обучающий набор, использованный в данной работе, не содержит в себе молекул, содержащих атомы азота, фосфора, серы, галогенов (рис. 1). Таким образом, маловероятно, что формулы из таблицы 2 позволят получить точные прогнозы для таких молекул. Область применимости этих формул ограничена лишь соединениями, аналогичными представленным на рис. 1, т. е. состоящим из углерода, водорода и кислорода, летучим соединениям растительного происхождения. В работе [20] имеются данные об временах удерживания ряда пестицидов и токсикантов на неподвижной фазе DB-35MS. Большинство этих соединений содержат серу, фосфор или хлор. Нами были выбраны 8 из них, которые содержат лишь углерод, водород, кислород и азот. Логарифмы времен удерживания коррелируют со спрогнозированными

индексами удерживания для неподвижных фаз DB-5 и DB-35MS. На рис. 5 показаны корреляции между спрогнозированными индексами удерживания, а также спрогнозированными авторами работы [20] логарифмами времен удерживания и экспериментально наблюдаемыми логарифмами времен удерживания.

Наиболее сильная корреляция наблюдается со спрогнозированными индексами удерживания для неподвижной фазы DB-5, на втором месте идет прогноз, сделанный авторами [20] с помощью регрессии на опорных векторах. Самая слабая корреляция наблюдается с прогнозом, сделанным авторами [20] с помощью линейной модели. Все наблюдаемые значения весьма близки. Авторы работы [20] обучали свои модели для прогнозирования времен удерживания для одного конкретного хроматографического режима. В нашем случае наши универсальные модели показывают примерно такую же или даже немного луч-

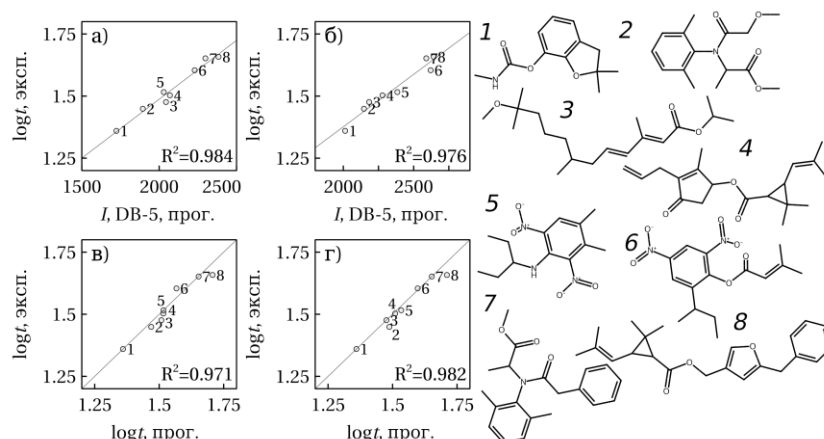


Рис. 5. Корреляция между наблюдаемым (эксп.) логарифмом времени удерживания (мин.) на неподвижной фазе DB-35MS для ряда соединений и спрогнозированными (прог.) величинами. В качестве спрогнозированных величин выступают: а) индекс удерживания на неподвижной фазе DB-5, спрогнозированный с помощью глубокого обучения; б) индекс удерживания на неподвижной фазе DB-35MS; в) логарифм времени удерживания, спрогнозированный с помощью линейной модели; г) логарифм времени удерживания, спрогнозированный с помощью метода опорных векторов.

Fig. 5. Correlation between the observed (exp.) logarithm of retention time (min.) in the stationary phase DB-35MS for a number of compounds and predicted (prog.) values. The predicted values are: a) the index of retention on the stationary phase DB-5, predicted using deep learning; b) the index of retention in the stationary phase DB-35MS; c) the logarithm of retention time, predicted using a linear model; d) the logarithm of retention time, predicted using the support vector regression method.

шую точность по сравнению с построенными ими моделями. Однако для соединений, содержащих атомы других элементов, помимо углерода, кислорода, водорода, можно порекомендовать использовать более универсальное уравнение 3 из таблицы 2, так как такие соединения находятся за границами применимости уравнения 1.

Модель, использованная для расчета RI\_DB-5, была обучена с использованием базы данных NIST 17. Необходимо отметить, что для соединений, которые входят в данную базу данных, может наблюдаться существенно лучшая точность прогноза, чем для соединений, которые в нее не входят, это будет влиять и на точность прогнозирования индекса удерживания для неподвижной фазы DB-35MS. Однако, т. к. в базу данных NIST 17 входит на несколько порядков больше соединений, чем количество соединений, для которых есть информация об индексах удерживания для неподвижной фазы DB-

35MS, уравнения из таблицы 2 могут быть использованы для оценки этих индексов удерживания.

## Заключение

Прогнозирование индексов удерживания на основе структуры молекулы является важной задачей: так как базы данных содержат индексы удерживания далеко не для всех соединений и лишь для стандартных неподвижных фаз, то именно такие прогнозы могут быть использованы при хромато-масс-спектрометрической идентификации. Неподвижные фазы на основе 35%-фенил-метилполисилоксана широко применяются на практике, однако надежные и универсальные подходы к прогнозированию индексов удерживания для таких неподвижных фаз на данный момент отсутствуют. В ходе данной работы были разработаны модели для прогнозирования индексов удерживания для таких неподвижных фаз.



Добиться удовлетворительной точности прогноза для таких неподвижных фаз возможно только с применением «двухстадийного подхода». Модели, основанные на глубоких нейронных сетях, обученные с использованием базы данных NIST 17, используются для прогнозирования индекса удерживания для популярных неподвижных фаз. Затем строится линейное уравнение, включающее в себя эти спрогнозированные индексы удерживания и молекулярные дескрипторы, для вычисления требуемых индексов удерживания. Индексы удерживания, полученные с помощью глубокого обучения, с использованием ранее опубликованных моделей, могут быть рассмотрены именно как молекулярные дескрипторы, согласно определению – это численные величины, характеризующие молекулу, которые могут быть быстро и однозначно рассчитаны на основе структуры. Такой подход существенно превосходит по точности традиционный подход, не использующий глубокое обучение.

При построении моделей был использован набор данных об индексах удерживания 52 летучих органических веществ, содержащихся в бутонах сирени. Часть из этих веществ являются углеводородами, остальные состоят из кислорода, водорода и углерода. Соединения имеют довольно сложную и разнообразную структуру, многие являются полифункциональными. Соответственно, область применимости наиболее точной из полученных моделей ограничена таким классом молекул: разнообразные летучие органические соединения, не содержащие азот, серу и другие элементы, в частности растительного происхождения. Для оценки индексов удерживания других соединений, в частности азотсодержащих, может

быть рекомендовано уравнение, включающее в себя только индекс удерживания для неподвижной фазы DB-5, полученный с помощью глубокого обучения.

Топологические молекулярные дескрипторы дают лишь незначительное увеличение точности по сравнению с простыми целочисленными молекулярными дескрипторами (такими как число валентных электронов и число связей, подверженных внутреннему вращению). Дипольный момент и поляризуемость, рассчитанные с помощью теории функционала плотности, также не дают никаких преимуществ в точности по сравнению с простейшими целочисленными молекулярными дескрипторами. Точность моделей для прогнозирования индексов удерживания характеризуется значениями среднеквадратичной ошибки, средней абсолютной ошибки и медианной абсолютной ошибки, которые составляют 28.9, 19.3 и 11.8 единиц соответственно. Точность полученной модели выше, чем точность известных авторам моделей для прогнозирования индексов удерживания аналогичных соединений: органических молекул растительного происхождения (в том числе компонентов эфирных масел), разнообразной структуры. Все расчеты могут быть выполнены с помощью разработанного нами свободного программного обеспечения с открытым исходным кодом CHERESHNYA [25].

### **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. Tarjan G., Nyiredy S., Györ M., Lombosi E. R., Lombosi T. S., Budahegyi M. V., Mészáros S.Y., Takács J. M., Thirtieth anniversary of the retention index according to

Kováts in gas-liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1989; 472: 1-92. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94099-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94099-8)



2. Sholokhova A.Yu., Borovikova S.A., Matyushin D.D., Buryak A.K., Identifikatsiya komponentov ozonirovannoi piroliznoi zhidkosti s ispol'zovaniem gazovoi khromato-mass-spektrometrii, ionnoi zhidkosti v kachestve nepodvizhnoi fazy i mashinnogo obucheniya, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2022; 22(4): 413-420. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10570> (In Russ.)
3. Kováts E., Gas-chromatographische charakterisierung organischer verbindungen. Teil 1: retentions indices aliphatischer halogenide, alkohole, aldehyde und ketone, *Helvetica Chimica Acta*, 1958; 41(7): 1915-1932. <https://doi.org/10.1002/hlca.19580410703>
4. Van Den Dool H., Dec. Kratz P., A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1963; 11: 463-471. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)80947-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)80947-X)
5. Karnaeva A.E., Sholokhova A.Yu., Validation of the identification reliability of known and assumed UDMH transformation products using gas chromatographic retention indices and machine learning, *Chemosphere*, 2024; 362: 142679. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142679>
6. Khrisanfov M.D., Matyushin D.D., Samokhin A.S., A general procedure for finding potentially erroneous entries in the database of retention indices, *Analytica Chimica Acta*, 2024; 1297: 342375. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.342375>
7. Qu C., Schneider B. I., Kearsley A. J., Keyrouz W., Allison T. C., Predicting Kováts Retention Indices Using Graph Neural Networks, *Journal of Chromatography A*, 2021; 1646: 462100. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462100>
8. Anjum A., Liigand J., Milford R., Gautam V., Wishart D. S., Accurate prediction of isothermal gas chromatographic Kováts retention indices, *Journal of Chromatography A*, 2023; 1705: 464176. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464176>
9. Matyushin D.D., Sholokhova A.Yu., Buryak A.K., A deep convolutional neural network for the estimation of gas chromatographic retention indices, *Journal of Chromatography A*, 2019; 1607: 460395. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460395>
10. Matyushin D.D., Sholokhova A.Yu., Buryak A.K., Deep learning based prediction of gas chromatographic retention indices for a wide variety of polar and mid-polar liquid stationary phases, *International journal of molecular sciences*, 2021; 22(17): 9194. <https://doi.org/10.3390/ijms22179194>
11. Sholokhova A.Yu., Matyushin D.D., Shashkov M.V., Quantitative structure-retention relationships for pyridinium-based ionic liquids used as gas chromatographic stationary phases: convenient software and assessment of reliability of the results, *Journal of Chromatography A*, 2024; 1730: 465144. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465144>
12. Li M., Li R., Wang Z., Zhang Q., Bai H., Lv Q., Optimization of headspace for GC-MS analysis of fragrance allergens in wooden children's products using response surface methodology, *Separation Science Plus*, 2019; 2(1): 26-37. <https://doi.org/10.1002/sscp.201800125>
13. Evdokimova M.A., Onuchak L.A., Kuraeva Yu.G., Platonov V.I., Termodinamicheskie aspekty sorbtsii i razdeleniya enantiomerov nekotorykh monoterpenov na kapillyarnoi kolonke  $\beta$ -DEX 120, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015; 15(2): 288-300. (In Russ.)
14. Zhao C. X., Liang Y. Z., Fang H. Z., Li X. N., Temperature-programmed retention indices for gas chromatography-mass spectroscopy analysis of plant essential oils, *Journal of Chromatography A*, 2005; 1096(1-2): 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.067>
- 15) Volkova G.I., Zubarev D.A., Kadychagov P.B., Effect of Ultrasonic treatment on the properties and composition of High-



Wax crude oil and its precipitates, *Petroleum Chemistry*, 2024; 1-8. <https://doi.org/10.1134/S0965544124020026>

16. Yu P., Banh R., Sohn A., Martis S., Biancur D., Yamamoto K., Lin E., Kimmelman A., Topographical investigation of metabolites in excised squares (TIMES2): Comprehensive cross-sectional metabolite quantification of pancreatic cancer in vivo, *Cancer Research*, 2024; 84(6\_Supplement): 4440-4440. <https://doi.org/10.1158/1538-7445.AM2024-4440>

17. Hassanzadeh Z., Ebrahimi P., Kompany-Zareh M., Ghavami R., Radial basis function neural networks based on projection pursuit approach and solvatochromic descriptors: single and full column prediction of gas chromatography retention behavior of polychlorinated biphenyls, *Journal of Chemometrics*, 2016; 30 (10): 589-601. <https://doi.org/10.1002/cem.2822>

18. Ghavami R., Sadeghi F., QSRR-based evaluating and predicting of the relative retention time of polychlorinated biphenyl congeners on 18 different high resolution GC columns, *Chroma*, 2009; 70(5-6): 851-868. <https://doi.org/10.1365/s10337-009-1233-6>

19. Zhao C. X., Zhang T., Liang Y. Z., Yuan D. L., Zeng Y. X., Xu Q. S., Conversion of programmed-temperature retention indices from one set of conditions to another, *Journal of Chromatography A*, 2007; 1144 (2): 245-254. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.040>

20. Li X., Luan F., Si H., Hu Z., Liu M., Prediction of retention times for a large set of pesticides or toxicants based on support vector machine and the heuristic method, *Toxicology letters*, 2007; 175(1-3): 136-144. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.10.005>

21. Arruda A. C., Ampliação e aplicação do método semi-empírico topológico (IET) em modelos QSRR/QSPR/QSAR para compostos alifáticos halogenados e cicloalcanos, 2008. <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/91111> (дата обращения: 27.07.2024)

22. Poole C. F., Qian J., Kiridena W., DeKay C., Koziol W. W., Evaluation of the separation characteristics of application-specific (volatile organic compounds) open-tubular columns for gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2006; 1134(1-2): 284-290. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.092>

23. Zaitseva E. A., Obzor metodov klassifikatsii nepodvizhnykh faz v gazovoi khromatografii, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020; 20(2): 175-196. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2020.20/2772> (In Russ.)

24. Matyushin D. D., Sholokhova A. Y., Large-scale statistical study of the dependence of retention index on heating rate in temperature-programmed gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2024; 1732: 465223. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465223>

25. <https://github.com/mtshn/chereshnya> (дата обращения: 27.07.2024)

26. <https://www.rdkit.org> (дата обращения: 27.07.2024)

27. Pearlman R. S., Smith K. M., Metric validation and the receptor-relevant subspace concept, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1999; 39(1): 28-35. <https://doi.org/10.1021/ci980137x>

28. Pearlman R. S., Smith K. M. Novel software tools for chemical diversity // 3D QSAR in Drug Design: Ligand-Protein Interactions and Molecular Similarity. Dordrecht: Springer Netherlands. 2002: 339-353. [https://doi.org/10.1007/0-306-46857-3\\_18](https://doi.org/10.1007/0-306-46857-3_18)

29. Wildman S. A., Crippen G. M., Prediction of physicochemical parameters by atomic contributions, *Journal of chemical information and computer sciences*, 1999; 39(5): 868-873. <https://doi.org/10.1021/ci9903071>

30. Consonni V., Todeschini R., Molecular descriptors, *Recent advances in QSAR studies: methods and applications*, 2010; 29-102. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9783-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9783-6_3)





31. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A., NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations, *Computer Physics Communications*, 2010; 181(9): 1477-1489. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.04.018>
32. Adamo C., Barone V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *The Journal of chemical physics*, 1999; 110(13): 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
33. Yoshikawa N., Hutchison G. R., Fast, efficient fragment-based coordinate generation for Open Babel, *Journal of cheminformatics*, 2019; 11(1): 49. <https://doi.org/10.1186/s13321-019-0372-5>
34. Smith J. S., Nebgen B. T., Zubatyuk R., Lubbers N., Devereux C., Barros K., Roitberg A. E., Approaching coupled cluster accuracy with a general-purpose neural network potential through transfer learning, *Nature communications*, 2019, 10(1): 2903. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10827-4>
35. Gao X., Ramezanghorbani F., Isayev O., Smith J. S., Roitberg A. E., TorchANI: a free and open source PyTorch-based deep learning implementation of the ANI neural network potentials, *Journal of chemical information and modeling*, 2020; 60(7): 3408-3415. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00451>
36. Zheng P., Yang W., Wu W., Isayev O., Dral P. O., Toward chemical accuracy in predicting enthalpies of formation with general-purpose data-driven methods, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022; 13(15): 3479-3491. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.2c00734>
37. <https://github.com/mtshn/svekla> (дата обращения: 27.07.2024)
38. Rojas Villa C. X., Duchowicz P. R., Tripaldi P., Pis Diez R., Quantitative structure–property relationship analysis for the retention index of fragrance-like compounds on a polar stationary phase, *Journal of Chromatography A*, 2015; 1422: 277-288. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.028>
39. Qin L. T., Liu S. S., Chen F., Wu Q. S., Development of validated quantitative structure–retention relationship models for retention indices of plant essential oils, *Journal of separation science*, 2013; 36(9-10): 1553-1560. <https://doi.org/10.1002/jssc.201300069>
40. Dossin E., Martin E., Diana P., Castellon A., Monge A., Pospisil P., Guy P. A., Prediction models of retention indices for increased confidence in structural elucidation during complex matrix analysis: application to gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry, *Analytical chemistry*, 2016; 88(15): 7539-7547. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00868>
41. Rojas Villa C. X., Duchowicz P. R., Tripaldi P., Pis Diez R., Quantitative Structure-Property Relationships for Predicting the Retention Indices of Fragrances on Stationary Phases of Different Polarity, *Anales de la Asociación Química Argentina*, 2017; 104(2): 173-193. <https://www.aqa.org.ar/images/anales/pdf104-2/104-2-abstracts.pdf>
42. Yan J., Cao D. S., Guo F. Q., Zhang L. X., He M., Huang J. H., Liang Y. Z., Comparison of quantitative structure–retention relationship models on four stationary phases with different polarity for a diverse set of flavor compounds, *Journal of Chromatography A*, 2012; 1223: 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.12.020>
43. Geer L. Y., Stein S. E., Mallard W. G., Slotta D. J. AIRI: Predicting Retention Indices and Their Uncertainties Using Artificial Intelligence, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2024; 64(3): 690-696. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.3c01758>
44. Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N., Chromatographic identification of cyclohexane chlorination products by an additive scheme for the prediction of retention indices, *Chromatographia*, 2009; 70:



839-849. <https://doi.org/10.1365/s10337-009-1213-x>

45. Farkas O., Zenkevich I. G., Stout F., Kalivas J. H., Héberger K., Prediction of retention indices for identification of fatty acid methyl esters, *Journal of Chromatography A*, 2008; 1198: 188-195. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.019>

46. Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. Temperature dependence of gas chromatography retention indices as one of the main

factors determining their interlaboratory reproducibility, *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2015; 51: 1058-1064. <https://doi.org/10.1134/S2070205115060258>

47. Wu L., Cho I. K., Li Y., Zhang G., Li Q. X., Evaluation of sources of irreproducibility of retention indices under programmed temperature gas chromatography conditions, *Journal of Chromatography A*, 2017; 1495: 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.009>

### Информация об авторах / Information about the authors

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

**А.Ю. Шолохова** – в.н.с. лаборатории «умных» методов химического анализа, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

**D.D. Matyushin** – researcher, laboratory of physicochemical principles of chromatography and chromatography – mass spectrometry; Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, email: dm.matiushin@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0978-7666

**A.Yu. Sholokhova** – leading researcher, laboratory of "smart" methods of chemical analysis; Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, email: shonastya@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-4192-1677

Статья поступила в редакцию 02.08.2024; одобрена после рецензирования 02.09.2024; принята к публикации 04.09.2024.

The article was submitted 02.08.2024; approved after reviewing 02.09.2024; accepted for publication 04.09.2024.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12406

### Кинетика сорбции ионов марганца на каолините

**Людмила Анатольевна Пимнева<sup>✉</sup>, Ирина Николаевна Полещук,  
Антонина Александровна Решетова, Елена Леонидовна Усова**

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, Россия, pimnevala@tyuiu.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Одной из важнейших задач современности является проблема загрязнения природных вод тяжелыми металлами, которые обладают токсичными свойствами и представляют опасность для окружающей среды. Выбор оптимального вида очистки вод основывается на таких параметрах как концентрации ионов в воде и стоимости очистки. Метод адсорбционного извлечения широко используется для удаления многих ионов тяжелых металлов, имея ряд преимуществ, таких как простота, скорость, сравнительно невысокие затраты. В качестве сорбентов применяют синтетические сорбенты и природные. Преимуществом последних является низкая стоимость и доступность. С экономической точки зрения предпочтение отдается недорогим сорбентам. Таким сорбентом является каолинит, который относится к алюмосиликатным минералам. Модификация алюмосиликатных минералов улучшает сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов.

В качестве объекта исследования для сорбции ионов  $Mn^{2+}$  выбран природный и модифицированный каолинит. Исследованы закономерности кинетики сорбции ионов марганца на различных формах каолинита из модельного раствора. Сорбционную способность определяли в статических условиях при температуре 298 К. Эксперименты проводили на модельных водных растворах, приготовленных из сульфата марганца  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ . Содержание ионов марганца в растворах варьировали от 1.0 до 9.0 мг/дм<sup>3</sup>. По времени установления химического равновесия сорбции ионов  $Mn^{2+}$  исследована кинетика сорбции. Во всех случаях равновесные концентрации достигаются в течение 40 мин. При сорбционной очистке водных объектов важным технологическим параметром является скорость извлечения ионов металлов. На основе кинетических кривых сорбции, полученных в интервале температур 298-333 К, были рассчитаны кинетические параметры: константы скорости и коэффициенты диффузии.

Рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализами изучена структура природного каолинита. Установлено, что при увеличении концентрации ионов марганца от 1.0 до 9.0 мг/дм<sup>3</sup> в растворе сорбционная емкость возрастает. Значительно увеличивается обменная емкость у модифицированных форм с 1.0 до 50.0 мг/г. Это подтверждает, что модифицированный каолинит является селективным сорбентом для извлечения ионов марганца из водных растворов. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что на алюмосиликатном сорбенте каолините процесс сорбции ионов происходит по ионообменному механизму.

**Ключевые слова:** природный сорбент, модификация, ионы марганца, кинетика сорбции, константа скорости, энергия активации

**Для цитирования:** Пимнева Л.А., Полещук И.Н., Решетова А.А., Усова Е.Л. Кинетика сорбции ионов марганца на каолините // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 500-511. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12406>

Original article

### Kinetics of manganese ion adsorption on kaolinite

**Lyudmila A. Pimneva<sup>✉</sup>, Irina N. Poleshchuk, Antonina A. Reshetova, Elena L. Usova**  
Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, pimnevala@tyuiu.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** One of the most important tasks of our time is the problem of pollution of natural waters with heavy metals, which have toxic properties and pose a danger to the environment. The choice of the optimal type of



water treatment is based on parameters such as the concentration of ions in the water and the cost of treatment. The adsorption extraction method is widely used to remove many heavy metal ions, having a number of advantages such as simplicity, speed, and relatively low costs. Synthetic sorbents and natural sorbents are used as sorbents. The advantage of the latter is low cost and accessibility. From an economic point of view, preference is given to inexpensive sorbents. Such a promising sorbent is kaolinite, which belongs to aluminosilicate minerals. Modification of aluminosilicate minerals improves sorption properties with respect to heavy metal ions. Natural and modified kaolinite was selected as the object of research for the sorption of  $Mn^{2+}$  ions. The regularities of the kinetics of the sorption of manganese ions on various forms of kaolinite from a model solution are investigated. The sorption capacity was determined under static conditions at a temperature of 298 K. The experiments were carried out on model aqueous solutions prepared from  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  manganese sulfate. The content of manganese ions in solutions varied from 1.0 to 9.0 mg/l. The kinetics of sorption has been studied by the time of establishing the chemical equilibrium of the sorption of  $Mn^{2+}$  ions. In all cases, equilibrium concentrations are reached within 40 minutes. During sorption purification of water bodies, an important technological parameter is the rate of extraction of metal ions. Kinetic parameters were calculated on the basis of kinetic sorption curves obtained in the temperature range of 298 – 333 K, velocity constants and diffusion coefficients.

The structure of natural kaolinite was studied by X-ray diffraction and X-ray phase analyses. It was found that with an increase in the concentration of manganese ions from 1.0 to 50.0 mg/l in solution, the sorption capacity increases. The exchange capacity of the modified forms increases significantly from 1.0 to 50.0 mg/g. This confirms that modified kaolinite is a selective sorbent for the extraction of manganese ions from aqueous solutions. The results obtained allow us to conclude that on the aluminosilicate sorbent kaolinite, the ion sorption process occurs by an ion exchange mechanism.

**Keywords:** natural sorbent, modification, manganese ions, sorption kinetics, rate constant, activation energy  
**For citation:** Pimneva L.A., Poleshchuk I.N., Reshetova A.A., Usova E.L. Kinetics of manganese ion adsorption on kaolinite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 500-511. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12406>

## Введение

В настоящее время остро стоит проблема очистки промышленных стоков. Ежегодный мониторинг поверхностных вод водотоков Тюменской области показывает их загрязненность, которая ухудшает качество природных вод [1, 2]. Загрязнение природных водных объектов является актуальной проблемой. Основные загрязнители поступают в результате миграции веществ от соседних областей, с одной стороны, Свердловской и Челябинской, с другой Омской области. Кроме этого, в водозаборные сооружения г. Тюмени поступают сточные воды 17 крупных промышленных предприятий. В результате этого, устойчивое загрязнение водотоков способствует ухудшению качества питьевой воды в системах централизованного водоснабжения. В настоящее время в Тюменской области отмечается природное повышение содержания в воде общего железа, марганца, аммиака, кремния и меди, которые могут обнаружиться и в разводящей сети после

очистки воды [2]. Наличие ионов марганца в воде влияет на здоровье человека и животных [3, 4]. Содержание ионов  $Mn^{2+}$  в природной воде 0.7 мг/дм<sup>3</sup> [1, 2], что значительно превышает значения ПДК 0.1 мг/дм<sup>3</sup> [5]. Поэтому в настоящее время актуальным является очистка вод от соединений марганца. В литературе приводятся результаты исследований сорбции ионов марганца  $Mn^{2+}$  на различных природных сорбентах. В работе [6] в качестве сорбентов использовали шунгит, доломит и комбинированные сорбенты на их основе. Установлено, что максимальная адсорбция 0.39 ммоль/г получена на комбинированном доломите. При исследовании сорбции ионов  $Mn^{2+}$  на природном цеолите значение статической сорбционной емкости составляет 0.026 ммоль/г [7]. Результаты исследований сорбционных свойств железомарганцевых болотных руд при очистке подземных источников от ионов  $Mn^{2+}$  показали максимальную величину адсорбции 6.9 мкмоль/г [8]. В работе [9] сорбция ионов марганца изучалась на яблочном пектине,

модифицированным органическими фармакофорами в статических условиях в зависимости от времени контакта фаз, рН раствора, температуры процесса и природы модифицирующего агента. Получены максимальные значения сорбционной емкости 1.49-1.72 ммоль/г при рН 4.0-6.0,  $T=273$  К,  $V/m=50-100$   $\text{дм}^3/\text{кг}$ . В рассмотренных работах механизм основан на ионообменной адсорбции. Модифицированные формы сорбента обладают повышенной адсорбционной способностью.

В настоящее время существует проблема извлечения ТМ из водных объектов, что является актуальной с научной и практической точки зрения. В последние годы для очистки природных и сточных промышленных вод от тяжелых металлов (ТМ) используют природные глинистые минералы, обладающие ионообменными свойствами и достаточной обменной емкостью [10, 11]. Природные сорбенты имеют низкую стоимость и доступность. Сорбционная очистка водных объектов заключается в извлечении ТМ. Исследования природного каолинита как сорбента очистки сточных вод от тяжелых металлов подтверждаются работами и зарубежных авторов [12, 13].

Каолинит относится к слоистым силикатам с кристаллической структурой. Кристаллическая решетка его представляет собой двухслойный пакет, в котором на один слой кремнекислородных тетраэдров приходится один слой алюмогидроксидных октаэдров, слои каолинита прочно связаны друг с другом посредством водородных связей. Расстояние между пакетами постоянное и равно 0.4 нм, в котором находятся обменные катионы щелочных металлов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Поверхность природного каолинита энергетически неоднородна, как и у всех природных сорбентов. Алюмосиликатные минералы обладают структурой, которая позволяет проводить целенаправленное модифицирование с целью регулирования адсорбционных характеристик. В

связи с этим для повышения сорбционных характеристик алюмосиликатов используют ионный обмен путем обработки их кислотами, щелочами и солями, которые способны увеличивать концентрации кислотных и основных центров [14]. При этом изменяется энергия переноса заряда, облегчаются электронные переходы и подвижность ионов.

Сорбция ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на природном каолините протекает по ионообменному механизму, происходит замещение обменных катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . При модифицировании кислотой происходит удаление некоторых ионообменных катионов металлов, таких как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , их место занимают ионы водорода, как на поверхности, так и внутри кристаллической решетки. В результате ионы  $\text{H}^+$  связываются с активными центрами каолинита.

При модифицировании раствором гидроксида натрия происходит растворение аморфного кремния, при этом увеличивается число активных сорбционных центров.

Для установления оптимальных условий извлечения, концентрирования и разделения ионов ТМ необходимы данные по характеру кинетики, а значит значения основных кинетических параметров. Кинетические кривые дают возможность определить скорость установления равновесия, максимальную обменную емкость сорбента, рассчитать коэффициенты диффузии и определить лимитирующую стадию процесса сорбции. Таким образом, кинетические данные позволяют определить условия осуществления технологического процесса.

Целью настоящей работы явилось определение кинетических характеристик сорбции ионов марганца нативной (природной) и модифицированных форм каолинита, расчет коэффициентов диффузии и констант скорости, установление механизма кинетики сорбции.

## Теоретическая часть

Для выбора технологического режима процесса сорбции определяющими показателями являются кинетические характеристики. Исследование кинетики сорбции начинается с получения интегральных кинетических кривых, устанавливающие время достижения равновесия. Установление лимитирующей стадии кинетического процесса проводилось с использованием графического анализа кинетических кривых сорбции с применением уравнений Бойда-Адамсона [15, 16]:

- для внешней диффузии:

$$-\ln(1-F) = K \cdot t \quad (1)$$

- для внутренней диффузии:

$$F = Q_t/Q_\infty = 1 - (6/\pi^2) \exp(-D \cdot \pi^2 \cdot t/r^2), \quad (2)$$

где  $F$  – безразмерная величина, определяющая степень установления сорбционного равновесия;  $Q_t$  и  $Q_\infty$  – количество поглощенных ионов в момент времени  $t$  и в равновесном состоянии, ммоль/г;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $r$  – радиус зерна сорбента, см;  $t$  – время, с;  $D \cdot \pi^2 \cdot t/r^2 = Vt$  – критерий гомохромности Фурье.

Если зависимость  $Vt=f(t)$  имеет линейный характер, то лимитирующей стадией является диффузия в зерне (внутренняя диффузия). При нелинейности функции происходит влияние внешнедиффузионного процесса.

На начальной стадии при небольшой степени заполнения сорбента сорбционный процесс подчиняется закону корня [17]:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}, \quad (3)$$

поэтому зависимость « $F - \sqrt{t}$ » линейна для внутридиффузионного механизма кинетики. Преобразуем уравнение (3) в виде:

$$F^2 \cdot \pi^3 / 6^2 = Vt. \quad (4)$$

Это позволяет графически определить величину константы скорости гелевой диффузии ( $V$ , с<sup>-1</sup>) в координатах « $F^2 \cdot \pi^3 / 6^2 - t$ ».

В случае пленочного механизма диффузии зависимость  $-\ln(1-F)=f(t)$  имеет линейный вид. Тангенс угла наклона этой прямой является константой скорости внешнедиффузионного процесса.

## Экспериментальная часть

В работе использовали каолинит Кыштымского месторождения Челябинской области, который был в измельченном состоянии. Для исследований каолинит рассеивали на фракции. Частицы минерала представляют собой крупные листочки или чешуйки сноповидной формы белого цвета. Каолинит имел следующие характеристики: насыпная плотность фракции (2.5-3.5) 1316 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение – 2.7%.

Рентгеноструктурным анализом (РСА) сканирующим растровым микроскопом JEOLJSM 6510 LV (Япония) определяли химический состав каолинита, который представлен в таблице 1. Точность установления элементного состава  $\pm 2\%$ . Потери при прокаливании каолинита составляют 5.51%. Согласно ГОСТ9169-75 по содержанию оксида алюминия, каолинит относится к высокоосновным глинам.

С использованием рентгенофазового анализа был определен фазовый состав каолинита (рис. 1). Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D2 Phaser с линейным детектором Lynxeye (CuK $\alpha$ -излучение, Ni – фильтр) (Германия). Точность полученных данных  $\pm 0.02\%$  во всем диапазоне измерений. Согласно полученным данным рентгенофазового анализа можно выделить две фазы: каолинит – 98% и хлорит – 2%.

Основным методом модификации природного каолинита является химическая, которая происходит без разрушения структуры минерала [18-20]. Химическая модификация глинистых сорбентов увеличивает поровое пространство и удельную поверхность, что способствует возрастанию сорбционной емкости [14]. Природный каолинит многократно промывали дистиллированной водой для

Таблица 1. Химический состав каолинита  
Table 1. Chemical composition of kaolinite

Содержание	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>
% масс.	49.22	46.87	1.21	0.13	0.42	0.86	0.97

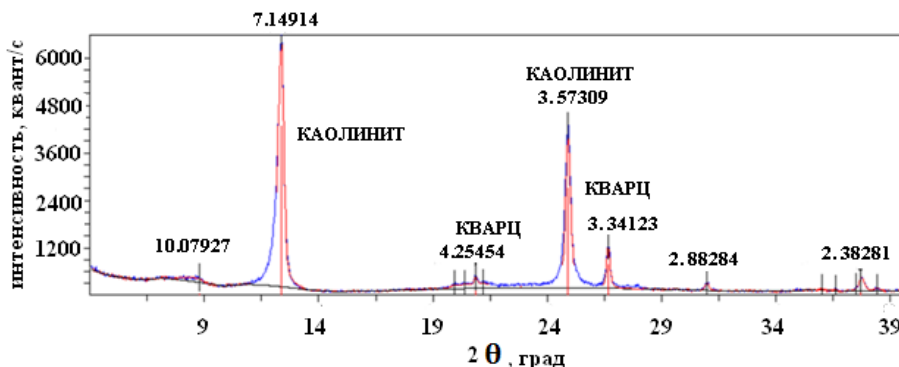


Рис. 1. Рентгенограмма природного каолинита  
Fig. 1. XRD pattern of kaolinite

удаления пыли. Промытый каолинит высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Модификацию сорбента осуществляли следующим образом: просеянный каолинит заливали в соотношении фаз (твердая : жидкая) 1 : 100 1М растворами соляной кислоты HCl, хлорида натрия NaCl, гидроксида натрия NaOH, помещали растворы с каолинитом в водяную баню с температурой 90°C. Смеси перемешивали механической мешалкой в течение 3 часов. По истечении указанного времени образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной pH = 7 с последующим высушиванием при комнатной температуре. В результате получили следующие формы сорбента: Н-форма (обработан соляной кислотой), Na-форма (обработан хлоридом натрия) и OH-форма (обработан гидроксидом натрия). Все подготовленные формы каолинита хранили в отдельных банках с притертыми крышками.

Модифицирование каолинита увеличивает удельную поверхность природного сорбента и улучшает сорбционные характеристики.

Используемые кислоты, основания и соли были классификации «х.ч.». Исследование сорбционных свойств природного и модифицированного каолинита по отношению к ионам Mn<sup>2+</sup> проводили на модельных растворах, приготовленных из MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Содержание ионов марганца в растворах варьировали от 1.0 до 9.0 мг/дм<sup>3</sup>. Сорбцию ионов марганца изучали в статических условиях при температуре 298 К. Значение величины pH растворов исходных и в контакте с сорбентом контролировали с помощью pH-метра «Анион» (Россия).

Исследование кинетики сорбционного процесса выполняли методом ограниченного объема раствора. При этом отношение  $V_{\text{раствора}} : m_{\text{сорбента}} = 1000 : 1$ , изменение объема раствора в течение опыта не превышало 5%. Для проведения опыта использовали термостат и реактор объемом 1 литр с мешалкой. В реактор помещали 1000 см<sup>3</sup> модельного раствора сульфата марганца MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O с концентрацией исследуемых ионов Mn<sup>2+</sup> 0.1 моль/дм<sup>3</sup> с величиной pH=4.1. Скорость перемешивания составляла 200 об/мин. При исследовании использовали фракцию с размером частиц 2.5-3.5 мм. Размер частиц

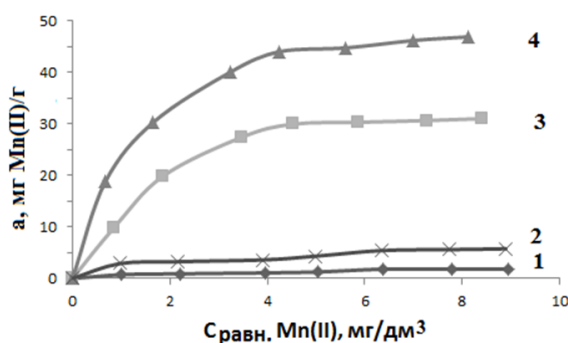


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов  $Mn^{2+}$  на каолините: 1 – нативная форма, 2 – в H-форма, 3 – Na- форма, 4. – OH- форма

Fig. 2. Isotherms of sorption of  $Mn^{2+}$  cations on kaolinite: 1 – native form, 2 – H-form, 3 – Na-form, 4 – OH-form

определяли на приборе FRITSCH Analysette 22 Nano Тес (Германия). Опыты проводили при температурах 298, 318 и 333К. В раствор после достижения нужной температуры помещали навеску каолинита в количестве 1 г. Навеску каолинита взвешивали на электронных весах марки HR-200 (Япония). Изменение концентрации раствора определяли через определенные интервалы времени до установления равновесия. Опыты проводились в трехкратном повторении. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с использованием критерия Стьюдента [21]. Средняя квадратичная ошибка не превышала 5%. Анализ раствора на содержание ионов марганца проводился комплексонометрическим титрованием [22].

Сорбционную емкость сорбента ( $a$ , ммоль/г) определяли по формуле:

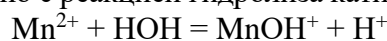
$$a = \frac{(C_{исх} - C_p) \cdot V}{m}, \quad (5)$$

где  $C_{исх}$  и  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация марганца в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>.

### Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены экспериментальные исследования сорбции ионов  $Mn^{2+}$  на каолините в нативной и модифицированных формах. Сорбцию ионов  $Mn^{2+}$  контролировали, измеряя значение

водородного показателя до и после контакта раствора с сорбентом (рис. 3). С увеличением концентрации исходного раствора, pH растворов уменьшается. Уменьшение pH в водных растворах связано с реакцией гидролиза катионов  $Mn^{2+}$ :



В присутствии сорбентов с увеличением концентрации растворов pH уменьшается (рис. 3) и во всех случаях не превышало 8.8, что исключало образование гидроксида марганца (pH начала осаждения  $Mn(OH)_2$  из 1М раствора равна 7.8, в случае 0.01М растворов 8.8, а при полном осаждении, при концентрации  $10^{-5}$  М,  $pH_{гидр.}$  составляет 10.4 [23]). Появляются однозарядные гидроксокатионы  $MnOH^+$  при  $pH > 9$  [14]. Обработка результатов экспериментальных данных показывает, что увеличение сорбционной емкости  $Mn^{2+}$  происходит в интервале величин pH 6-9.

Результаты сорбции ионов марганца показывают, что с увеличением концентрации растворов и pH величина обменной емкости возрастает в ряду: нативная форма < H-форма < Na-форма < OH-форма.

Полученные данные показывают, что щелочная и солевая модификация приводит к увеличению обменной емкости природного каолинита. Такое модифицирование увеличивает удельную поверхность природного сорбента. При модифи



кации алюмосиликатных минералов происходит увеличение активных центров [18-20]. Процесс сорбции ионов марганца на всех изученных формах каолинита происходит в основном по ионообменному механизму.

С целью определения времени установления сорбционного равновесия в системах сорбат – сорбент были получены кинетические кривые сорбции, представленные на рис. 4. Ход кинетических кривых показывает несколько периодов сорбции. Сорбция ионов марганца для всех форм каолинита показывает, что равновесие достигает постоянные значения в интервале 15-30 мин.

Процесс сорбции ионов ТМ на природных сорбентах является сложным и многостадийным. В формальной кинетике скорость процесса описывается уравнением кинетики самой медленной стадией, которая определяет общую скорость процесса. Согласно данным [24, 25] для гетерогенных систем скорость сорбции определяется по уравнению в интегральной форме:

$$\ln(C_t - C_\infty) = \ln(1 - F) = -Kt, \quad (6)$$

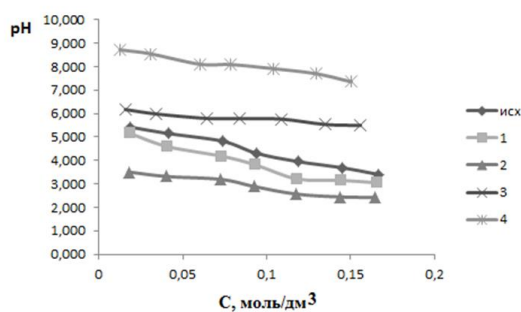


Рис. 3. Изменение величины pH раствора в зависимости от концентрации и формы каолинита : исх – исходные растворы Mn(2+), 1 – нативная форма, 2 – H-форма, 3 – Na-форма, 4 – OH-форма

Fig. 3. Change in the pH value of a solution depending on the concentration and form of kaolinite: init. – initial solutions of Mn(2+), 1 – native form, 2 – H-form, 3 – Na-form, 4 – OH-form

где  $C_t$  и  $C_\infty$  – концентрации ионов металла в растворе в момент времени ( $t$ ) и в равновесном состоянии соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;  $K$  – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>.

Экспериментально установлено, что прямолинейность функции, построенной в координатах  $-\ln(1-F)$  от  $t$ , зависит от температуры опыта (рис. 5). При температуре 298 К прямолинейность указанной функции наблюдается в первые 20 минут, а при температуре 318 К время уменьшается до 10-15 минут. Это объясняется снижением сопротивления внешней диффузии при увеличении температуры. По этой же причине при увеличении температуры увеличивается и коэффициент внешней диффузии ( $K_1$ ) (табл. 2).

Начальный участок (линейный) описывает диффузию ионов Mn<sup>2+</sup> через слой раствора к поверхности сорбента. С увеличением времени контакта сорбента с сорбатом скорость сорбции замедляется, кинетические кривые искривляются, константа скорости будет описывать внутреннюю диффузию.

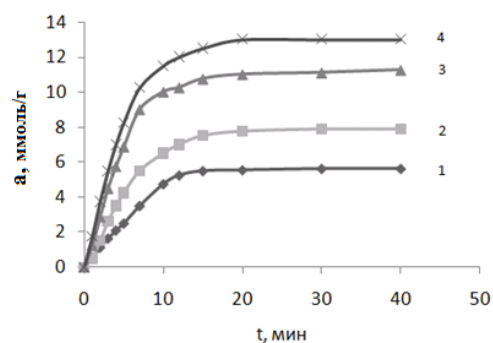


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ионов Mn(2+) на каолините в 1 – нативной форме, 2 – H-форме, 3 – Na-форме, 4 – OH-форме при T= 298 К

Fig. 4. Kinetic curves of ion sorption Mn(2+) on kaolinite in 1 – native form, 2 – H-form, 3 – Na-form, 4 – OH-form at T= 298 K

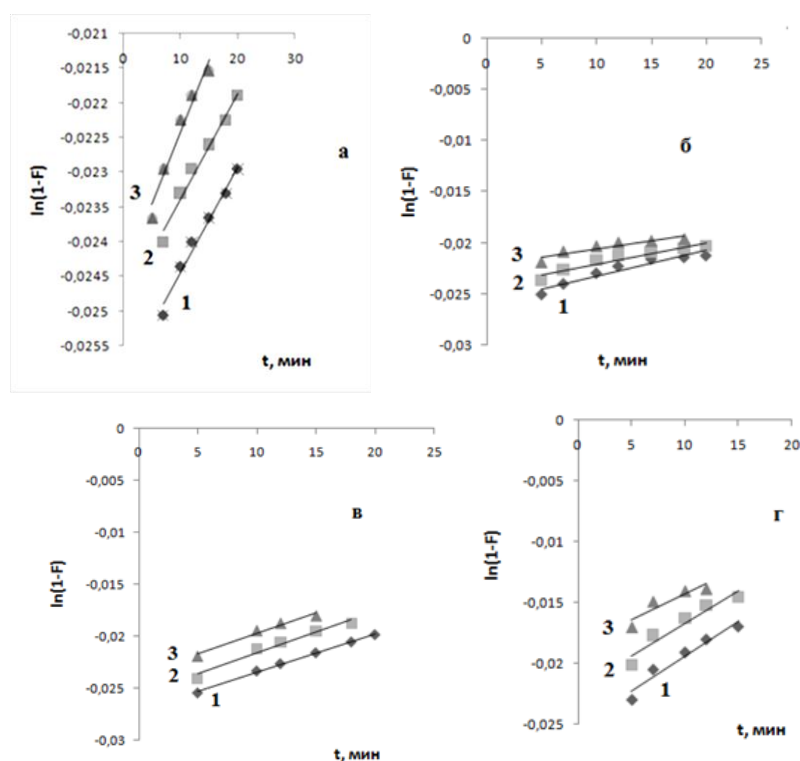


Рис. 5. Зависимость  $\ln(1-F)$  от времени сорбции марганца (II) природным (а) и модифицированными формами: Н – (б); Na – (в); OH – (г) каолинита при температуре 298К, 318К (2), 333К (3).

Fig. 5. Dependence of  $\ln(1-F)$  on the time of sorption of manganese (II) by natural (a) and modified forms: Н – (b); Na – (c); OH – (d) of kaolinite at  $T= 298\text{K}$ ,  $318\text{K}$  (2),  $333\text{K}$  (3).

Таблица 2. Значения констант скоростей при сорбции ионов марганца различными формами каолинита при разных температурах внешней ( $K_1$ ) и внутренней ( $K_2$ ) диффузии  
 Table 2. The value of rate constants upon the sorption of manganese ions by various forms of kaolinite at different temperatures of external ( $K_1$ ) and internal ( $K_2$ ) diffusions

Константы скорости	Т, К	Форма сорбента			
		нативная	Н-форма	Na-форма	OH-форма
$K_1 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$	298	12.3	18.0	20.7	21.5
	318	18.4	24.6	36.9	48.5
	333	29.5	38.3	52.6	76.1
$K_2 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$	298	8.4	2.2	2.8	0.8
	318	9.2	4.8	3.0	3.3
	333	10.8	7.0	3.3	5.3

Для определения вклада внутренней диффузии в сорбционный процесс применили эмпирическое уравнение [26]:

$$a_t = K_2 \cdot t^{1/2}, \quad (7)$$

где  $a_t$  – величина сорбции (моль/г) во время  $t$ ;  $K_2$  – константа скорости внутренней диффузии;  $t$  – время, мин. Вычисленные константы скорости представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что увеличение температуры ведет к быстрому увеличению скорости внешней диффузии. При замедлении процесса сорбции величина скорости внутренней диффузии имеет небольшие значения. Наибольшее значение константы скорости характерны для OH-формы каолинита.

Таблица 4. Значения энергии активации при сорбции ионов марганца различными формами каолинита

Table 4. Activation energy values upon sorption of manganese ions by various forms of kaolinite

Форма каолинита	Энергия активации ( $E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ )	
	$T_1 T_2$	$T_1 T_2$
	298,318	298,333
нативная	18.52	16.33
H-форма	17.81	17.96
Na-форма	20.88	24.25
ОН-форма	25.61	29.91

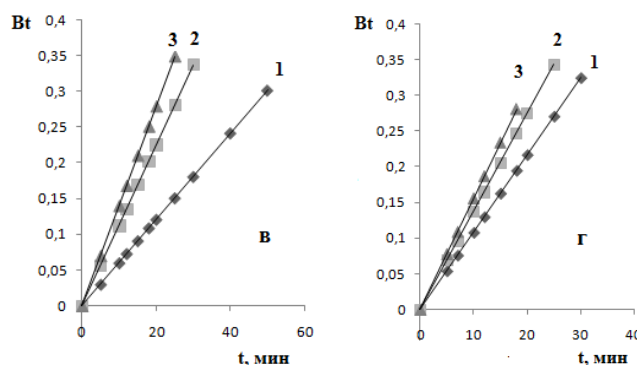


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов марганца на природной (а) и модифицированных формах: Н – (б); Na – (в); ОН – (г) каолинита при температурах 298К (1), 318К (2), 333К (3).

Fig. 6. Kinetic curves of sorption of manganese ions by natural (a) and modified forms: Н – (b); Na – (c); ОН – (d) of kaolinite at  $T=298\text{K}$ (1),  $318\text{K}$  (2),  $333\text{K}$  (3).

Таблица 3. Кинетические параметры внутренней диффузии сорбции  $Mn^{2+}$  на различных формах каолинита

Table 3. Kinetic parameters of internal diffusion  $Mn^{2+}$  on various forms of kaolinite

Константы скорости	Т, К	Форма сорбента			
		нативная	H- форма	Na – форма	ОН форма
$D_i \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$	298	0.203	0.184	0.330	0.37
	318	0.374	0.342	0.418	0.45
	333	0.444	0.425	0.475	0.53
$B \text{ мин}^{-1}$	298	0.032	0.029	0.052	0.059
	318	0.059	0.052	0.066	0.071
	333	0.071	0.067	0.075	0.084

Для описания кинетики сорбции ионов марганца с учетом механизма внутренней диффузии была использована модель Бойда, в которой зависимость  $Bt$  от времени  $t$  является линейной. Коэффициент Бойда ( $B$ ) определяется по наклону прямой линии. Эффективный коэффициент диффузии  $D_i$  определяется по уравнению:

$$D_i = (r^2/\pi^2) \cdot B, \quad (8)$$

где  $r$  – средний радиус частиц сорбента, м.

Если внешняя диффузия для ионов марганца происходит в течение первых 5 мин, то стадия внутренней диффузии длится все остальное время. На рис. 6 представлены графические зависимости в координатах  $Bt - t$ . Если прямые линии не пересекают начало координат, значит, диффузия в порах частиц сорбента не является единственной лимитирующей стадией. Рассчитанные кинетические коэффициенты внутренней диффузии ( $B$ ) и эффективные коэффициенты диффузии



$D_i$  приведены в табл. 3. Полученные результаты согласуются с данными литературы [16,24,25].

При обработке кинетических данных важной задачей является определение энергии активации извлекаемого компонента из твердой фазы.

Для вычисления энергии активации взаимодействия каолинита с ионами марганца применяли уравнение Аррениуса:

$$d \ln K / dT = E_a / RT^2, \quad (9)$$

где  $K$  – константа скорости реакции,  $c^{-1}$ ;  $T$  – температура К;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.341 Дж/моль·К).

Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  [12] после его интегрирования:

$$\ln(K_{T_2}/K_{T_1}) = (E_a/R) \cdot [(T_2 - T_1)/T_1 T_2] \quad (10)$$

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энергии активации. Из литературных данных [25] известно, что при сорбционном процессе энергия активации диффузии находится в интервале от 8.5-12.6 кДж/моль (диффузия в пленке) до 12.6-42.0 кДж/моль (диффузия в зерна). Полученные в ходе исследования значения энергии активации показывают, что происходит процесс внутренней диффузии.

### Заключение

Рентгеноструктурным и рентгенофазовым методами изучена структура при-

### Список литературы/References

1. Doklad ob jekologicheskoy situacii v Tjumenskoj oblasti v 2021 g. Pravitel'stvo Tjumenskoj oblasti. Tjumen', 2022. [Elektronnyj resurs]. URI: [https://admtjumen.ru/files/upload/OIV/D\\_nedro/Doklad%20ob%20jekologicheskoy%20situacii%20Tjumenskoj%20oblasti%20v%202021%20godu.pdf](https://admtjumen.ru/files/upload/OIV/D_nedro/Doklad%20ob%20jekologicheskoy%20situacii%20Tjumenskoj%20oblasti%20v%202021%20godu.pdf) (data obrashhenija: 15.05.22). (In Russ.)

2. Zhiljakov E.V., Monahova Z.N., Guzeeva S.A., Brjuhanova R., Tomus I.Ju. Analis geoeologiskoy situatsii v vodnyh obektah Tjumenskoj oblasti i goroda

родного каолинита. Результаты исследований показали, что сорбция ионов марганца на каолините протекает в основном по ионообменному механизму.

Результаты исследований показали, что значения констант скорости внешней  $K_1$  и внутренней  $K_2$  диффузии сорбции ионов марганца на различных модифицированных формах возрастают в ряду:

нативная форма < Н-форма < Na-форма < OH-форма ( $K_1$ )

нативная форма < Н-форма < OH-форма < Na-форма ( $K_2$ )

при всех исследованных температурах.

На первом этапе (в течение первых 5 мин) сорбционный процесс лимитируется пленочной кинетикой, на втором этапе, который длился все остальное время, процесс лимитируется гелевой кинетикой. Это подтверждается и рассчитанными значениями энергии активации (16.33-29.91 кДж/моль). Установлено, что с увеличением температуры возрастают константы скорости сорбции ионов марганца.

### 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.

Tjumeni. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*. 2019; 5: 47-52. (In Russ.)

3. Volobueva E.E., Pimonova S.A., Bulycheva E.S. Toksicheskie svojstva marganca *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*. 2014; 6: 87-88. (In Russ.)

4. Koroleva A.A. Vlijanie marganca na ythdyuju sistemu: novyj vzgljad. *Mikrojelementy v medicine*. 2023; 24: 48-52. (In Russ.)

5. SanPiN 1.2.3685-21: Normy kachestva i bezopasnosti vody. (In Russ.)

6. Kaljukova E.N., Kislova E.V. Issledovanie processa sorbcii kationov marganca (II) na dolomite b shungite. *Vestnik SGASU*.



*Gradostroitel'stvo i arhitektura*. 2013; 4(13): 36-38. (In Russ.)

7. Belova T.P. Adsorbicija marganca I svinca naturalnym ceolitom iz vodnyh rastvorov. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 630-635. (In Russ.)

8. Fomenko A.I., Sokolov L.I. Issledovayie sorbcionnyh svoystv bolotnyh rud dlja izblechenija ionov marganca I zhelesa iz podzemnyh vod. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2019; 92(2): 257-263. (In Russ.)

9. Mudarisova R.H., Sagitova A.F., Kukovinec O.S. Izuchenie mehanizma sorbcii ionov  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  na modifitsirovannom prirodnom polimere – pektine. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2022; 96(8): 1188-1194. (In Russ.)

10. Otyrba G.G., Fidchenko M.M., Kamenchuk V.N., Kamenchuk I.N., Kurilkin A.A. Ispolzovanie prirodnyh montmorillonitovyh glin d processe roagulyacionnoy ochistki stochnykh vod prachechnykh. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2020; 20(6): 773-781. (In Russ.)

11. Baklaj A.A., Makovskaja N.A., Leont'eva T.G., Kuzmuk D.A. Isuchenie mineralnogo sostava prirodnyh glin Respubliki Belarus I ich sorbcionnyh svoystv po otnosheniju k radionuklidam cezija I stroncyja. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(2): 246-255. (In Russ.)

12. Hounfodji J.W., Kanhounon W.G., Kpotin G., Atohoun G.S., Lainé Ju., Foucaud Ya., Badawi M. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 407: 127176.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127176>

13. Folasegun A.D., Akpomie K.G. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014; 3(2): 129-141.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002>

14. Mamedova S.A., Ismajlova V.A., Abdullaeva L.A., Tejmurova Je.M., Abdulaeva L.A. Sorbcija ionov  $Pb^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  na modifitsirovannom bentonite. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(6): 850-859. (In Russ.)

15. Bojd I., Adomson A., Majers L. Hromatograficheskiy metod razdelenija ionov. M.: IL, 1969. 333 p. (In Russ.)

16. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K., Sveshnikova D.A. Kinetika i termodinamika sorbcii tjashelykh metallov na montmorillonit sodershashhejj gline. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 672-682. (In Russ.)

17. Timofeeva K.L., Usol'cev A.V., Krajuhina S.A., Mal'cev G.I. Kinetika sorbcii ionov indija, zhelesa i cinka skabokislottymi kationitami. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 720-729. (In Russ.)

18. Kurtukova L.V., Somina V.A., Komarova L.F. Izmenenie svojjstv bentonitovyh glin pod dejjstviem raslichnykh aktivatorov. *Polzunovskij vestnik*. 2013; 1: 287-289. (In Russ.)

19. Huraushina I.Z., Nikiforov A.F., Migalatiy E.V. Modifitsirovannye prirodnye corbenty dlja izvlechenija medi (II) iz vodnyh rastvorov. *Voprosy sovremennoj nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo*. 2015; 1(55): 26-31. (In Russ.)

20. Dou W., Deng Zh., Fan J., Lin Q., Wu Yu., Ma Ya., Li Z., Enhanced adsorption performance of La(III) and Y(III) on kaolinite by oxalic acid intercalation expansion method, *Applied Clay Science*. 2022; 229: 106693.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106693>

21. Garmash A.V., Sorokina N.M. Metrollogicheskie osnovy analiticheskoy himii. M. 2017. 51 p. (In Russ.)

22. Shvarcenbah G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovaniye. M. Himija, 1970. 360 p. (In Russ.)

23. Lur'e Ju.Ju. Spravochnik po analiticheskoy himii. M.: Izd-vo Himija, 1979. 480 p. (In Russ.)



24. Markov V.F., Formazjuk N.I., Mas-kaeva L.N., Makurin Ju.N., Stepanovskij E.I. Izvlechenie medi (II) iz promyshlennykh stokov s pomochh'ju kompozitsionnogo sorbenta silnokislotnyj kationit – gidroksid zhelezo. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Al'ternativnaja jenergetika i jekologija»*. 2007; 3 (47): 144-149. (In Russ.)

25. Huramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N., Pervova I.G. H. Sorbcionnoe izvlechenie medi (II) iz vodnykh rastvorov

prirodnymi miniralnymi sorbentami na osnove opal-kristobflitovykh porod. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(2): 338-344. (In Russ.)

26. Huramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N., Pervova I.G. H. Sorbcionnoe izvlechenie medi (II) iz vodnykh rastvorov prirodnymi miniralnymi sorbentami na osnove opal-kristobflitovykh porod J. *Colloid and Interface Sci.* 2004; 271: 284-295. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

**И.Н. Поleshчук** – доцент кафедры 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](mailto:pimnevala@tyuiu.ru)

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

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

**I.N. Poleschchuk** – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: [poleschchukin@tyuiu.ru](mailto:poleschchukin@tyuiu.ru)

Статья поступила в редакцию 21.09.2023; после доработки 04.04.2024; одобрена после рецензирования 02.07.2024; принята к публикации 03.07.2024

The article was submitted 21.09.2023; after revision 04.04.2024; approved after reviewing 02.07.2024; accepted for publication 03.07.2024.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12407

### **Сорбция водяного пара композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы**

**Любовь Николаевна Студеникина**

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, [lubov-churkina@yandex.ru](mailto:lubov-churkina@yandex.ru)

**Аннотация.** Поливиниловый спирт (ПВС) перспективен для создания функциональных материалов с заданными свойствами и широкой областью применения. Компаундирование ПВС с органическими наполнителями, особенно с недорогими и доступными полисахаридами (ПС), позволяет снизить стоимость материала, а также улучшить его свойства. Важнейшей характеристикой композитных материалов на основе ПВС является их поведение во влажной среде.

Целью исследования является изучение процессов сорбции и десорбции водяного пара высоконаполненными композитными материалами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности.

Объектами исследования были 8 экспериментальных образцов композитных материалов на основе ПВС марки 17-88 (содержание винилацетатных групп 12 мас.%, вязкость 20.0-26.0 мПа·с) и четырех видов полисахаридов: крахмал кукурузный, микроцеллюлоза древесная, декстрин кукурузный, клетчатка кофейного зерна, в соотношении ПВС:ПС равном 75:25 и 50:50 мас.%.

Процессы сорбции / десорбции паров воды экспериментальными образцами изучали в изотермических условиях (при комнатной температуре) эксикаторным методом при различной активности паров воды ( $0.07 \div 100$ ).

Установлено, что процесс сорбции/десорбции водяного пара высоконаполненными композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности имеет следующие закономерности: однотипный характер кривых сорбции независимо от природы полисахарида, раскрытие дополнительного сорбционного объема на третьи сутки экспозиции за счет сольватации и повышения подвижности макромолекул при снижении степени кристалличности системы, корреляция степени влагонасыщения с размером частиц наполнителя (повышение сорбционной емкости при снижении размера частиц полисахарида); однотипный характер кривых десорбции независимо от природы полисахарида, обширный сорбционный гистерезис, также коррелирующий с размером частиц наполнителя (чем меньше частицы, тем больше гистерезис), за счет образования водородных связей между полимерами и адсорбированными молекулами воды, а также за счет переструктуризации полимерной системы.

**Ключевые слова:** поливиниловый спирт, полисахариды, композит, сорбция водяного пара, сорбционный гистерезис.

**Для цитирования:** Студеникина Л.Н. Сорбция водяного пара композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 512-519. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12407>

Original article

### **Water vapour sorption on composites based on low hydrolysed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature**

**Lubov N. Studenikina**

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, [lubov-churkina@yandex.ru](mailto:lubov-churkina@yandex.ru)

**Abstract.** Polyvinyl alcohol (PVA) is promising for creating functional materials with desired properties and a wide range of applications. Compounding PVA with organic fillers, especially with inexpensive and affordable polysaccharides (PS), reduces the cost of the material, as well as improves its properties. The most important characteristic of PVA-based composite materials is their behavior in a humid environment. The aim of the study is to study the processes of sorption and desorption of water vapor by highly filled composite materials based on low-hydrolyzed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature and dispersion. The objects of the study were 8 experimental samples of composite materials based on PVA grade 17-88 (content of vinyl acetate groups 12 wt.%, viscosity 20.0 - 26.0 MPa/s) and four types of polysaccharides: corn starch, wood microcellulose, corn dextrin, coffee bean fiber, in the ratio of PVA:PS equal to 75:25 and 50:50 wt.%. The processes of sorption / desorption of water vapor by experimental samples were studied under isothermal conditions (at room temperature) by the desiccator method with different water vapor activity ( $0.07 \div 100$ ). It was found that the process of sorption/desorption of water vapor by highly filled composites based on low-hydrolyzed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature and dispersion has the following patterns: the same type of sorption curves regardless of the nature of the polysaccharide, the disclosure of additional sorption volume on the third day of exposure due to solvation and increased mobility of macromolecules with a decrease in the degree of crystallinity of the system, correlation of the degree of moisture saturation with the size of filler particles (increase in sorption capacity with a decrease in the size of polysaccharide particles); the same type of desorption curves regardless of the nature of the polysaccharide, extensive sorption hysteresis, also correlating with the size of filler particles (the smaller the particles, the greater the hysteresis), due to the formation of hydrogen bonds between polymers and adsorbed water molecules, and also due to the restructuring of the polymer system.

**Keywords:** polyvinyl alcohol, polysaccharides, composite, water vapour sorption, sorption hysteresis

**For citation:** Studenikina L.N. Water vapour sorption on composites based on low hydrolyzed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(4): 512-519. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12407>

## Введение

Поливиниловый спирт (ПВС) перспективен для создания функциональных материалов с заданными свойствами и широкой областью применения (медицина, гигиена, упаковочная индустрия, сельское хозяйство, 3D-печать и др.) [1, 2]. Одной из областей использования ПВС является водорастворимая упаковка – тренд современной упаковочной индустрии [3].

Компаундирование ПВС с органическими наполнителями, особенно с дешевыми и доступными полисахаридами (ПС), позволяет снизить стоимость материала, а также улучшить его свойства (например, повысить прочность во влажной среде). Наиболее часто компаундирование ПВС осуществляют с крахмалом [4], также известны работы по совмещению ПВС с декстрином [5], отходами растениеводства [6], целлюлозой [7] и пр.

Важнейшей характеристикой композитных материалов на основе ПВС является их поведение во влажной среде. К

настоящему времени в научно-технических источниках накоплены данные об особенностях сорбции водяного пара поливиниловым спиртом и различными полисахаридами, но сорбционные свойства композитов «ПВС-ПС» изучены недостаточно.

Целью исследования является изучение процессов сорбции и десорбции водяного пара высоконаполненными композитными материалами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности.

## Теоретическая часть

Известно, что сорбция воды набухающими полимерами существенно отличается от сорбции жесткокаркасными структурами, и зависит от плотности упаковки макромолекул (или степени кристалличности), и от термодинамического сродства к воде. Введение наполнителя в полимерную матрицу изменяет структуру материала и характер диффузионных процессов [8].

Авторами [9] проведено комплексное



исследование особенностей сорбции воды ПВС и показано, что сорбционная емкость зависит от различной доступности функциональных групп, которая в свою очередь связана с кристалличностью структуры ПВС (т.к. кристаллиты полимеров не участвуют в процессе сорбции, и емкость кристаллизующихся полимеров аддитивно меняется с содержанием аморфной фазы), при этом установлено, что при относительной влажности более 70% начинаются процессы «растекловывания» ПВС, сопровождающиеся резким увеличением сорбционной емкости.

В работе [10] также показано, что механизм сорбции водяного пара гидрофильными полимерами (включая ПВС и ПС) заключается в поглощении воды в объеме аморфных доменов этих полимеров, и для расчета изотерм сорбции полукристаллических полимеров необходимо использовать дополнительный параметр, а именно степень аморфности.

При исследовании сорбции воды пленками на основе синтетических полимеров, содержащих полисахариды, установлено, что наличие большого числа гидроксильных групп в ПС, образующих водородные связи, как с соседними макромолекулами, так и с молекулами воды, замедляет их диффузию во внутренние слои пленок [11].

Важнейшей особенностью сорбции набухающих полимеров является обширный сорбционный гистерезис, который простирается вплоть до нулевого относительного давления пара, в отличие от капиллярно-конденсационного гистерезиса в адсорбентах с жестким скелетом [12]. Десорбция поглощенного газа из набухших полимеров фактически происходит из сеток, структура которых отличается от первоначальной, поэтому адсорбционные и десорбционные ветви их изотерм не совпадают во всем интервале относительного давления [13].

В работе [14] отмечены чрезвычайно

низкие скорости десорбции воды из матрицы ПВС в диапазоне малой активности паров, обусловленные образованием водородсвязанных комплексов между ОН-группами ПВС и молекулами воды, и ее иммобилизацией в так называемых «ловушках».

Аналогично, при исследовании процесса сорбции воды полисахаридами [15, 16] обнаружено образование дополнительной капиллярно-пористой системы при поглощении воды за счет снижения кристалличности и увеличения удельной поверхности ПС, при этом сорбционный гистерезис также обусловлен образованием водородных связей между молекулами воды и полисахарида, которые не разрушаются при десорбции.

### **Экспериментальная часть**

Объектами исследования были 8 экспериментальных образцов композитных материалов на основе ПВС марки 17-88 (содержание винилацетатных (ВА) групп 12 мас.%, вязкость 20.0 - 26.0 мПа·с) и четырех видов полисахаридов (ПС): крахмал кукурузный (КК), микроцеллюлоза древесная (МЦ), декстрин кукурузный (Д), клетчатка кофейного зерна (КФ), в соотношении ПВС:ПС равном 75:25 и 50:50 мас.%. Выбранные для исследования наполнители представляют собой: Д – среднedisперсные зернистые частицы размером 1-5 мкм, КК – грубодисперсные зернистые частицы размером 10-30 мкм, МЦ – грубодисперсные волокнистые частицы размером 30-500 мкм, КФ – грубодисперсные частицы неправильной формы размером 100-500 мкм. Композиты получали путем наполнения 5% раствора ПВС дисперсией ПС при 20-25°C с добавлением в смесь пластификатора – глицерина в количестве 10 мас.% от массы (ПВС+ПС). Гомогенизацию смеси осуществляли с помощью интенсивного перемешивания лопастной мешалкой в течение 5 минут. Далее суспензии отливали на подложки размером 9.5x7 см и



Таблица 1. Рецептурная нумерация экспериментальных образцов  
Table 1. Formulations of the experimental samples

Марка ПВС	ПВС 17-88							
	25 мас.%				50 мас.%			
Содержание ПС	Д	КК	МЦ	КФ	Д	КК	МЦ	КФ
Природа ПС								
№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8

обезвоживали на воздухе в течение 24-48 часов при н.у. Для удобства образцам присвоены номера согласно таблице 1.

Процессы сорбции/десорбции паров воды экспериментальными образцами изучали в изотермических условиях (при комнатной температуре) эксикаторным методом при различной активности паров воды (0.07÷100). Перед началом исследований композиты выдерживали 2 часа в сушильном шкафу с  $t=50^{\circ}\text{C}$  для удаления влаги, далее измеряли микрометром начальную толщину материала, после чего вырезали из каждого композита квадраты 1x1 см, взвешивали их и помещали в эксикаторы, наполненные водой и насыщенными растворами различных электролитов для создания среды с заданным значением относительного давления паров ( $\text{NaOH} - 0.07$ ,  $\text{CaCl}_2 - 0.32$ ,  $\text{NaHSO}_4 - 0.50$ ,  $\text{NaCl} - 0.75$ ,  $\text{KCl} - 0.86$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 0.98$ ). Контрольные измерения массы и линейных размеров образцов проводили через каждые 2 ч в первые 12 часов экспозиции, далее – через каждые 24 ч в течение 10 суток.

Прочностные показатели сухих и паронасыщенных (выдержанных в течение 5 суток в эксикаторе, заполненном водой) композитов оценивали по ГОСТ 11262-17 с помощью разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением «StretchTest».

### Обсуждение результатов

Известно, что сорбционная емкость полимерных материалов может изменяться при введении в систему дополнительных агентов, в некоторых случаях в результате модификации полимера расширяются «влагоудерживающие» полости полимерной сетки, что отражается на

качественных и количественных характеристиках сорбции материала [17]. При введении в ПВС полисахаридов различной природы, распределяющихся по полимерной матрице в зависимости от размера частиц и химического сродства «матрица-наполнитель», релаксационные процессы формируют структуру различной пористости. При этом и матрица и наполнитель являются набухающими полимерами, образующими водородные связи с водой.

На рис. 1 показаны кинетические кривые сорбции водяного пара исследуемыми композитами. Для всех образцов отмечен однотипный характер кривых: интенсивное поглощение воды в первые сутки, временная стабилизация системы в течение следующих суток, и небольшой прирост массы на третьи сутки экспозиции, после чего достигается сорбционное равновесие. Можно предположить, что медленная диффузия воды в течение первых 48 часов приводит к раскрытию дополнительного объема для сорбции за счет сольватации и повышения подвижности макромолекул при снижении степени кристалличности системы. Однако, как видно из рис.1, при однотипном характере кривых, степень паропоглощения весьма существенно отличается для систем с различными наполнителями. Отмечена корреляция между размером частиц ПС и степенью влагопоглощения системы «ПВС-ПС», для исследуемых материалов сорбционная емкость повышается в зависимости от природы наполнителя в ряду  $\text{КФ} < \text{МЦ} < \text{КК} < \text{Д}$ , что можно обосновать более развитой внутренней структурой при наполнении ПВС более

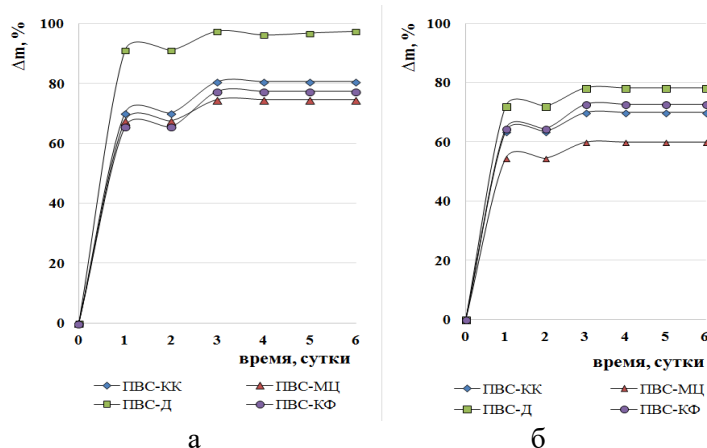
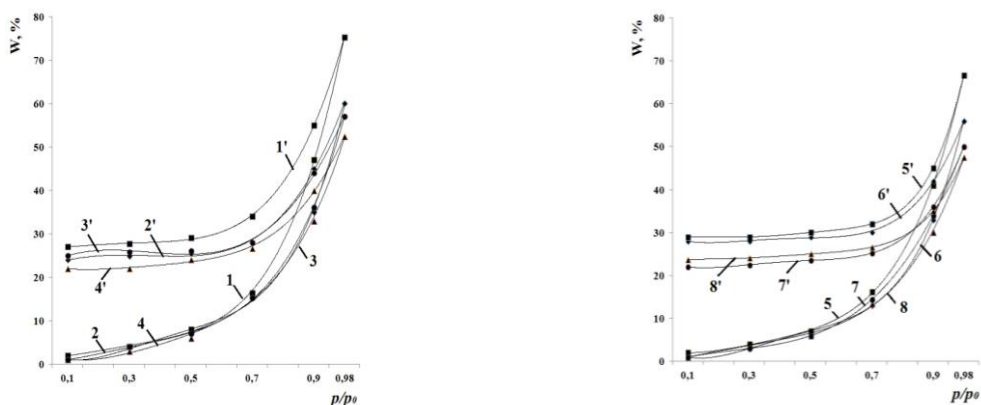


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции водяного пара композитами ПВС-ПС:  
 а – степень наполнения 25 мас.%, б – степень наполнения 50 мас.%  
 Fig. 1. Kinetic curves of sorption of water vapour on PVA/PS composites:  
 a – degree of filling 25 wt.%, b – degree of filling 50 wt.%



1, 2, 3, 4 – изотермы сорбции образцов №1-4  
 1', 2', 3', 4' – изотермы десорбции образцов №1-4  
 5, 6, 7, 8 – изотермы сорбции образцов №5-8  
 5', 6', 7', 8' – изотермы десорбции образцов №5-8

Рис. 2. Сорбционный гистерезис экспериментальных образцов:  
 слева - степень наполнения 25 мас.%, справа - степень наполнения 50 мас.%  
 Fig. 2. Sorption hysteresis of the experimental samples: left – degree of filling 25 wt.%,  
 right – degree of filling 50 wt.%

мелкодисперсным ПС, распределяющимся равномерно в полимерной матрице. Также отмечено, что с повышением степени наполнения ПВС полисахаридами происходит снижение их влагопоглощения, т.к. ПВС изначально является более гигроскопичным полимером.

На рис. 2 показаны изотермы сорбции и десорбции водяного пара исследуемыми материалами в диапазоне активности паров воды 0.07-0.98. Отмечено значительное повышение сорбционной ем-

кости всех образцов при достижении относительной влажности 70 % и более, что согласуется с данными исследования [9] и обусловлено «расстекловыванием» частично кристаллической полимерной системы. Из рис.2. видно, что все образцы характеризуются обширным сорбционным гистерезисом, причем для более высоконаполненных систем отчетливее проявляется разница между природой наполнителя и количеством «неудаляемой» при десорбции воды (сорбционный гистерезис для исследуемых композитов

Таблица 2. Показатели прочности экспериментальных образцов в сухом и паронасыщенном состоянии

Table 2. Strength indicators of the experimental samples in a moisture-saturated and dry state

Показатели прочности	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
В сухом состоянии								
Прочность при разрыве, МПа	44.1	23.4	6.2	8.3	35.5	19.7	4.4	3.5
Относительное удлинение при разрыве, %	10	9	7	8	12	8	8	9
В паронасыщенном состоянии								
Прочность при разрыве, МПа	2.0	1.3	0.8	0.7	2.2	0.5	0.2	0.3
Относительное удлинение при разрыве, %	320	360	50	90	250	210	20	80

коррелирует с размером частиц наполнителя и повышается в ряду КФ<МЦ<КК<Д).

Для набухающих полимеров, как было отмечено, объяснение эффекта гистерезиса заключается в том, что адсорбирующая поверхность находится в менее активных условиях в процессе адсорбции, чем в процессе десорбции [18], при полном насыщении полимерной системы часть влаги, проникнув в наиболее тонкие межмицеллярные пространства, оказывается «химически» связанной, и при десорбции такая прочно связанная вода не может быть удалена при той же упругости пара, при которой она была адсорбирована. При этом, набухание полимеров, сопровождается образованием дополнительных полостей для сорбции, в частности, для полисахаридов - за счет разложения макрофибрилл на микрофибриллы, и «обнажения» дополнительных активных групп [19].

Влагопоглощение композитов «ПВС-ПС» сопровождается резким изменением физико-механических свойств материала, что связано с пластифицирующим действием воды на ПВС и ПС («расстекловыванием»). В таблице 2 приведены значения прочностных показателей композитов в сухом и максимально паронасыщенном состоянии. Отмечена закономерность снижения предела прочности образцов в сухом состоянии в ряду

«ПВС-Д» → «ПВС-КК» → «ПВС-МЦ» → «ПВС-КФ», причем прочность композитов, наполненных декстрином в 1.5÷2 раза выше прочности крахмалонаполненных образцов. Относительное удлинение при разрыве для всех образцов в сухом состоянии находится примерно на одном уровне, при этом для влагонасыщенных образцов, наполненных декстрином и крахмалом, очевидно, благодаря межмолекулярному взаимодействию матрицы и наполнителя, наблюдается значительное увеличение относительного удлинения при разрыве по сравнению с композитами «ПВС-МЦ» и «ПВС-КФ». Полученные данные согласуются с известными положениями о влиянии размера частиц наполнителя на механические свойства полимеров [20].

### Заключение

Таким образом, установлено, что процесс сорбции водяного пара высоконаполненными композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности имеет следующие закономерности:

- однотипный характер кривых сорбции независимо от природы полисахарида, раскрытие дополнительного сорбционного объема на третьи сутки экспозиции за счет сольватации и повышения

подвижности макромолекул при снижении степени кристалличности системы, корреляция степени влагонасыщения с размером частиц наполнителя (повышение сорбционной емкости при снижении размера частиц полисахарида);

- однопипный характер кривых десорбции независимо от природы полисахарида, обширный сорбционный гистерезис, также коррелирующий с размером частиц наполнителя (чем меньше частицы, тем больше гистерезис), за счет

образования водородных связей между полимерами и адсорбированными молекулами воды, а также за счет переструктуризации полимерной системы.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье

### Список литературы/References

1. Naman Jain, Vinay K Singh, Sakshi Chauhan. A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. 2018; 26: 213-222. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2017-0027>

2. Getmadinova V.M., Sidorov Yu.D., Polivanov M.A. Regulation of solubility of composite materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Technological University*. 2016; 19(6): 96-99.

3. Khabibullina L.F., Sidorov Yu.D., Polivanov M.A., Vasilenko S.V. Properties of composite film materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2016; 21: 109-113

4. Abedi-Firoozjah R. PVA/starch films: An updated review of their preparation, characterization, and diverse applications in the food industry. *Polymer Testing*. 2023; 118:107903. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107903>

5. Islamipour Z. et al. Biodegradable antibacterial and antioxidant nanocomposite films based on dextrin for bioactive food packaging. *J NanostructChem*. 2022; 12: 991-1006. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00491-4>

6. Kuzmin A., Radaikina E., Konakov A., Raj S. Biodegradable composites based on polyvinyl alcohol modified by plant waste. *Ecology and industry of Russia*. 2023; 27(9): 22-27. [https://doi.org/10.18412/1816-](https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-9-22-27)

0395-2023-9-22-27

7. Studenikina L.N., Korchagin V. I., Popova L. V., Savvin P. N Biodegradation of polyvinyl alcohol-Based binary composites. *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2021; 14(1): 111-119. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0221>

8. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Iushin V.O., Melnikov A.A. Influence of the filler nature on the properties of the composite "polyvinyl alcohol : polysaccharide". *Sorbtionnye o khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(1): 111-118. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3226> (In Russ.)

9. Kulagina G.S., Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Chalykh K.A., Puryaeva T.P. Water sorption with polyvinyl alcohol. *High molecular weight compounds*. 2007; 49(4): 654-662. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07040098>

10. Ioelovich M.Ya. Study of isotherms of water vapor sorption for hydrophilic polymer. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2022; 3: 91-98. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220310989> (In Russ.)

11. Livonovich K.S., Bovtramovich A.A., Pankov V.V., Shutova T.G. Water vapor sorption with multilayer polyelectrolyte films. *Polymer materials and technologies*. 2021; 7(1): 50-59. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-50-59>

12. Kiselev A.V. Intermolecular interactions in adsorption and chromatography : [Textbook for chemistry, biol. and chemical



engineering of special universities]. Moscow : Higher School, 1986. – 359 p. (In Russ.)

13. Davankov V.A., Blinnikova Z.K., Popov A.Yu., Davidovich Yu.A., Tsyurupa M.P. Rethinking the problem of adsorption/desorption isotherms on super-cross-linked polymers. *High molecular weight compounds. Series A.* 2023; 65(1): 19-26. <https://doi.org/10.31857/S2308112023700347>

14. Khasbiullin R.R., Kostina Yu.V., Petrova T.F., Bondarenko G.N., Chalykh A.E., Chuvaev V.F., Gerasimov V.K. Residual water in polyvinyl alcohol. *Polymer Science. Series A.* 2014; 56(5): 569-578. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14050095>

15. Grunin Yu.B., Ivanova M.S., Masas D.S., Grunin Yu L. The Nature of the Supramolecular Structural Variation and Hydrophilic Properties of Cellulose during Water Sorption. *Biophysics.* 2019; 64: 866-869. <https://doi.org/10.1134/S0006350919060071>

16. Mingyang Chen, Benoit Coasne, Robert Guyer, Dominique Derome & Jan Carmeliet Role of hydrogen bonding in hys-

teresis observed in sorption-induced swelling of soft nanoporous polymer. *Nature communications.* 2018; 9(1): 107903. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05897-9>

17. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Features of sorption properties of modified polymer films based on polyvinyl alcohol. *Sorbtsionnye o khromatograficheskie protsessy.* 2012; 12(6); 875-883. (In Russ.)

18. Björklund S, Kocherbitov V. Water vapor sorption-desorption hysteresis in glassy surface films of mucins investigated by humidity scanning QCM-D. *J Colloid Interface Sci.* 2019; 545: 289-300. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.037>

19. Grunin, Y.B., Grunin, L.Y., Schiraya, V.Y. et al. Cellulose–water system’s state analysis by proton nuclear magnetic resonance and sorption measurements. *Bioresour. Bioprocess.* 2020; 7: 41. <https://doi.org/10.1186/s40643-020-00332-8>

20. Tens A.V. et al. The effect of particle size on the mechanical properties of composites based on a uniformly deformable polymer. *Advances in Chemistry and Chemical Technology.* 2009; 23(5): 32-35.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Л.Н. Студеникина** – доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, к.т.н., доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

**L.N. Studenikina** – Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, Ph.D., Associate Professor, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, [lubov-churkina@yandex.ru](mailto:lubov-churkina@yandex.ru)

*Статья поступила в редакцию 08.05.2024; после доработки 27.08.2024; одобрена после рецензирования 11.09.2024; принята к публикации 18.09.2024.*

*The article was submitted 08.05.2024; after revision 27.08.2024; approved after reviewing 11.09.2024; accepted for publication 18.09.2024.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12408

### Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства

Алиса Валерьевна Бардыш<sup>1✉</sup>, Алина Евгеньевна Высотина<sup>2</sup>,  
Родион Георгиевич Калинин<sup>3</sup>, Ирина Дмитриевна Трошкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, bardysh0101@mail.ru ✉

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>3</sup>ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

**Аннотация.** Статья посвящена изучению динамических сорбционных характеристик углеродного композита в сравнении с активированным углем марки ВСК, служащим основой композита, и гранулированным карбонизированным микропористым адсорбентом марки Lewatit AF-5.

Сорбционное концентрирование металлов платиновой группы из технологического раствора аффинажного производства осуществляли в динамических условиях. Перед проведением сорбционных экспериментов было проведено контактирование углеродных сорбентов с деионизированной водой в течение 3 ч, после чего сорбенты загружали в сорбционную колонку и кондиционировали соляной кислотой с концентрацией 2 М в динамическом режиме в течение 3 ч со скоростью 3 К.О./ч. После проведения кондиционирования через сорбционную колонку пропускали исходный раствор со скоростью 1 К.О./ч в течение 30 ч. Выходящий из колонки раствор отбирали с помощью коллектора фракций так, чтобы объем одной фракции был равен 2 К.О. Концентрацию элементов платиновой группы в растворах определяли с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Полные динамические емкости углеродного композита, исходного активированного угля и сорбента Lewatit AF-5 по платине составили 1.59 мг/г (0.546 мг/см<sup>3</sup>), 1.59 мг/г (0.535 мг/см<sup>3</sup>) и 0.77 мг/г (0.462 мг/см<sup>3</sup>), по палладию – 26.7 мг/г (9.16 мг/см<sup>3</sup>), 25.8 мг/г (8.68 мг/см<sup>3</sup>) и 15.4 мг/г (9.24 мг/см<sup>3</sup>), соответственно.

Была определена степень сорбции платины исходным активированным углем ВСК, углеродным композитом и адсорбентом Lewatit AF-5, которая составила: 35.7, 37.7 и 32.2 % соответственно. Степень сорбции палладия этими материалами составила 38.4, 39.4 и 40.9 % соответственно.

Для определения динамических характеристик сорбции платины и палладия использовали модели Томаса, Юна-Нельсона и BDST (модель времени работы толщины слоя). Наибольшее значение коэффициента детерминации (0.9736) наблюдается при обработке данных выходной кривой сорбции палладия углеродным композитом по модели Томаса. Константа Томаса  $K_T$  составила  $5.57 \cdot 10^{-4}$  дм<sup>3</sup>/(мг·ч).

Для элюирования платиновых элементов с углеродных материалов использовали раствор 5% тиомочевины в 0.5 М HCl и царскую водку. Десорбцию платиновых элементов тиомочевинной проводили в динамических условиях, десорбирующий раствор пропускали со скоростью 1 К.О./ч. в течение 10 ч снизу вверх при температуре 55°C. Концентрация платины в тиомочевинных элюатах не превысила 0.04 ммоль/дм<sup>3</sup>, палладия 0.27 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Десорбцию платиновых элементов раствором царской водки проводили в статических условиях при постоянном перемешивании, температуре 100°C и соотношении фаз сорбента к элюенту 1 : 4.5. Концентрация платины в элюате составила от 0.50 до 0.75 ммоль/дм<sup>3</sup>, палладия – от 19.8 до 22.1 ммоль/дм<sup>3</sup>. Среднее значение коэффициентов концентрирования платины и палладия при десорбции их царской водкой с углеродного композита и активированного угля ВСК составило 3.0, в отличие от значений для адсорбента AF-5, при десорбции с которого значение коэффициента концентрирования платины составило 2.0, палладия – 2.9.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности сорбционного извлечения платиновых металлов выбранным углеродным композитом из сложных по составу растворов аффинажного производства с их последующим элюированием раствором царской водки.

**Ключевые слова:** сорбция, платиновые металлы, динамика, углеродный композит, углеродный сорбент, соляная кислота.



Для цитирования: Бардыш А.В., Высотина А.Е., Калинин Р.Г., Трошкина И.Д. Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 520-529. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>

Original article

## Sorption of platinum elements by carbon composite from hydrochloric acid solution of the refining plant

Alisa V. Bardysh<sup>1</sup>, Alina A. Vysotina<sup>2</sup>, Rodion G. Kalinin<sup>3</sup>, Irina D. Troshkina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation, bardysh0101@mail.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

<sup>3</sup>OJSC Gulidov Krasnoyarsk Non-Ferrous Metals Plant, Krasnoyarsk, Russian Federation

**Abstract.** The article is dedicated to the study of the dynamic sorption characteristics of carbon composite in comparison with VSK activated carbon, acting as the basis of the composite, and granular carbonised microporous Lewatit AF-5 adsorbent.

Sorption concentration of platinum metals from the technological solution of the refining plant was performed in dynamic conditions. Before the sorption experiments, the carbon sorbents were contacted with deionised water for 3 hours, after which the sorbents were placed into a sorption column and conditioned with hydrochloric acid with a concentration of 2 M in a dynamic mode for 3 hours at a rate of 3 C.V./h. After conditioning, the initial solution was passed through the sorption column at a rate of 1 C.V./h for 30 minutes. The solution released from the column was selected using fraction collector so that the volume of one fraction was 2 C.V. (column volume). Concentrations of platinum elements in solutions were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Total dynamic capacities of the carbon composite, the initial activated carbon, and the Lewatit AF-5 sorbent were 1.59 mg/g (0.546 mg/cm<sup>3</sup>), 1.59 mg/g (0.535 mg/cm<sup>3</sup>), and 0.77 mg/g (0.462 mg/cm<sup>3</sup>) for platinum, and 26.7 mg/g (9.16 mg/cm<sup>3</sup>), 25.8 mg/g (8.68 mg/cm<sup>3</sup>), and 15.4 mg/g (9.24 mg/cm<sup>3</sup>) for palladium, respectively. The degree of platinum sorption by the initial VSK activated carbon, carbon composite, and Lewatit AF-5 adsorbent was determined and amounted to 35.7, 37.7, and 32.2%, respectively. The degree of palladium sorption by these materials was 38.4, 39.4, and 40.9%, respectively.

To determine the dynamic characteristics of platinum and palladium sorption, we used the Thomas, Yoon-Nelson, and BDST (bed depth service time) models. The highest value of the determination coefficient (0.9736) was observed when processing the data of the output curve of palladium sorption by the carbon composite according to the Thomas model. Thomas constant  $K_T$  was  $5.57 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{h})$ .

A 5% thiourea solution in 0.5 M HCl and aqua regia were used to elute platinum elements from carbon materials. Desorption of platinum elements with thiourea was conducted in dynamic conditions, and the desorbing solution was passed bottom up at a rate of 1 C.V./h for 10 hours at a temperature of 55°C. The concentration of elements in thiourea eluates did not exceed 0.04 mmol/dm<sup>3</sup> for platinum and 0.27 mmol/dm<sup>3</sup> for palladium. Desorption of platinum elements with aqua regia solution was performed in static conditions with constant stirring, a temperature of 100°C, and a sorbent to eluent phase ratio of 1 : 4.5. The concentration in the eluate ranged from 0.50 to 0.75 mmol/dm<sup>3</sup> for platinum and from 19.8 to 22.1 mmol/dm<sup>3</sup> for palladium.

The average value of the concentration ratios of platinum and palladium during their desorption with aqua regia from a carbon composite and VSK activated carbon was 3.0, which stood in contrast with the values for the AF-5 adsorbent the desorption of which resulted in the concentration ratio of 2.0 for platinum and 2.9 for palladium.

Thus, it can be concluded that it is possible to extract platinum metals by the selected carbon composite from complex solutions of the refining plant with their further elution with an aqua regia solution.

**Keywords:** sorption, platinum metals, dynamics, carbon composite, carbon sorbent, hydrochloric acid

**For citation:** Bardysh A.V., Vysotina A.E., Kalinin R.G., Troshkina I.D. Sorption of platinum elements by carbon composite from hydrochloric acid solution of the refining plant. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(4): 520-529. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>

### Введение

Сорбционное концентрирование является эффективным способом извлечения

платиновых элементов из растворов сложного состава [1]. Этот метод находит применение как в качестве технологиче-



ской операции, позволяющей снизить потери платиновых элементов со сточными водами, так и в качестве подготовительной стадии для последующего аналитического определения инструментальными методами. В связи с этим поиск сорбентов, способных к количественному и селективному извлечению платиновых элементов, является актуальной задачей.

Углеродные материалы – эффективные сорбенты, которые используются благодаря пористой структуре с относительно большой площадью поверхности. Стадия модифицирования улучшает сорбционно-десорбционные характеристики при извлечении элементов из растворов различного состава [2].

Цель работы – изучение динамических характеристик углеродного композита на основе активированного угля при сорбции платины и палладия из солянокислого раствора аффинажного производства.

### Экспериментальная часть

В работе изучены динамические сорбционные характеристики углеродного композита, полученного в РХТУ им. Д.И. Менделеева, в сравнении с активированным углем марки ВСК, служащего осно-

вой композита, и гранулированным карбонизированным микропористым сорбентом марки Lewatit AF-5 (Lanxess Deutschland GmbH, Германия). Физико-химические свойства используемых для сравнения сорбентов представлены в табл. 1.

Активированный уголь марки ВСК с тонкопористой структурой изготовлен из скорлупы кокосового ореха (АО «ЭНПО Неорганика»). Углеродный композит, представляющий собой гранулы черного цвета неправильной формы с размером 3-4 мм, получен методом пропитывания этого угля раствором фторопласта.

Объектом исследования является солянокислый технологический раствор аффинажного производства, элементный состав которого приведен в табл. 2. Свободная кислотность раствора составляла 4.16 М, рН – -0.017 плотность  $\rho$  – 1.1514 г/см<sup>3</sup>, окислительно-восстановительный потенциал  $E_{ов}$  – 260.6 мВ.

Анализ элементов в растворе осуществляли с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Prodigy 7 ICP-OES (США).

Для исследования поверхности исходного активированного угля, углеродного

Таблица 1. Основные характеристики материалов  
 Table 1. Main characteristics of materials

Показатели	Активированный уголь ВСК	Адсорбент Lewatit AF-5 [3]	Углеродный композит
1. Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.385	0.602	0.343
2. Объем пор, см <sup>3</sup> /г:	-	0.15	-
- суммарный	0.98	0.54	-
- макропор	0.05	-	-
- мезопор	0.10	0.05	-
- микропор	0.83	0.49	0.65
3. Размер (ширина) микропор, нм	1.51	-	-
4. Диаметр пор,	-	8	-
5. Адсорбционная способность, мг/г			
- по йоду	1150	-	-
- по метиленовому голубому	327	-	-
6. Размер гранул, мм	3-4	0.4-0.8	3-4

Таблица 2. Элементный состав солянокислого раствора аффинажного производства  
 Table 2. Elemental composition of hydrochloric acid solution from refining production

Элемент	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
С, ммоль/дм <sup>3</sup>	0.25	7.07	0.75	0.05	0.60	$2.5 \cdot 10^{-3}$	5.94
Элемент	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se	Te
С, ммоль/дм <sup>3</sup>	38.5	$5.18 \cdot 10^2$	12.7	0.76	0.19	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$

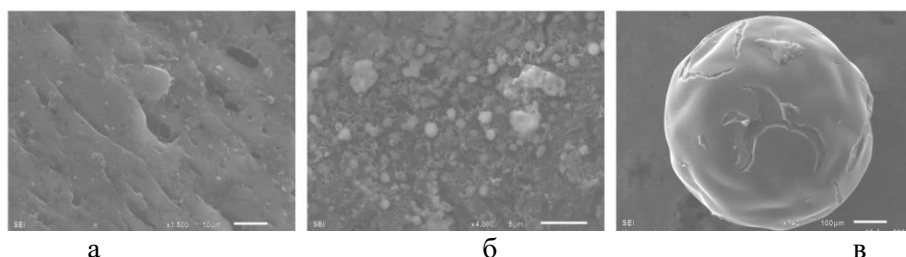


Рис.1. Микрофотографии поверхности сорбентов: а – исходный уголь ВСК, х1500, б – углеродный композит, х4000, в – Lewatit AF-5, х140

Fig. 1. Microphotographs of the surface of sorbents: a – initial VSK coal, x1500, b – carbon composite, x4000, c – Lewatit AF-5, x140

композиата и адсорбента Lewatit AF-5 применен метод электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV с энергодисперсионным микроанализом INCA (спектрометр Oxford Instruments X-MAX 20 mm<sup>2</sup>, Великобритания). В отличие от поверхности исходного угля (рис. 1а) на микрофотографии поверхности углеродного композита (рис. 1б) виден закрепленный полимер в виде глобул размером 1-5 мкм.

Истинную плотность углеродного композита (табл. 1) определяли с помощью автоматического гелиевого пикнометра AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp., США). Объем микропор в нем (табл. 1) рассчитан обработкой данных, полученных с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics Instrument Corp., США).

Сорбцию элементов из солянокислого технологического раствора аффинажного производства изучали в динамических условиях. Навеску углеродных материалов загружали в колонку, через которую пропускали исходный раствор со скоро-

стью 1 К.О./ч в течение 30 ч. Предварительно было проведено контактирование углеродного композита с деионизированной водой в течение 3 ч, после чего материалы кондиционировали соляной кислотой с концентрацией 2 М в течение 3 ч со скоростью 3 К.О./ч.

### Обсуждение результатов

Выходные кривые сорбции платины и палладия выбранными материалами из технологического раствора приведены на рис. 2 (а, б). Восходящий характер кривой сорбции палладия для углеродного композита свидетельствует о большей емкости углеродного композита по палладию в сравнении с емкостью исходного угля. Полная динамическая емкость углеродного композита, исходного активированного угля и сорбента Lewatit AF-5 по платине составила 1.59 мг/г (0.546 мг/см<sup>3</sup>), 1.59 мг/г (0.535 мг/см<sup>3</sup>) и 0.77 мг/г (0.462 мг/см<sup>3</sup>), по палладию – 26.7 мг/г (9.16 мг/см<sup>3</sup>), 25.8 мг/г (8.68 мг/см<sup>3</sup>) и 15.4 мг/г (9.4 мг/см<sup>3</sup>), соответственно.

Сорбция платины и палладия использованными в работе углеродными материалами предположительно проходит по

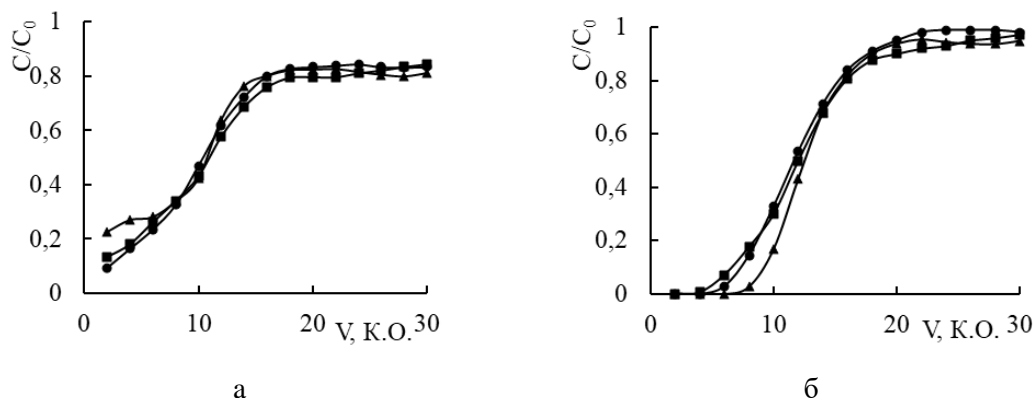
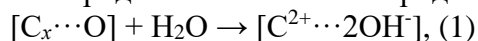


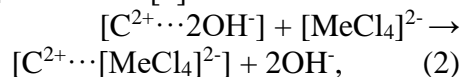
Рис. 2. Выходные динамические кривые сорбции платины (а) и палладия (б) исходным углем (●), углеродным композитом (■), Lewatit AF-5 (▲)  
 Fig. 2. Output dynamic sorption curves for platinum (a) and palladium (b) original carbon (●), carbon composite (■), Lewatit AF-5 (▲)

механизму анионного обмена. В соответствии с данными [4] при контакте с атмосферой и водным раствором активированные угли (АУ) функционируют в качестве кислородного газового электрода:



где  $[C^{2+} \cdots 2OH^-]$  – положительно заряженная поверхность АУ с ионами  $OH^-$  в наружной обкладке двойного электрического слоя.

Реакция анионного обмена с образованием поверхностных комплексов металл-углерод описана в [5]:



В статье [6] описана возможность восстановления платиновых элементов на поверхности угля в случае, если равновесный потенциал реакции термодинамического восстановления платиновых элементов положительнее рабочего потенциала поверхности АУ. В этом случае при сорбции платиновых элементов из этого раствора одновременно с процессом, описанным выше, может протекать и электрохимическое восстановление.

Степень извлечения ( $\epsilon$ ) для исходного активированного угля ВСК, углеродного композита и адсорбента Lewatit AF-5 по платине составила 35.7, 37.7 и 32.2% соответственно.

Для определения динамических характеристик сорбции платины и палладия

использовали модели Томаса [7], Юна-Нельсона [8] и BDST (модель времени работы толщины слоя) [9].

Модель Томаса предполагает, что равновесные данные сорбции описываются изотермой Ленгмюра, кинетические – обратимой моделью второго порядка. Линеаризованная форма модели Томаса представлена уравнением (3)

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 t, \quad (3)$$

где  $C_0$  – концентрация в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация в элюате, мг/дм<sup>3</sup> в момент времени  $t$ , мин;  $K_T$  – константа скорости Томаса, дм<sup>3</sup>/(мин·мг),  $q_0$  – сорбционная емкость по извлекаемому компоненту, мг/г,  $Q$  – расход раствора, дм<sup>3</sup>/мин,  $m$  – масса сорбента, г.

Линеаризованные данные выходных кривых сорбции платины и палладия углеродными материалами по модели Томаса представлены на рис. 3.

Модель Юна-Нельсона учитывает вероятность проскока извлекаемого компонента и описывается уравнением (4),

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = K_{YN} t - \tau K_{YN}, \quad (4)$$

где  $t$  – время, мин,  $K_{YN}$  – величина константы, 1/мин,  $\tau$  – время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента, мин.

Линеаризованные кривые по модели Юна-Нельсона представлены на рис. 4.

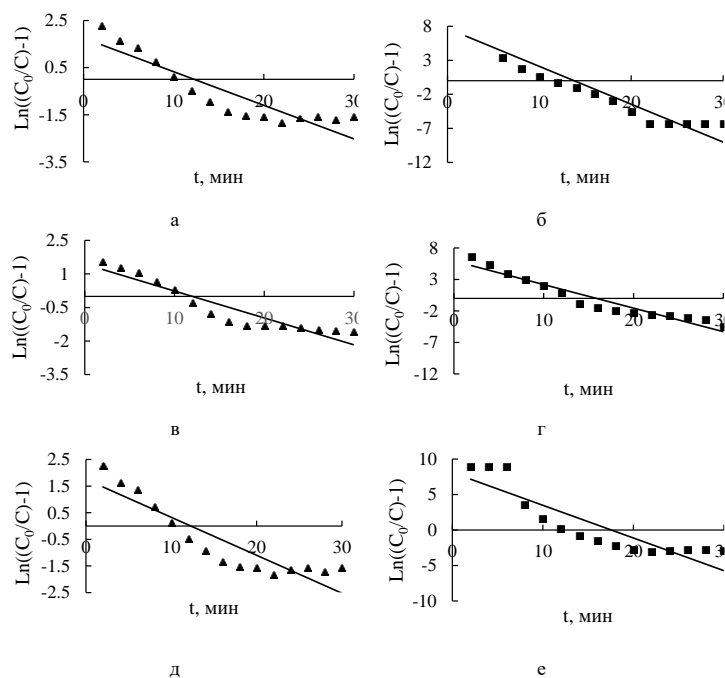


Рис. 3. Линеаризация данных выходных кривых сорбции платины (▲) и палладия (■) по модели Томаса: исходный активированный уголь (а, б), углеродный композит (в, г), адсорбент Lewatit AF-5 (д, е)

Fig. 3. Linearization of the output curves of platinum (▲) and palladium (■) sorption according to the Thomas model: initial activated carbon (a, b), carbon composite (c, d), Lewatit AF-5 adsorbent (e, f)

Модель BDST основана на предположении, что скорость адсорбции лимитируется реакцией между сорбатом и свободным участком сорбента. При этом скорость процесса не контролируется диффузией. Модель описывается уравнением (5):

$$t = \frac{N_0 Z_0}{C_0 u} - \frac{1}{K_{ads} C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right), \quad (5)$$

где  $k_{ads}$  – константа скорости адсорбции, отвечающая за массоперенос из глубины раствора к поверхности сорбента, мин/(моль·дм<sup>3</sup>),  $C_0$  – концентрация металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $N_0$  – динамическая емкость колонки, мг/дм<sup>3</sup>;  $Z_0$  – высота колонки, см;  $U_0$  – линейная скорость потока, см/ч.

Линеаризованные кривые по модели BDST представлены на рис. 5.

В табл. 3 приведены результаты обработки кривых сорбции платины и палладия по различным моделям. Как видно из

табл. 3, наибольшее значение коэффициента детерминации (0.9736) наблюдается при обработке данных выходной кривой сорбции палладия углеродным композитом по модели Томаса с константой  $K_T 5.57 \cdot 10^{-4}$  дм<sup>3</sup>/(мг·ч).

Для элюирования платиновых элементов с углеродных материалов использовали раствор 5% тиомочевины в 0.5 М HCl и царскую водку.

Материалы после сорбции промывали подаваемым снизу вверх раствором соляной кислоты с концентрацией 0,5 М со скоростью 3 К.О./ч. в течение 1 ч. Стадия промывки необходима для удаления исходного раствора из межгранульного пространства. Десорбцию платиновых элементов проводили в динамических условиях: после промывки десорбирующий раствор пропускали со скоростью 1 К.О./ч. в течение 10 ч снизу вверх при

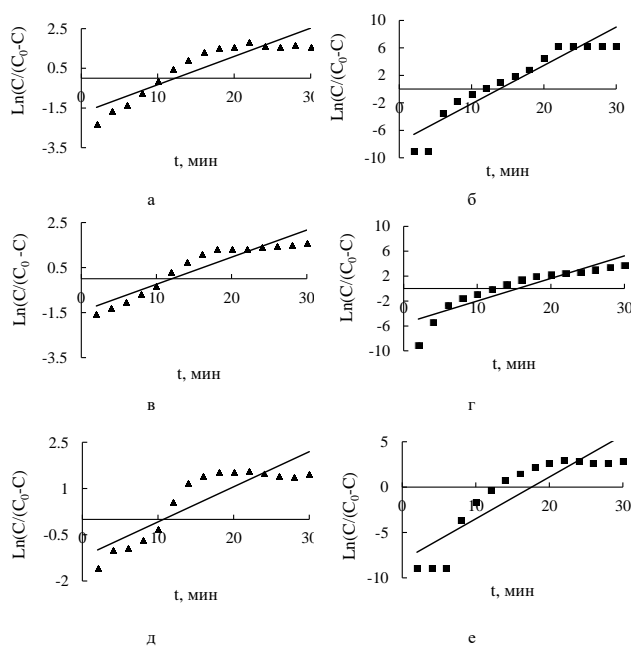


Рис. 4. Линеаризация данных выходных кривых сорбции платины (▲) и палладия (■) по модели Юна-Нельсона: исходным активированным углем (а, б), углеродным композитом (в, г), адсорбентом Lewatit AF-5 (д, е)

Fig. 4. Linearization of the output sorption curves of platinum (▲) and palladium (■) according to the Yoon-Nelson model: initial activated carbon (a, b), carbon composite (c, d), Lewatit AF-5 adsorbent (e, f)

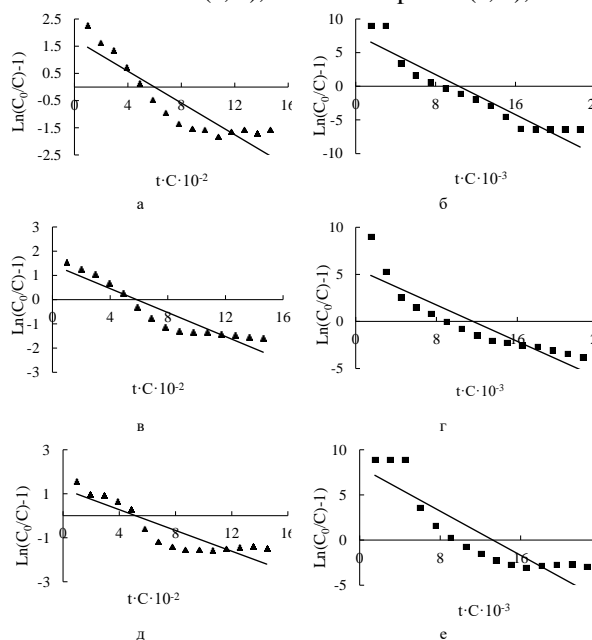


Рис. 5. Линеаризация данных выходных кривых сорбции платины (▲) и палладия (■) по модели BDST: исходным активированным углем (а, б), углеродным композитом (в, г), адсорбентом Lewatit AF-5 (д, е)

Fig. 5. Linearization of the output curves of sorption of platinum (▲) and palladium (■) according to the BDST model: with the original activated carbon (a, b), carbon composite (c, d), Lewatit AF-5 adsorbent (e, f)

температуре 55°C. Стабильность температуры контролировали с помощью электронной контактной термопары ИКА ETS-D5 (США). В качестве десорбента

использовали раствор 5% тиомочевины в 0.5 М HCl. Регенерацию сорбента после десорбции проводили раствором 0.5 М

Таблица 3. Математическое моделирование динамики сорбции платины и палладия углеродным композитом

Table 3. Mathematical processing of the dynamics of sorption of platinum and palladium by a carbon composite

Элемент	Модель Томаса			Модель Юна-Нельсона			Модель BDST		
	$K_T, \text{дм}^3/(\text{мг} \cdot \text{ч}) \cdot 10^4$	$q_0, \text{мг/г}$	$R^2$	$K_{YN}, 1/\text{ч} \cdot 10^3$	$\tau_{0.5}, \text{ч}$	$R^2$	$K_{ads}, \text{дм}^3/(\text{мг} \cdot \text{ч}) \cdot 10^3$	$N_0, \text{мг/дм}^3$	$R^2$
Углеродный композит									
Pt	40.7	1.59	0.882	77.0	15	0.882	2.63	548	0.882
Pd	5.57	26.7	0.974	50.0		0.819	0.90	8910	0.819
Активированный уголь ВСК									
Pt	55.2	1.59	0.825	64.5	15	0.825	4.78	534	0.819
Pd	8.41	25.7	0.894	69.0		0.894	1.59	8678	0.94
Адсорбент Lewatit AF-5									
Pt	54.4	0.77	0.825	78.3	15	0.785	3.61	467	0.785
Pd	11.1	15.4	0.786	49.5		0.786	11.1	9245	0.786

Таблица 4. Десорбция платины и палладия с выбранных материалов элюентами различного состава

Table 4. Desorption of platinum and palladium from selected materials by eluents of various compositions

Элемент	Концентрация элементов в элюате, ммоль/дм <sup>3</sup> при использовании элюентов состава:		Коэффициент концентрирования (для царской водки)
	5% тиомочевины в 0.5 М HCl*	Царская водка	
Углеродный композит			
Pt	0.01	0.75	3.0
Pd	0.27	19.8	2.8
Исходный активированный уголь ВСК			
Pt	0.01	0.73	2.9
Pd	0.22	22.1	3.1
Адсорбент Lewatit AF-5			
Pt	0.04	0.50	2.0
Pd	0.25	20.15	2.9

\* суммарная концентрация элементов в элюате, ммоль/дм<sup>3</sup>

HCl, подаваемым снизу вверх, со скоростью 3 К.О./ч. в течение 1 ч.

Данные, представленные в табл. 4, свидетельствуют, что десорбция раствором тиомочевины прошла неэффективно. Низкая эффективность элюирования платиновых элементов раствором тиомочевины свидетельствует о том, что сорбционное концентрирование протекает преимущественно по механизму электрохимического восстановления.

Концентрация платины в элюате не превысила 0.04 ммоль/дм<sup>3</sup>, палладия – 0.27 ммоль/дм<sup>3</sup> (табл. 4). Тем не менее сравнение концентрации элементов в

элюате показывает, что значение ее выше при использовании углеродного композита по отношению к исходному активированному углю, что может быть связано с изменением потенциала поверхности угля при использовании модификатора.

Десорбцию раствором царской водки проводили в статических условиях при постоянном перемешивании, температуре 100°C и соотношении фаз сорбента к элюенту 1 : 4.5 (20 см<sup>3</sup> сорбента : 90 см<sup>3</sup> царской водки). Результаты десорбции платины и палладия царской водкой из технологического раствора аффинажного производства представлены в табл. 4.

Концентрация платины в элюате при десорбции с углеродного композита и активированного угля ВСК ( $0.75$  и  $0.73$  ммоль/дм<sup>3</sup>) превысила ее содержание в элюате при десорбции с адсорбента AF-5 на ~48 %, палладия при концентрациях в элюате  $19.8$  и  $22.1$  ммоль/дм<sup>3</sup> на ~3.9 % (табл. 4). Таким образом, среднее значение коэффициентов концентрирования платины и палладия при десорбции с углеродного композита и активированного угля ВСК составило  $3.0$ , в отличие от значений для AF-5, при десорбции с которого значение коэффициентов составило  $2.0$  для платины и  $2.9$  для палладия.

Для оценки полноты смывания элементов царской водкой после проварки было проведено мокрое озоление навески АУ ВСК, углеродного композита и сорбента Lewatit AF-5. Остаточное содержание платины в материалах после десорбции царской водкой составило  $0.02$  ммоль/дм<sup>3</sup> для АУ ВСК и углеродного композита,  $0.19$  ммоль/дм<sup>3</sup> для Lewatit AF-5, а палладия  $0.89$ ,  $0.53$  и  $0.52$  ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно. Степень десорбции платины царской водкой, с учетом этих данных, для АУ ВСК и углеродного композита составила  $99.3$  %,  $91.8$  % для сорбента Lewatit AF-5, палладия с угля ВСК –  $98.8$ %, с углеродного композита и сорбента Lewatit AF-5 –  $99.4$ %.

### Заключение

Для извлечения платины и палладия из сложного по составу солянокислого раствора аффинажного производства исследована динамика их сорбции углеродными материалами: активированным углем ВСК, углеродным композитом на его

основе, содержащим фторопласт, и гранулированным карбонизированным микропористым сорбентом марки Lewatit AF-5. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что глобулы фторопласта располагаются на поверхности углеродного композита на основе активированного угля ВСК и имеют размер  $1-5$  мкм. Выходные кривые сорбции платины и палладия из солянокислого раствора аффинажного производства описываются по моделям Томаса, Юна-Нельсона и BDST с коэффициентом детерминации  $R^2$  более  $0.785$ . Наибольший коэффициент детерминации ( $R^2$   $0.974$ ) наблюдается при обработке данных выходной кривой сорбции палладия углеродным композитом по модели Томаса с константой  $K_T$   $5.57 \cdot 10^{-4}$  дм<sup>3</sup>/(мг·ч). Элюирование платиновых элементов с углеродных материалов возможно с использованием царской водки, причем степень десорбции палладия с углеродного композита выше, чем с активированного угля.

Высокие значения емкости углеродных сорбентов и степени элюирования царской водкой (более  $99$ %) характеризуют представленные углеродные материалы как эффективные для использования в предварительном сорбционном концентрировании при проведении количественного определения содержания платиновых элементов в технологических растворах сложного состава.

### 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. Mukhin V.M., Klushin V.N., Instratov A.V. i dr. Modifitsirovanie v tekhnologii uglerodnykh adsorbentov. M.: RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2022. 326 p. (In Russ.)

3. <https://lanxess.com/en-US/Products-and-Brands/Products/1/LEWATIT--AF-5>. Data obrashcheniya 12.12.2023.

### Список литературы/References

1. Izatt S.R., Bruening R.L., Izatt N.E. Metal separations and recovery in the mining industry. *Journal of the minerals metals & materials society*. 2012; 64(11): 1279-1284. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0452-8>



4. Ageeva L.D., Kolpakova N.A., Kovyarkina T.V., Potsyapun N.P., Buinovskii A.S. Otsenka mekhanizma i kinetiki sorbtсии platiny, palladiya, zolota aktivnym ugl'em iz khloridnykh sred, obluchennykh ul'trafiioletovym izlucheniem. *Zhurn. analit. khimii.* 2001; 56(2): 157-160. (In Russ.)

5. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Yatsenko V.V. Selektivnost' vosstanovitel'noi sorbtсии blagorodnykh metallov aktivnymi ugl'yami. *Zhurn. fiz. khimii.* 1993; 67(11): 2328-2332. (In Russ.)

6. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Reznik G.V., Lysenko A.A. Vosstanovitel'naya sorbtсия kak metod razdel'nogo vydeleniya

metallov iz rastvorov. *Zhurn. fiz. khimii.* 1993; 67(11): 2333-2335.

7. Thomas H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. of the American Chemical Society.* 1944; 66(10): 1466-1664. (In Russ.)

8. Yoon Y.H., Nelson J.H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *AIHA Journal.* 1984; 45(8): 509-516.

9. Futralan C.M., Kan Ch.-Ch., Dalida M.L. et al. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers.* 2011; 83(2): 697-704.

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.В. Бардыш** – студент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**А.Е. Высотина** – аспирант инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

**Р.Г. Калинин** – руководитель направления научно-технологического центра ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия

**И.Д. Трошкина** – профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, д.т.н., профессор, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**A.V. Bardysh** – student of the chair of technology of rare elements and nanomaterials, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: [bardysh0101@mail.ru](mailto:bardysh0101@mail.ru), 0000-0003-0538-4376

**A.E. Vysotina** – the postgraduate student of the School of Natural Resources Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation, e-mail: [ali.ishutina@gmail.com](mailto:ali.ishutina@gmail.com), 0000-0002-6288-1021

**R.G. Kalinin** – head of department Researcher at the Scientific and Technological Center of OJSC Krastsvetmet, Krasnoyarsk, Russian Federation, e-mail: [rkalinin@krastsvetmet.ru](mailto:rkalinin@krastsvetmet.ru), 0000-0003-1591-9856

**I.D. Troshkina** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Chair of technology of rare elements and nanomaterials, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: [troshkina.i.d@muctr.ru](mailto:troshkina.i.d@muctr.ru), 0000-0002-5524-0247

Статья поступила в редакцию 31.01.2024; одобрена после рецензирования 24.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.

The article was submitted 31.01.2024; approved after reviewing 24.06.2024; accepted for publication 03.07.2024.





## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 502.1:544.72:553.611.6:470.56

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12411

### Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области

**Ольга Николаевна Каныгина, Ольга Павловна Кушнарева<sup>✉</sup>,  
Валерия Андреевна Бабичева, Татьяна Олеговна Лялюкова,  
Валентина Андреевна Салавьева**

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, Воронеж, Россия, olga8-11@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Определены основные адсорбционные характеристики трех образцов природных глин Оренбургской области, отличающихся химическим и минералогическим составом. Изучены процессы сорбции ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  из модельных растворов с концентрациями от 200 до 350 мг/дм<sup>3</sup> нативных и активированных кислотной обработкой и действием СВЧ-поля.

Наиболее высокие адсорбционные свойства выявлены у образца природного полиминерального комплекса (16.49 мг/г). Монтмориллонит содержащая глина также имеет хорошую адсорбционную активность – 15.55 мг/г. Для полиминеральной глины адсорбционная активность равна 12.73 мг/г. Активация сорбционных свойств 10%-ным раствором серной кислоты и СВЧ-в течение 5 минут при мощности 450 Вт не изменяет соотношения общей картины в ряду адсорбентов: 1 – ППК, 2 – ММ, 3 – ПМ. При этом частицы ППК эффективней активируются СВЧ-полем, частицы ММ – серной кислотой, ПМ – СВЧ-полем. При проведении кислотной активации происходят структурные изменения в каркасе глинистых минералов, в раствор извлекаются обменные катионы натрия и кальция. Происходит увеличение удельной поверхности и объем пор, что вызывает рост сорбционных свойств исследуемых природных глин.

Действие СВЧ-поля приводит к быстрому разогреву образцов природных глин, в большей степени энергия поглощается молекулами воды, находящимися в структурной матрице. Происходит их десорбция как с поверхности, так и из внутренних, межслоевых участков, при этом освобождаются активные адсорбционные центры и наблюдается увеличение адсорбционных характеристик.

Полученные результаты доказывают наличие у природных глин Оренбургской области значительных сорбционных свойств по отношению к ионам хрома, а также возможность их увеличения за счет химической и физической обработки

**Ключевые слова:** адсорбция, степень извлечения, полиминеральная и монтмориллонит содержащая глины, частицы природного полиминерального комплекса.

**Для цитирования:** Каныгина О.Н., Кушнарева О.П., Бабичева В.А., Лялюкова Т.О., Салавьева В.А. Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 530-541. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12411>

Original article

### Adsorption capacity of natural clays of the Orenburg Region

**Olga N. Kanygina, Olga P. Kushnareva<sup>✉</sup>, Valeria A. Babicheva,  
Tatiana O. Lyalyukova, Valentina A. Salavyeva**

Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation, olga8-11@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** In our study, we determined the main adsorption characteristics of three samples of natural clays obtained in the Orenburg Region. The clays had different chemical and mineralogical compositions. We analysed the sorption of chromium ions  $\text{Cr}^{3+}$  from model solutions with concentrations from 200 to 350 mg/dm<sup>3</sup>. We used both native solutions and solutions activated with acid processing and a MW field.



The best adsorption properties were demonstrated by the sample of a polymineral complex (16.49 mg/g). Montmorillonite clay also demonstrated a good adsorption capacity of 15.55 mg/g. The adsorption capacity of polymineral clay was 12.73 mg/g. Activation of sorption properties with a 10% sulphuric acid solution and MW irradiation for 5 minutes at the power of 450 W did not affect the adsorption capacity of the adsorbents: 1 – polymineral complex, 2 – montmorillonite clay, 3 – polymineral clay. At the same time, particles of the polymineral complex and polymineral clay are better activated with a MW field, while montmorillonite clay particles are better activated with sulphuric acid.

Acid activation results in changes in the structure of clay minerals, with sodium and calcium exchangeable cations being released into the solution. The specific surface and the pore volume increase, which enhances the sorption properties of the studied natural clays.

The MW field quickly heats natural clays. The energy is mostly absorbed by water particles in the structural matrix. They are desorbed both from the surface and from the interlayer spaces, releasing active adsorption centres, which enhances the adsorption properties.

The obtained results demonstrate that natural clays of the Orenburg Region have good sorption properties with regard to chromium ions, which can be further enhanced by chemical and physical processing.

**Keywords:** adsorption, recovery rate, polymineral and montmorillonite clay, particles of a natural polymineral complex.

**For citation:** Kanygina O.N., Kushnareva O.P., Babicheva V.A., Lyalyukova T.O., Salavyeva V.A. Adsorption capacity of natural clays of the Orenburg Region. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 530-541. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12411>

## Введение

Уже более пятидесяти лет одной из наиболее острых проблем современного мира является защита окружающей среды от промышленных выбросов и стоков. Высокий уровень развития промышленности привел к колоссальному загрязнению почвы, водных ресурсов и воздушной среды разнообразными поллютантами – нефтепродуктами, тяжелыми металлами, фенолами, синтетическими и другими токсическими веществами [1].

Оренбургская область находится на девятом месте в рейтинге российских регионов с максимальной массой выбросов загрязняющих веществ. В 2022 году суммарные выбросы предприятий и транспорта составили почти 490 тыс. тонн, в 2021 году – свыше 521 тыс. тонн [2].

Одними из наиболее опасных веществ, попадающих в сточные воды, являются тяжелые металлы, оказывающие на организм человека серьезное интоксикационное влияние. К этой группе относятся кадмий, свинец, ртуть, никель, хром, кобальт и др. Горнодобывающая, металлургическая промышленность, машиностроение, производство цемента, транспорт – это основные техногенные источники тяжелых металлов [3, 4].

Задача извлечения тяжелых металлов из загрязненных промышленными стоками поверхностных вод не теряет своей актуальности, несмотря на огромный арсенал существующих для этого методов.

Для очистки вод от тяжелых металлов применяют электрохимический, мембранный, ионообменный, реагентный методы [5, 6]. Для большинства из этих методов требуются высокие затраты энергии, применение дорогих реагентов, при этом очистка сточных вод до допустимого уровня часто не достигается [7].

Адсорбционные методы очистки вод от загрязнения тяжелыми металлами с использованием не углеродных естественного происхождения сорбентов являются высокоэффективными и доступными. Адсорбционная способность глинистых минералов по отношению к ионам тяжелых металлов исследована в большом количестве работ [8-14]. Глины, относящиеся к группе филлосиликатов, имеющих слоистую структуру, и благодаря этому обладающих большой удельной поверхностью и высокой дисперсностью, могут быть активированы и модифицированы физическими и химическими методами, что увеличивает их адсорбционные свойства [15-19].

В Оренбургской области располагается Новотроицкий завод хромовых соединений – ведущее российское предприятие цветной металлургии, на котором вырабатывается более 15 видов хромосодержащей продукции. Экологическая политика этого завода направлена на соблюдение требований действующего природоохранного законодательства РФ, предупреждение и снижение негативного воздействия на окружающую среду путем совершенствования технологических процессов производства, реконструкции газоочистного оборудования, обеспечения безопасного обращения с отходами производства и потребления [20].

Тем не менее, как указывается в работе [21], производство хромовых соединений связано с выбросом загрязняющих веществ в атмосферный воздух (около 670 т в год), а также с образованием отходов производства шлама монокромата натрия (около 180 тыс. т год). Специфическими веществами, поступающими в атмосферу, являются выбросы соединений трехвалентного (33.32 т/год) и шестивалентного хрома (4.96 т/год).

Учитывая высокую токсичность соединений хрома для человека, а также наличие на территории Оренбургской области больших запасов минерального глинистого сырья, авторы определили в качестве цели настоящей работы изучение адсорбционной способности местных природных глин по отношению к ионам хрома.

В качестве объектов исследования были выбраны природные глинистые минералы Оренбургской области, различающиеся по химическим и фазовым составам. Пробы монтмориллонит содержащей глины (ММ) и полиминеральной глины (ПМ) были отобраны на территории месторождения в Оренбургском районе; образец природного полиминерального комплекса (ППК) привезен из Халиловского месторождения в восточной части Оренбуржья.

В соответствии с правилами работы с минеральным сырьем [22] была осуществлена пробоподготовка: просушивание на воздухе при комнатной температуре в течение трех дней, измельчение и просеивание на лабораторном сите с размерами ячеек 160 мкм. Данные о химическом и фазовом составах образцов представлены в таблицах 1 и 2. Эти результаты были определены в работах [23,24].

Для образца ППК отмечается существенное отличие в химическом составе по таким показателям как потери при прокаливании – они почти в два раза больше, чем у ММ глины. Эти данные характеризуют содержание свободной (гигроскопической) и химически связанной воды, а также термически нестойких карбонатов, сульфатов и органических компонентов. Оксиды кальция и магния находятся в количествах, значительно превосходящих их содержание в других изучаемых образцах. Соотношение оксидов алюминия, кальция и магния, а также оксидов щелочных металлов является причиной возникновения поверхностных зарядов и, следовательно, оказывает влияние на их взаимодействие с водой и другими полярными частицами. Фазовые составы изучаемых проб описаны в таблице 2 [17].

В ММ-глине трехслойные филлосиликаты (монтмориллонит и хлорит), способные к изоморфным замещениям, составляют около 30% объема; в полиминеральной глине их около 15%. В ППК объем пяти глинистых трехслойных минералов около составляет около 27%, близко к ММ-глине. Можно отметить разнообразие кристаллических решеток, способных к гетеро-и гомовалентным изоморфным замещениям.

### **Экспериментальная часть**

Для выявления особенностей изучаемых образцов как потенциальных сорбентов необходимо провести комплексное экспериментальное исследование, ре



Таблица 1. Химический состав природных глин, масс. %

Table 1. Chemical composition of natural clays, wt.%

Глина	п.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
ММ	7.08	55.90	9.51	0.86	18.63	0.72	2.05	1.90	3.24
ПМ	11.2	54.74	9.7	0.53	19.13	0.78	0.63	0.76	2.35
ППК	13.3	53,4	9,6	0,6	12.8	2.6	5.0	0,5	2,2

Таблица 2. Фазовые составы ММ, ПМ и ППК

Table 2. Phase compositions of montmorillonite clay, polymineral clay, and polymineral complex

Фазовый состав	Объемная доля, %		
	ММ	ПМ	ППК
Компонент			
β – кварц, SiO <sub>2</sub>	54	15	52
Кристобалит, SiO <sub>2</sub>	9		
α-корунд, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	5	3
кальцит, CaCO <sub>3</sub>		6	15
Монтмориллонит	21	15	5
Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		6	3
MgO		7	
Каолинит Al <sub>2</sub> [OH] <sub>4</sub> {Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } <sub>2</sub>			5
Хлорит (Mg,Fe) <sub>6-2x</sub> (Al,Fe) <sub>2x</sub> [OH] <sub>8</sub> {Si <sub>4-2x</sub> Al <sub>2x</sub> O <sub>10</sub> }	9		
Клинохлор (железистый хлорит) Mg <sub>4,8</sub> Fe <sub>0,92</sub> Al <sub>0,25</sub> {Si <sub>2,83</sub> Al <sub>1,17</sub> O <sub>10</sub> }[OH] <sub>8</sub>		46	5
Микроклин K{AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> }			5
Мусковит KAl <sub>2</sub> [OH] <sub>2</sub> {AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> }			5
Родонит Mn <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]			2

зультаты которого определяются сложностью описываемых процессов. рН водной суспензии определяли по ГОСТ 26423-85, с помощью лабораторного иономера И-160-М (электродная система: электрод сравнения – хлорсеребряный ЭСр-10103, индикаторный электрод – рН-стеклянный ЭС-10603) при соотношении глины к воде 1:5.

Определение полной статической емкости (СОЕ<sub>Н+</sub>) глины проводили путем титрования децимолярным раствором гидроксида натрия суспензии глины после суточной экспозиции с добавлением 0.1 М раствора соляной кислоты в присутствии смешанного индикатора (метилевый синий и метиловый красный 1:2).

Полную статическую емкость (СОЕ<sub>Н+</sub>) (мг-экв/г) вычисляли по формуле:

$$COE_{H^+} = \frac{(k_1 \cdot V - k_2 \cdot V_1 \cdot K) \cdot C}{m}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем рабочего раствора, см<sup>3</sup>;  $K$  – коэффициент, равный отношению

объема рабочего раствора к объему раствора, взятому на титрование;  $V_1$  – объем раствора, израсходованный на титрование пробы после взаимодействия с глиной, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г;  $C$  – заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования, моль/дм<sup>3</sup>;  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты поправки соответственно рабочего раствора и раствора для титрования.

Определение адсорбционной способности по отношению к катионам хрома из растворов проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании на лабораторном колбовстряхивателе ПЭ-6410, для чего в пластиковые стаканы вносили навеску сорбента, раствор с определенной концентрацией сорбата – Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, выдерживали при перемешивании в течение заданного времени при определенных рН и комнатной температуре. При минимальном выдерживании

Таблица 3. Значения pH для трех глин после различных способов активации  
Table 3. pH of the three clays activated by various methods

Глина	Нативная глина	СВЧ - поле	$\Delta 1$ $pH_{нат} - pH_{свч}$	$H_2SO_4$ , 10%;	$\Delta 2$ $pH_{нат} - pH_{H_2SO_4}$
ММ	8.39	8.69	0.3	2.13	-6.26
ПМ	8.45	8.80	0.35	2.42	-6.03
ППК	8.20	8.67	0.47	2.45	-6.22

образца перемешивание осуществлялось вручную [18].

Необходимое значение pH задавали введением децимолярных растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Степень извлечения и сорбционную емкость оценивали по уменьшению содержания катионов хрома в объеме раствора до и после сорбции с помощью методик количественного определения хрома, посредством фотометрического метода анализа на КФК-3-01 по реакции с хромазуролом [25].

Для химической модификации исследуемых образцов глинистых минералов использовали рекомендуемую в ряде работ [10-12] стандартную методику с использованием серной кислоты. Порошок глины погружали в 10% -ный раствор  $H_2SO_4$  на 3 часа при постоянном перемешивании.

Для изучения влияния микроволнового излучения СВЧ на сорбционные свойства частиц глинистых минералов порошки нативной глины обрабатывали СВЧ-излучением мощностью 450 Вт с частотой 24.45 ГГц. Время СВЧ-воздействия на полидисперсную систему составляло 5 минут. Данная методика СВЧ-обработки была использована авторами ранее при изучении кислотно-основных свойств глинистых порошков [26]. В работе [27] опубликованы результаты влияния СВЧ-поля на адсорбцию паров воды.

### Обсуждение результатов

**Кислотно-основные свойства.** Адсорбция представляет собой синергетический результат действия многих факторов, имеющий чаще всего нелинейный харак-

тер. На механизмы протекания адсорбции помимо таких факторов как природа адсорбента и адсорбата, концентрация (давление в случае адсорбции газов) и температура, оказывают влияние поверхностные заряды адсорбента, величина которых во многом обусловлена кислотностью раствора [28]. Учитывая то, что ионы избирательно адсорбируются на поверхностях, состоящих из ионов или полярных молекул, в первую очередь была проведена оценка pH глинистых суспензий, как нативных, так и после физической (СВЧ-поле) и химической активации (10% серная кислота). Результаты измерений pH глинистых суспензий представлены в таблице 3.

Все исследуемые образцы без обработки имеют щелочной характер, это очевидно вытекает из химического состава, в них достаточно высока доля оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. СВЧ-обработка привела к увеличению pH глинистых суспензий, причем, наибольшее изменение обнаружено у ППК, почти на 0.5. Происходящее при воздействии СВЧ-поля нагревание проб глины вызывает потерю воды из кристаллической решетки, увеличение количества поверхностных зарядов [26], а также макроструктурные трансформации [18], что проявляется в повышении pH.

В СВЧ-поле наряду с дегидратацией частиц могут происходить существенные морфологические изменения: агломерация или фрагментация, образование новых пор и увеличение удельных поверхностей в целом, что ожидается приведет к увеличению адсорбционных свойств.

Таблица 4. Фрактальная размерность образцов  
 Table 4. Fractal dimensions of the samples

Фрактальная размерность	ПМ	ММ	ППК
Нативная	1.8060±0.0173	1.8142±0.0210	1.7317±0.0126
После СВЧ-поля	1.84203±0.0247	1.8456±0.0240	1.8280±0.0152

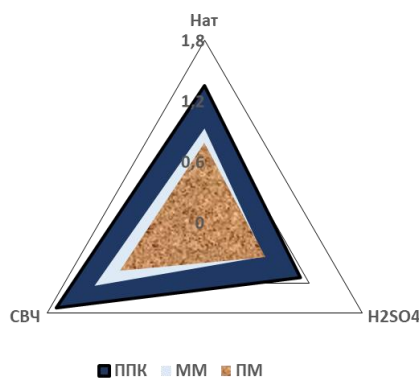


Рис. 1. Полная обменная емкость трех глин после химической и физической активации  
 Fig. 1. Total exchange capacity of three clay samples after chemical and physical activation.

Кислотная активация приводит к заметному снижению рН, это связано с процессом нейтрализации кислотой основных компонентов глины. Реакция нейтрализации снижает рН среды, т.е. уменьшается общая величина отрицательных поверхностных зарядов. Эффект изменения рН при активации частиц глины серной кислотой оказался в 20 раз сильнее (уменьшение на 6 единиц), чем обработка в СВЧ-поле (увеличение на 0.3 единицы). Результаты исследований влияния способов активации частиц природных глин на обменную емкость приведены ниже.

Полная статическая обменная емкость. Показатель полной обменной емкости (ПОЕ) характеризует способность адсорбента к ионному обмену; его фактически можно рассматривать как количество функциональных групп, участвующих в ионном обмене. Обычно это значение используют при проведении технологических расчетов.

Результаты определения ПОЕ (ммоль/г) для изучаемых образцов, показаны в таблице 4 и на рисунке 1. Показатель ПОЕ рассматривается при действии различных по своей природе факторов –

кислотной обработки и воздействия СВЧ-поля. Представление результатов в виде диаграммы позволило установить некоторые закономерности. ППК обладает наибольшим показателем среди исследуемых образцов. ПОЕ нативных образцов составила для ММ – 0.926±0.047, для ПМ – 0.787±0.002; для ППК – 1.349±0.045 ммоль/г. ПОЕ неактивированной ППК оказалась в 1.71 раза выше, чем у ПМ глины и в 1.46 раза выше ММ глины.

Образец ППК выделяется более высоким содержанием оксидов кальция и магния, и более низким содержанием оксида алюминия. Как известно [20], именно эти ионы в наибольшей степени отвечают за ионный обмен. Воздействие СВЧ-поля во случаях привело к значительному увеличению ПОЕ. Так, ПОЕ ММ-глины увеличилась в 1.35 раза, для ПМ это изменение составило 1.23 раза, для ППК – 1.26 раза. Столь существенное изменение, по нашему мнению, вызвано увеличением удельной поверхности частиц, происходящим при СВЧ-обработке и, соответственно, возрастанием количества доступных и открытых обменных центров [22].



Рис. 2. Изображения поверхностей частиц глины в исходном состоянии (а), после 10 минут (б) и 20 минут (в) воздействия СВЧ-излучения  
Fig. 2. Surface of clay particles in the natural state (a), and after 10 (b) and 20 minutes (c) \ under MW radiation

В работе [29] изучалось влияние СВЧ-поля на ионообменные свойства клиноптилолита (КЛТ) по отношению к ионам аммония и показано их снижение при длительной (25 мин) обработке. При кратковременном воздействии (1-5 минут) заметных изменений не обнаружено. Авторы полученные эффекты связывают с потерей влаги и ухудшением доступа обменивающегося иона аммония к части функциональных групп. Сопоставление полученных результатов по ионному обмену совместно с результатами исследования микроструктуры разных образцов КЛТ показывает, что наблюдаемые кинетические свойства определяются бидисперсной структурой сорбционного материала.

Наши результаты не согласуются с данными, полученными в работе [29], и, скорее всего, это объясняется различиями химического состава и внутренней структуры веществ. Слоистое строение глинистых минералов и трехмерные каркасы в клиноптилолите, образованные многочисленными кольцевыми фрагментами, построенными из первичных тетраэдрических блоков  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  и  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  однозначно испытывают различные трансформации при СВЧ-обработке.

В СВЧ-поле частицы исследуемых образцов агломерировали, при этом степень агломерации была пропорциональна времени облучения. На рис. 2 приведены изображения поверхностей нативных по-

рошков глины (монтмориллонит содержащей) после СВЧ-воздействия в течение 10 и 20 минут.

Морфологические изменения дисперсности образцов оценивали путем определения значений фрактальных размерностей  $D$  и проводили с использованием программы ImageJ и дополнительного модуля FracLac 2.5. Данные представлены в таблице 4. Установлены причинно-следственные связи между выявленными закономерностями изменения сорбционной активности глин и изменениями как в фазовых составах [24], так и в морфологических параметрах частиц по увеличению фрактальной размерности частиц, связанной с их агломерацией и образованием дополнительной внутричастичной пористости [31, 32].

Обработка кислотой во всех случаях ожидаемо привела к снижению ПСОЕ. Так, в наибольшей степени этот эффект выражен для ММ глины и ППК. Действие кислоты приводит к сокращению этого показателя в интервале от 27% для ММ глины до 12% для ПМ глины. При одинаковых размерах частиц (менее 160 мкм), определяющее влияние на эффективность действия физического (СВЧ-поле) и химического (кислотная обработка) факторов оказывает химический состав сорбентов.

Адсорбционная активность. Результаты оценки адсорбционной активности

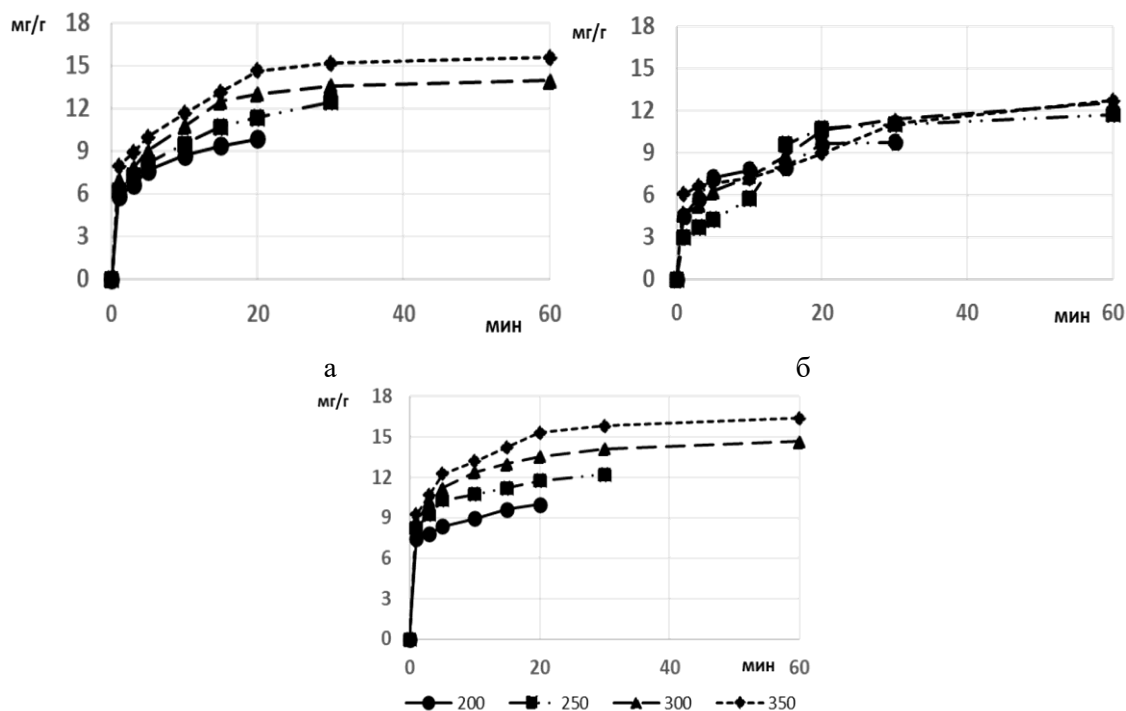


Рис. 3. Адсорбционная активность образцов нативной глины по отношению к ионам хрома: а – ММ глина, б – ПМ глина, в – ППК

Fig. 3. Adsorption capacity of native clay samples towards chromium ions: а – montmorillonite clay, б – polymineral clay, в – polymineral complex

нативных образцов каждой глины приведены на рис.3. При концентрации раствора 200 мг/дм<sup>3</sup> адсорбционная активность образцов различается незначительно, максимальное значение обнаружено для образца ППК через 20 минут 10 мг/г. Для двух других образцов получены близкие значения, отличия имеются в скорости достижения этого порога. В случае ППК в течение первой минуты произошло основное (3/4) поглощение ионов из раствора; у ММ и ПМ глин рост адсорбционной активности более равномерный.

Сходная ситуация произошла и при концентрации раствора 250 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальную адсорбционную активность показал ППК – 12.23 мг/г; так же на первой минуте имеет место основная адсорбция. Для ПМ глины максимальная адсорбционная активность оказалась чуть ниже. При концентрациях 300 и 350 мг/дм<sup>3</sup> максимальную адсорбционную активность проявил образец ППК: она составила соответственно 14.68 и 16.49 мг/г

через час от начала эксперимента. Наименьший показатель адсорбции выявлен у ПМ: максимальное значение адсорбционной активности составило около 11.40 мг/г, на 30 % меньше, чем у ППК. Адсорбционная активность глины ММ не превышает 15.20 мг/г.

Влияние различных видов воздействий на адсорбционные свойства изучаемых образцов оценивали с помощью показателя степени извлечения, рассчитанному на основании полученных экспериментальных данных по формуле 2:

$$R = \frac{A \cdot m \cdot 100\%}{C_0 \cdot V}, \quad (2)$$

где А – адсорбционная активность, мг/г; m – масса сорбента, С<sub>0</sub> – начальная концентрация раствора, мг/дм<sup>3</sup>; V – объем раствора, взятый для адсорбции, см<sup>3</sup>.

Степень извлечения ионов хрома исследуемыми образцами глин через 10, 30 и 60 минут для концентрации 350 мг/дм<sup>3</sup> от начала сорбции после активации приведена в таблице 5. Наиболее представительные результаты влияния активации



Таблица 5. Степени извлечения R ионов хрома из трех глин

Table 5. Recovery rate R of chromium ions from the three clays

Глина	Степень извлечения ионов хрома, %								
	нативная			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , p-p 10%			СВЧ-поле		
Вид обработки	10	30	60	10	30	60	10	30	60
ММ	66.6	86.7	88.9	75.7	94.1	98.5	68.6	90.6	95.0
ПМ	41.0	63.5	72.7	78.5	92.8	96.5	60.9	75.6	77.1
ППК	70.1	88.9	91.0	75.5	90.3	93.7	77.9	93.1	99.2

на степень извлечения получены для концентрации 350 мг/дм<sup>3</sup>.

Максимальная степень извлечения ионов хрома частицами полиминерального природного комплекса (ППК) после обработки в СВЧ-поле увеличивается на 8% и составляет 99.2%. Активация серной кислотой увеличивает степень извлечения для этих образцов всего на 2%.

Активация образцов ММ глины серной кислотой привела к увеличению степени извлечения на 8-10 % до 98.5%.

После обработки образца ПМ глины 10%-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> степень извлечения увеличилась на 24% в конце эксперимента. При этом значение R уже через 10 минут от начала адсорбции возросло до 92.8%. СВЧ-поле привело к повышению степени извлечения на начальном этапе адсорбции: так, через 10 минут наблюдается практически 50-ти процентное ее увеличение. Через час разница степени извлечения активированного и нативного образцов практически нивелируется, но сохраняется небольшое увеличение – около 5%.

У образца ППК при кислотной активации степень извлечения возросла на 5% в первые 10 минут, затем разница по сравнению с нативным образцом уменьшается и через 60 минут становится минимальной, равной 2.7%. СВЧ-воздействие в начале эксперимента привело к увеличению степени извлечения на 7.8%, к завершению (60 минут) значения R отличались на 9%.

### Заключение

Наиболее высокие адсорбционные свойства выявлены у образца ППК, мак-

симальная адсорбционная активность которого составляет при концентрации ионов хрома 350 мг/дм<sup>3</sup> – 16.49 мг/г. Монтмориллонит содержащая глина также показывает хорошую адсорбционную активность – 15.55 мг/г. Для ПМ глины адсорбционная активность равна 12.73 мг/г, т.е. почти на 23 % ниже, чем у образца ППК.

Активация сорбционных свойств 10%-ным раствором серной кислоты и СВЧ-в течение 5 минут при мощности 450 Вт не изменяет соотношения общей картины в ряду адсорбентов: 1 – ППК, 2 – ММ, 3 – ПМ. При этом частицы ППК эффективней активируются СВЧ-полем, частицы ММ – серной кислотой, ПМ – СВЧ-полем.

При проведении кислотной активации происходят структурные изменения в каркасе глинистых минералов, в раствор извлекаются обменные катионы натрия и кальция [30]. Происходит увеличение удельной поверхности и объем пор, что вызывает рост сорбционных свойств исследуемых природных глин.

Действие СВЧ-поля приводит к быстрому разогреву образцов природных глин, в большей степени энергия поглощается молекулами воды, находящимися в структурной матрице [27]. Происходит их десорбция как с поверхности, так и из внутренних, межслоевых участков, при этом освобождаются активные адсорбционные центры и наблюдается увеличение адсорбционных характеристик.

При исследовании СВЧ-воздействия на сорбционные свойства глин авторы рассматривали только микроволновый нагрев образцов как их активацию, не принимая во внимание специфическое



«нетермическое» воздействие микроволнового излучения, связанное с генерацией ионных токов на межкристаллитных границах, интенсивность которых существенно возрастает в высокодисперсных системах, к которым относятся и глины, которое в большей степени характерно для твердофазных реакций.

Полученные результаты доказывают наличие у природных глин Оренбургской области значительных сорбционных

свойств по отношению к ионам хрома, а также возможность их увеличения за счет химической и физической обработки.

### 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. O sostojanii i ob ohrane okruzhajushhej sredy Rossijskoj Federacii v 2021 godu. Gosudarstvennyj doklad. M., Minprirody Rossii; MGU imeni M.V.Lomonosova, 2022, 684 p. (In Russ.)

2. Federal'naja sluzhba gosudarstvennoj statistiki. Okruzhajushhaja sreda. <https://rosstat.gov.ru/folder/11194> (data obrashhenija: 8.01.2024)

3. Goldovskaja L.F. Himija okruzhajushhej sredy. 2-e izd. M., Mir, BINOM. Laboratorija znaniy, 2007. 295 p. (In Russ.)

4. Lozanovskaja I.N., Orlov D.S., Sadovnikova L.K. Jekologija i ohrana biosfery pri himicheskom zagrjaznenii. M., Vyssh.shk., 1998. 287 p. (In Russ.)

5. Aksjonov V.I., Ladygichev M.G., Nichkova I.I., Nikulin V.A., Kljajn S.Je., Aksenov E.V. Vodnoe hozjajstvo promyshlennyh predpriyatij: spravocnoe izdanie: v 2 kn. Kn. 1. pod red. V.I. Aksjonova. M., Teplotehnik, 2005, 640 p. (In Russ.)

6. Zubareva G.I. Sposoby ochistki stochnyh vod ot kationov tjazhelyh metallov. *Jekologija i promyshlennost' Rossii*. 2008; 1: 18-20. (In Russ.)

7. Shulenina Z.M., Bagrov V.V. Voda tehnogennaja. Problemy, tehnologii, resursnaja cennost'. M., MGU im. N.Je. Bauman, 2015, 401 p. (In Russ.)

8. Esmail Gamil Kasim Mohammed. Camontmorillonitovaja glina i ee modifikacii dlja ochistki vod i opredelenija tjazhelyh metallov : diss. ... him. nauk: 02.00.02. / Esmail Gamil Kasim Mohammed. Mahachkala, 2016. 110 p.

9. Vezencev A.I., Trubicyn M.A., Romanshhak A.A. Sorbcionno – aktivnyye porody Belgorodskoj oblasti. *Gornyj zhurnal*. 2004; 1: 51-52. (In Russ.)

10. Perspektivy montmorillonitovyh glin kak jekologicheski chistyh sorbentov. A.S. Varenikov, E.A. Osipova. Sbornik materialov Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Problemy jekologii Juzhnogo Urala». Orenburg, 2021: 117-120. (In Russ.)

11. Bondarenko A.V. Adsorbcionnyye svojstva aktivirovannogo montmorillonita: avtoreferat dis. ... kandidata himicheskikh nauk: Lipeck. gos. ped. un-t., Lipeck, 2002. 23 p. (In Russ.)

12. Kurtukova L.V., Somin V.A., Komarova L.F. Izmenenie svojstv bentonitovyh glin pod dejstviem razlichnyh aktivatorov. *Polzunovskij vestnik*, 2013; 1: 287-289. (In Russ.)

13. Mihajlova O.A., Lygina T.Z. Izuchenie struktury i svojstv nativnyh i aktivirovannyh prirodnyh mineral'nyh sorbentov. *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*. 2010; 46(2): 199-207.

14. Shumilova M.A., Petrov V.G. Kinetics of Nickel Ion Sorption on Soils of Udmurtia. *Sorbtsionnyye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2022; 22(2): 173-182. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9222> (In Russ.)

15. Belozerova A.A., Pechishcheva N.V., Ordinartsev D.P., Kholmanskikh I.A., Shunyaev K.Y. Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) with the use of modified montmorillonite. *Sorbtsionnyye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2023;



23(5): 858-867. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11720> (In Russ.)

16. Tyupina E.A., Pryadko A.V. Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(1): 74-85. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10995> (In Russ.)

17. Peregudov Y.S., Gorbunova E.M., Rami M., Niftaliev S.I. Sorption properties of modified glauconite. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2021; 21(1): 51-59. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3219> (In Russ.)

18. Vezencev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V., Sokolovskij P.V. Vlijanie kislotnoj i shhelochnoj aktivacii bentonitopodobnyh glin na sorbcionnye svojstva po otnosheniju k ionam Fe<sup>3+</sup> v staticheskikh uslovijah. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2022; 96(2): 259-265. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010265> (In Russ.)

19. Tilinin M.S., Vezencev A.I. Aktivacija montmorillonit soderzhashhej gliny vozdejstviem sverhvysochastotnogo izlucheniya. *Vestnik Tehnologicheskogo universiteta*. 2023; 26(3): 58-62. [https://doi.org/10.55421/1998-7072\\_2023\\_26\\_3\\_58](https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_3_58).

20. Jekologicheskaja politika Akcionernogo obshhestva «Novotroickij zavod hromovyh soedinenij» [http://nzhs.ru/?page\\_id=2459](http://nzhs.ru/?page_id=2459) (data obrasheniya: 8.01.2024) (In Russ.)

21. Cherchincev V.D., Nefedova E.V., Kozlov A.S. Jekologicheskie aspekty vnedreniya resursosberegajushhej bezdolomitnoj tehnologii proizvodstva monohromata natrija na Novotroickom zavode hromovyh soedinenij. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2016; 14(1): 124-129. (In Russ.)

22. Sal'nikova E.V., Mursalimova M.L. Analiz mineral'nogo syr'ja: metod. Ukazaniya. M-vo obrazovanija i nauki Ros. Federacii, Feder. agentstvo po obrazovaniju, Gos.

obrazovat. uchrezhdenie vyssh. prof. obrazovanija "Orenburg. gos. un-t". Orenburg, OGU, 2005. 79 p. (In Russ.)

23. Kanygina O.N., Filjak M.M., Chetverikova A.G. Fazovye prevrashhenija v prirodnoj gline, obuslovlennye vozdejstviem mikrovolnovogo izlucheniya v vozdušnoj i vlazhnoj sredah. *Neorganicheskie materialy*. 2018; 9: 955-960. (In Russ.)

24. Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Filjak M.M. Strukturnye transformacii v oksidah, sostavljajushhih prirodnye gliny, pod vozdejstviem SVCh-polja [Tekst]: monografija. M-vo nauki i vyssh. obrazovanija Ros. Federacii, Feder. gos. bju-dzhet. obrazovat. uchrezhdenie vyssh. obrazovanija "Orenburg. gos. un-t"; Orenburg. OGU, 2021. 208 p. (In Russ.)

25. Umland F. Kompleksnye soedinenija v analiticheskoj himii. M., Mir, 1975. 231 p. (In Russ.)

26. Kanygina O.N., Kushnareva O.P., Sal'nikova E.V., Judin A.A. Poverhnostnye zarjady v prirodnyh glinah Orenburzhja [Jelektronnyj resurs]. *Steklo i keramika*. 2022; 95(12): 41-48. (In Russ.)

27. Bel'chinskaja L.I., Hodosova N.A., Novikova L.A. Vlijanie razlichnyh mehanizmov nagreva sloistogo aljumosilikata na sorbcionnye processy. Soobshhenie 1. Sorbcija vody pri teplovom i jelektromagnitnom (SVCh) nagreve montmorillonite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(5): 781-791. (In Russ.)

28. Essington M.E. Soil and Water Chemistry. CRC Press. Boca Raton London New York Washington D.C. 2004, 534 p.

29. Bahija T., Hamizov R.H., Bavizhev M.D., Konov M.A. Vlijanie SVCh-obrabotki klinoptilolita na ego ionoobmennye kineticheskie svojstva. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(6): 803-812. (In Russ.)

30. Hodosova N.A., Bel'chinskaja L.I., Frolov V.Ju. Vlijanie kislotnoj modifikacii na sorbcionnuju sposobnost' aljumosilikatov. *Nauchnyj vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Serija: Fiziko-himicheskie*



*problemy i vysokie tehnologii stroitel'nogo materialovedeniya. 2015; 1(10): 65-71. (In Russ.)*

31. Benoit B. Mandelbrot The geometry of nature: Russian translation. M., Institute of Computer Science, 2002, 656 p.

32. Filjak M.M., Chetverikova A.G., Kanygina O.N. Fraktal'nyj formalizm v primenении k analizu SVCh-modifikacii nativnoj gliny. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granicy. 2016; 18(4): 578-585. (In Russ.)*

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

**О.Н. Каныгина** – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

**О.П. Кушнарева** – ст. преподаватель кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия.

**В.А. Бабичева** – студент Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

**Т.О. Лялюкова** – студент Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

**В.А. Салавьева** – студент Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

**O.N. Kanygina** – doctor of physical and mathematical sciences, professor, department of chemistry, Orenburg State University, Orenburg, Russia, e-mail: onkan@mail.ru

**O.P. Kushnareva** – senior lecturer of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Orenburg, Russia. e-mail: olga8-11@yandex.ru

**V.A. Babicheva** – student Orenburg State University, Orenburg, Russia

**T.O. Lyalyukova** – student Orenburg State University, Orenburg, Russia

**V.A. Salavyeva** – student Orenburg State University, Orenburg, Russia

*Статья поступила в редакцию 24.01.2024; одобрена после рецензирования 01.06.2024; принята к публикации 05.06.2024.*

*The article was submitted 24.01.2024; approved after reviewing 01.06.2024; accepted for publication 05.06.2024.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.773

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12409

### Оценка сорбционных возможностей ионотропных альгинатных гидрогелей по данным элементного анализа

**Лариса Латыпова<sup>1</sup>, Мария Антоновна Казанцева<sup>2,3</sup>, Юрий Федорович Зуев<sup>2</sup>,  
Марина Геннадьевна Холявка<sup>4,5</sup>, Тахар Хаир<sup>6</sup>, Ольга Стефановна Зуева<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Harbin Institute of Technology, Harbin, China

<sup>2</sup>Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>3</sup>МИЭМ НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

<sup>4</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>5</sup>Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

<sup>6</sup>Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия, ostefzueva@mail.ru

**Аннотация.** В работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование сорбционных возможностей ионотропных гидрогелей, приготовленных на основе биополимерных полисахаридных цепей альгината натрия и сшитых двухвалентными катионами различных металлов. Микроструктуру и элементный анализ гидрогелей изучали методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа с привлечением методов комбинаторики. Установлено наличие двух типов сорбционных эффектов, которые могут возникать в гидрогелях альгината натрия, стабилизированных щелочно-земельными металлами. Возможности химической сорбции тяжелых металлов, связывающихся с альгинатными цепями за счет координационно-ковалентного взаимодействия, определены экспериментально и рассчитаны с помощью методов комбинаторики. На основе данных элементного анализа гидрогелей оценен вклад физической сорбции ионных ассоциатов, которые могут удерживаться вблизи альгинатных цепей за счет более слабых взаимодействий. На примере альгината стронция показано, что добавление углеродных нанотрубок в структуру гидрогеля изменяет их сорбционные возможности, приводя, в первую очередь, к увеличению физически адсорбируемых молекул.

**Ключевые слова:** ионотропные гидрогели, альгинат натрия, элементный анализ, физическая и химическая сорбция

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-64-10020 (Казанцева М.А., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г.) и Программы стратегического академического лидерства «ПРИОРИТЕТ-2030» КГЭУ (Зуева О.С., Хаир Т.)

**Для цитирования:** Латыпова Л., Казанцева М.А., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г., Хаир Т., Зуева О.С. Оценка сорбционных возможностей ионотропных альгинатных гидрогелей по данным элементного анализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 542-555. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12409>

Original article

### Sorption capacity of ionotropic alginate hydrogels based on elemental analysis

**Larisa Latypova<sup>1</sup>, Mariia A. Kazantseva<sup>2,3</sup>, Yuriy F. Zuev<sup>2</sup>, Marina G. Holyavka<sup>4,5</sup>,  
Tahar Khair<sup>6</sup>, Olga S. Zueva<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Harbin Institute of Technology, Harbin, China

<sup>2</sup>Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia

<sup>3</sup>School of Applied Mathematics, HSE University, Moscow, Russia

<sup>4</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russia

<sup>5</sup>Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

<sup>6</sup>Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia, ostefzueva@mail.ru



**Abstract.** The article presents the results of a theoretical and experimental study of the sorption capacity of ionotropic hydrogels based on biopolymer polysaccharide chains of sodium alginate and cross-linked with divalent cations of various metals. The study of the microstructure and the elemental analysis of the hydrogels were performed by means of electron microscopy and energy dispersive microanalysis together with combinatorial methods. The study determined two types of sorption effects that can occur in sodium alginate hydrogels stabilized by alkaline earth methods. The capacity of chemical sorption of heavy metals bound with alginate chains by coordinate covalent bonds was determined experimentally and calculated using combinatorial methods. Based on the results of the elemental analysis of the hydrogels, we assessed the contribution of physical sorption of ion associates, which can be retained near alginate chains due to weaker bonds. An analysis of strontium alginate demonstrated that the introduction of carbon nanotubes in the structure of the hydrogel changes their sorption capacity and primarily increases the size of physically absorbed molecules.

**Keywords:** ionotropic hydrogels, sodium alginate, elemental analysis, physical and chemical sorption

**Acknowledgements:** the study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 23-64-10020 (Kazantseva M.A., Zuev Yu.F., Holyavka M.G.), and by Kazan State Power Engineering University within the Priority-2030 programme of academic strategic leadership (Zueva O.S., Khair T.)

**For citation:** Latypova L., Kazantseva M.A., Zuev Yu.F., Holyavka M.G., Khair T., Zueva O.S. Sorption capacity of ionotropic alginate hydrogels based on elemental analysis. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 542-555. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12409>

## Введение

Природные полисахариды и композиты, приготовленные на их основе, могут быть эффективными сорбентами тяжелых металлов и опасных химических соединений [1,2]. Это свойство является крайне важным для при решении различных медико-биологических и фармацевтических задач и для очистки загрязненных источников воды и сточных вод, т.е. для биовосстановления окружающей среды [3-6]. Изучение сорбционных свойств гелей и композиционных материалов на основе полисахаридов способствует расширению областей их практического применения [7-11].

Одним из наиболее используемых полисахаридов в различных практических приложениях является альгинат натрия благодаря его доступности, низкой стоимости, нетоксичности, биосовместимости, биодegradации и способности образовывать ионотропные гели в присутствии катионов двухвалентных металлов [6,11-14]. Проведенный нами ранее элементный анализ гидрогелей, полученных в результате сшивания альгинатных цепей катионами различных двухвалентных металлов ( $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) [13,14], показал наличие определенного числа незанятых ячеек и слабо связанных соединений в полисахаридной

матрице, указывающих на сорбционный потенциал этих систем. Затем полученные результаты были обобщены для альгинатов произвольного состава [15]. Целью данной работы явилась оценка возможностей химической сорбции катионов тяжелых металлов и физической сорбции определенных ионных ассоциатов ионотропными альгинатными гидрогелями по данным элементного анализа, а также их модуляции (на примере  $Sr^{2+}$ -альгината) при добавлении многостенных углеродных нанотрубок (УНТ).

## Экспериментальная часть

**Оборудование.** Для исследования микроструктуры и элементного анализа лиофильно высушенных образцов ионотропных гелей, приготовленных на основе альгината натрия и солей двухвалентных металлов был использован автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп «Merlin» («Carl Zeiss», Германия), аналитические возможности которого расширены дополнительными приставками для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act и системой регистрации дифракции электронов (EBSD) Oxford Instruments CHANNEL5. Исследования проводились в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» (КФУ, Казань).

Микроструктуру и элементный анализ образцов, приготовленных с использованием Sr, изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga Crossbeam Workstation (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany), оборудованного детектором для энергодисперсионного микроанализа INCA X-Max (Oxford Instruments, Abingdon, OX, UK), в центре «Прикладные нанотехнологии» (КНИТУ-КАИ, Казань).

**Материалы.** Для приготовления гидрогелей был использован выделенный из морских водорослей анионный полисахарид альгинат натрия (A-2033 «Sigma», США). Основой альгината являются линейные молекулы альгиновой кислоты, построенные из двух видов нерегулярно чередующихся структурных единиц M и G. Звенья M представляют собой остатки  $\beta$ -D-маннурановой кислоты, а звенья G являются остатками  $\alpha$ -L-гулурановой кислоты [16]. Относительный состав M/G и порядок чередования урановых кислот в альгинатах различного происхождения зависят от многих факторов, у использованного нами альгината по данным [17,18] отношение  $\mu=M/G=1.56$ . При бактериальном синтезе могут быть получены альгинаты с желаемым составом [19]. Химическая формула альгиновой кислоты  $(C_6H_8O_6)_n$  одинакова как для звеньев M, так и для звеньев G, хотя их структурные формулы различаются достаточно сильно [15].

Для приготовления гидрогелей в работе использовали соли двухвалентных металлов бария, стронция, кальция, цинка, никеля и марганца («Татхимпродукт», Россия). Для модификации альгинатного гидрогеля использовались многостенные углеродные нанотрубки углеродного материала Таунит (Нанотехцентр, Тамбов, <http://www.nanotc.ru>), диспергированные в этаноле согласно [12,20]. Методика растворения альгината натрия (2 мас.%) и последующего получения лиофильно-высушенных гелевых микросфер приведена в [14,21]. Выкапывание горячего (70°C) раствора альгината

натрия в концентрированный раствор соли двухвалентного металла (1 M) при температуре 20-23°C приводило к образованию микросфер ионотропных гидрогелей диаметром около 2 мм. Полученные микросферы были выдержаны в растворе в течение 20 минут, потом дважды промыты и заморожены в жидком азоте для лиофильной сушки. Процедура приготовления микросфер и время промывки были одинаковыми для всех образцов.

### Обсуждение результатов

В растворе альгинат образует изогнутую полимерную цепь, с отрицательно заряженными полостями различной глубины, поскольку звенья M и G содержат карбоксильные группы, способные к диссоциации, а участки, образованные звеньями M, в отличие от участков из звеньев G, являются почти плоскими. Условно альгинатную цепь можно представить в виде волнистой линии (рис. 1а), причем каждому структурному звену M или G соответствует участок, выделенный горизонтальными полосками. Здесь пока не учитывается, что глубина и форма изгибов цепи может быть различной. При проникновении щелочноземельных катионов  $Me^{2+}$  в объем раствора полисахарида происходит их комплексообразование с соседними цепями биополимеров, приводящие сначала к кооперативному связыванию взаимодействующих макромолекул в димеры (рис. 1б), а затем в зоны соединения в виде плоских листов, т.е. к образованию ионотропного геля. Для описания возникающих зон соединения, в работе Гранта и др. [22] была предложена модель яичной упаковки («egg-box» model), соответствующая рис. 1д, которая в дальнейшем подвергалась различным усовершенствованиям [23-25].

Каждый ион димера (рис. 1б) находится в ячейке, сформированной четырьмя звеньями – мономерными единицами M и G, вероятности образования которой зависят от состава исходного био-

полимера, т.е. от  $\mu = M/G$ . Пространственные структуры, образуемые блоками MM, MG, GG, различаются достаточно сильно и поэтому форма образуемых ячеек может быть различной. Катионы щелочноземельных металлов и, как выяснилось, цинка имеют достаточно большой размер и не «вписываются» в структуру некоторых ячеек, причем разные катионы имеют свои предпочтения по форме ячеек. Соответственно, часть ячеек в димере может остаться незанятой. Самыми «удобными» ячейками для всех видов катионов являются ячейки, образованные четырьмя звеньями G, занимаемые катионами в первую очередь. Таким образом, в зависимости от вида сшивающих катионов могут образовываться димеры, как с частично, так и с полностью заполненными ячейками.

Последующая латеральная ассоциация двух видов димеров приводит к трем видам плоских зон соединения, характеризующимся разным по величине средним числом заполнения ячеек  $X$  (средним числом атомов  $Me^{2+}$  на блок  $C_{12}$  из двух альгинатных звеньев). Если объединение димеров в зоны соединения происходит за счет водородных связей и взаимодей-

ствий Ван-дер-Ваальса, наблюдается картина, соответствующая рис. 1в, с  $X \leq 0.5$ . Такая ситуация возникает при сшивании ионами кальция [13]. Использование других щелочноземельных металлов (в нашем случае Ba, Sr) и такого переходного металла, как Zn, приводило к картине, представленной на рис. 1г, когда  $0.5 < X < 1.0$ . Зона с полностью заполненными «egg-box» ячейками, соответствующая предельно возможному для модели Гранта значению  $X=1$  (рис. 1д), наблюдается для таких альгинатов переходных металлов, как Ni и Mn [13], когда механизм гелеобразования обусловлен возникновением координационно-ковалентных связей, преобладающих над электростатическими взаимодействиями [26,27], а указанные ионы имеют меньший размер. Поэтому ионы переходных металлов одинаково хорошо связываются как с M, так и с G альгинатными единицами, образуя димеры с полностью заполненными ячейками, соединенными в упорядоченные зоны соединения (рис. 1д) [13].

Таким образом, информация по среднему числу заполнения ячеек  $X$ , т.е. по среднему числу атомов  $Me^{2+}$  на блок  $C_{12}$ , позволяет проанализировать вид и структурные особенности зон соединения.

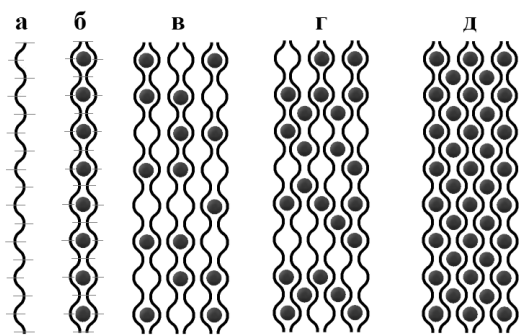


Рис. 1. Схематическое представление линейной альгинатной цепи (а); димер, полученный при сшивании двух соседних цепей катионами  $Me^{2+}$ , изображенными в виде шариков, (б); латеральная ассоциация димеров с не полностью заполненными ячейками: за счет водородных связей и взаимодействий Ван-дер-Ваальса (в) и за счет частичной сшивки катионами (г); полностью сшитая ионами  $Me^{2+}$  зона соединения (д).

Fig. 1. Schematic representation of linear alginate chain (a); dimer obtained by cross-linking two adjacent chains with  $Me^{2+}$  cations, shown as spheres, (b); lateral association of dimers with incompletely filled cells: due to hydrogen bonds and van der Waals interactions (c) and due to partial cross-linking with cations (d); connection zone completely cross-linked with  $Me^{2+}$  ions (e).



Таблица 1. Усредненный элементный состав поверхностных участков  $Me^{2+}$ -альгинатных гидрогелей и их химическая формула в пересчете на блок  $C_{12}$ .

Table 1. Average elemental composition of surface areas of  $Me^{2+}$ -alginate hydrogels and their chemical formula in terms of  $C_{12}$  block

$R_{ion}$ , nm	Гидрогель	Элементный состав	Химическая формула	Ассоциаты
0.135	$Ba^{2+}$ - альг.	$C_{12}O_{10.75}Na_{0.03}Ba_{0.64}$	$(C_{12}H_{14}O_{10.75}Na_{0.03}Ba_{0.64})_n$	–
0.113	$Sr^{2+}$ - альг.	$C_{12}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{1.80}Cl_{2.30}$	$(C_{12}H_{14}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{0.65})_n$	$1.15 \cdot SrCl_2$
0.113	$Sr^{2+}$ - альг. (промытые)	$C_{12}O_{11.33}Sr_{0.65}$	$(C_{12}H_{14}O_{11.33}Sr_{0.65})_n$	–
0.099	$Ca^{2+}$ - альг.	$C_{12}O_{10.67}Na_{0.14}Ca_{1.80}Cl_{3.09}$	$(C_{12}H_{14}O_{10.67}Na_{0.14}Ca_{0.26})_n$	$1.54 \cdot CaCl_2$
0.074	$Zn^{2+}$ - альг.	$C_{12}O_{15.14}Zn_{1.48}S_{0.85}$	$(C_{12}H_{14}O_{11.74}Zn_{0.63})_n$	$0.8 \cdot ZnSO_4$
0.069	$Ni^{2+}$ - альг.	$C_{12}O_{28.75}Ni_{2.99}S_{2.27}$	$\{0.73 \cdot C_{12}H_{14}O_{11.67}Ni + 0.27 \cdot C_{12}H_{14}O_{11.67} \cdot (NiSO_4)\}_n$	$2 \cdot (NiSO_4 \cdot 4H_2O)$
0.067	$Mn^{2+}$ - альг.	$C_{12}O_{6.55}Na_{0.03}Mn_{3.09}Cl_{4.51}$	$(C_{12}O_{6.55}H_{14}Mn)_n$	$2.1 \cdot MnCl_2$

Полная замена всех катионов натрия в химической формуле, записанной для блока  $C_{12}$   $(C_{12}H_{14}O_{12}Na_2)_n$  на катионы двухвалентных металлов приводит к формуле  $(C_{12}H_{14}O_{12}MeX)_n$ , которая позволяет сравнить полученное соотношение с данными энергодисперсионного микроанализа, т.е. оценить реальное количество сшивающих катионов и элементный состав ионотропных гидрогелей.

В работе [15] нами разработан алгоритм, позволяющий перевести исходные данные элементного анализа в соответствующую химическую формулу альгинатного геля, что позволило обобщить полученные экспериментальные данные по составу гелей (табл. 1). В таблице 1 приведены данные по элементному составу изученных гидрогелей (в пересчете на блок  $C_{12}$ ), сшитых катионами  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  (в порядке убывания их ионного радиуса по данным [28]) и полученная для них химическая формула. При исследовании стронций-альгинатных гидрогелей рассматривались два варианта: после стандартной 20-минутной промывки и после многократных дополнительных промывок.

Основной особенностью приведенного элементного состава (столбец 3 таблицы 1) является отличие коэффициента  $X$  от единицы, причем во многих случаях  $X > 1$ , что, на первый взгляд, для плоских зон соединения является необъяснимым,

так как превышает предельно возможное теоретическое значение для модели Гранта.

В первом рассмотренном случае барий-альгинатных гидрогелей средняя степень заполнения ячеек зоны соединения  $X=0.64$ . В работе [15] с использованием литературных данных и методов комбинаторики рассчитана теоретическая вероятность образования ячеек  $X_T$ , которые могут оказаться оптимальными для заполнения определенными щелочноземельными катионами. При этом часть ячеек являются неудобными для внедрения больших по размеру ионов бария и поэтому они остаются незанятыми. Среднее относительное число незанятых ячеек  $X_S=1-X_T$  может служить характеристикой возможной химической сорбции тяжелых металлов, проникающих в ячейки любых типов. На основе теории, разработанной в [15], для катионов бария вероятность появления незанятых ячеек, пригодных для химической сорбции тяжелых металлов, может оказаться равной

$$X_S = 4\mu / (1 + \mu)^3. \quad (1)$$

Для  $\mu=1.56$  получаем результат  $X_S=0.37$ , близкий экспериментальному значению  $1-X=0.36$ .

Элементный анализ не зафиксировал дополнительного присутствия в составе гелей каких-либо иных структур, указывающих на возможную физическую сорбцию. Хотелось бы также отметить, что



анионы хлора практически полностью удаляются стандартной 20-минутной промывкой, т.е. они индифферентны к структуре альгинатного геля.

Элементный состав альгината стронция,  $C_{12}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{1.80}Cl_{2.30}$  (строка 2 таблицы 1), на первый взгляд, противоречит модели Гранта, поскольку плоские зоны соединения не могут иметь число заполнения  $X$ , большее единицы. Присутствие индифферентных к структуре альгината ионов хлора и аномально большое число ионов стронция на блок  $C_{12}$  свидетельствуют о существовании ионов стронция, как минимум, в двух неэквивалентных положениях и о существовании не характерных для альгинатов структур, располагающихся за пределами плоских зон соединения. Поскольку отличительной чертой природных полисахаридов является наличие сорбционных способностей, мы предположили, что в качестве таких структур могут выступать ассоциаты  $SrCl_2$  [13]. Подобные ассоциаты могут физически сорбироваться на образовавшиеся плоские листы из альгинатных цепей, т.е. располагаться в локальных, энергетически выгодных для этих ассоциатов положениях вблизи альгинатных цепей и удерживаться в этих местах за счет более слабых, чем ионные электростатические, главным образом, ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Расчеты, проведенные методами молекулярной динамики [27,29], показали наличие таких мест вблизи альгинатных цепей, подходящих для связывания различных ионов и молекул. Более того, мы посчитали возможным, что число сорбированных альгинатными цепями ассоциатов на блок  $C_{12}$  может коррелировать с сорбционными возможностями изучаемого альгината.

Предположив возможность существование ионов стронция в двух принципиально различающихся неэквивалентных положениях: химически связывающих альгинатные цепи (катионы  $Sr^{2+}$ ) и физически сорбированных в виде ассоциатов  $SrCl_2$ , мы получили химическую формулу

для альгината стронция в виде  $(C_{12}H_{14}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{0.65+1.15}SrCl_2)_n$ . Для проверки гипотезы существования физически сорбированных ассоциатов  $SrCl_2$ , мы допустили, что энергия их взаимодействия с альгинатной матрицей не должна быть намного больше энергии их теплового движения в воде, но в то же время должна быть много меньше энергии химических взаимодействий. Тогда увеличение времени промывки может привести к удалению слабо связанных ассоциатов. При этом химически связанные с альгинатной структурой катионы стронция должны остаться на своих местах.

С этой целью нами было проведено увеличение времени промывки альгинатных микросфер в 50 мл дистиллированной воды до 10 часов. Смена отмывочного раствора происходила пятикратно, с интервалом в 2 часа. На рис. 2 приведена зависимость электропроводности отмывочного раствора, пропорциональной концентрации солей, от времени, которая измерялась с помощью кондуктометра InoLab Cond 7310 SET1 (Венгрия). Измерения проводились при комнатной температуре. Отмывка происходила до тех пор, пока электропроводность отмывочного раствора не достигла значения электропроводности дистиллированной воды  $\chi=5$  мкСм/см. Фактически из рис. 2 видно, что для устранения нехарактерных для альгинатных цепей структур можно ограничиться шестью часами. Проведенная промывка позволила полностью удалить ассоциаты, слабо связанные со структурой альгинатов, и получить очень близкую химическую формулу  $(C_{12}H_{14}O_{11.33}Sr_{0.65})_n$  (строка 3 таблицы 1). Обе формулы свидетельствуют о числе заполнения ячеек катионами стронция  $X=0.65$ .

Согласно экспериментальным данным, наиболее предпочтительными для связывания катионов стронция являются ячейки, содержащие GG и GM блоки [25-28,30,31]. В работе [15] рассчитана теоретическая вероятность  $X_T$  образования

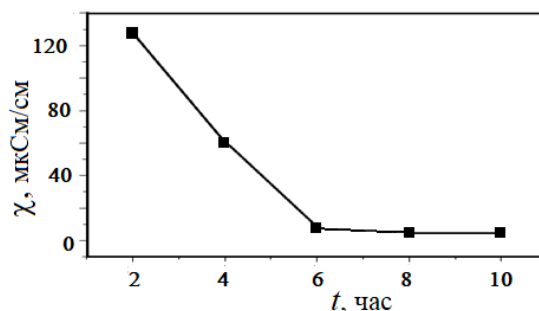


Рис. 2. Зависимость электропроводности отмывочного раствора от времени.  
 Fig. 2. Dependence of cleaning solution electrical conductivity on time.

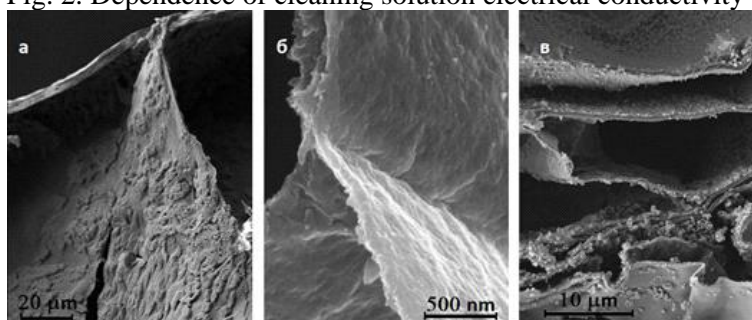


Рис.3. СЭМ-изображения стенок внутренних ячеек лиофильно высушенных Sr<sup>2+</sup>-альгинатных микрокапсул: после стандартной промывки с сорбированными ассоциатами (а); многократно промытых до устранения ассоциатов (б); с включенными углеродными нанотрубками после стандартной промывки (в).

Fig.3. SEM-images of cell internal walls of freeze-dried Sr<sup>2+</sup>-alginate microcapsules: after standard washing with sorbed associates (a); washed repeatedly until associates are eliminated (b); with included carbon nanotubes after standard washing (c).

ячеек, которые могут оказаться оптимальными для заполнения катионами стронция. В этом случае вероятность существования не занятых катионами стронция ячеек  $X_S = 1 - X_T$  может быть рассчитана по формуле

$$X_S = \mu^2(4 + \mu^2)/(1 + \mu)^4, \quad (2)$$

которая для значения  $\mu=1.56$  дает  $X_S=0.36$ , близкое к экспериментальному значению  $1-X=0.35$ . Эти незанятые ячейки являются вакантными местами для химической адсорбции, поскольку они могут быть заняты ионами тяжелых металлов, одинаково хорошо внедряющимися в ячейки различных типов и образующими комплексы с альгинатными цепями за счет координационно-ковалентного взаимодействия [6,15].

СЭМ-изображения стенок внутренних ячеек лиофильно высушенных Sr<sup>2+</sup>-альгинатных микрокапсул приведены на

рис. 3а,б. На рис. 3а показаны участки внутренних стенок с сорбированными ассоциатами, образующими упорядоченные вторичные структуры, расположенные как на поверхности альгинатных стенок, так и внутри между альгинатными слоями (подобно рис. 3в). На рис. 3б представлены гораздо более тонкие стенки идеально промытых Sr<sup>2+</sup>-альгинатных микрокапсул.

На рис. 4 представлены участки поверхности внутренних стенок стандартно промытых Sr<sup>2+</sup>-альгинатных микросфер, выбранные для проведения элементного микроанализа. Усредненные данные, полученные для этих участков, а также для участка внешней поверхности, приведены в таблице 2 (строки 2 и 3).

Учитывая вышеприведенные факты, можно констатировать, что стронций-альгинатные гидрогели могут химически

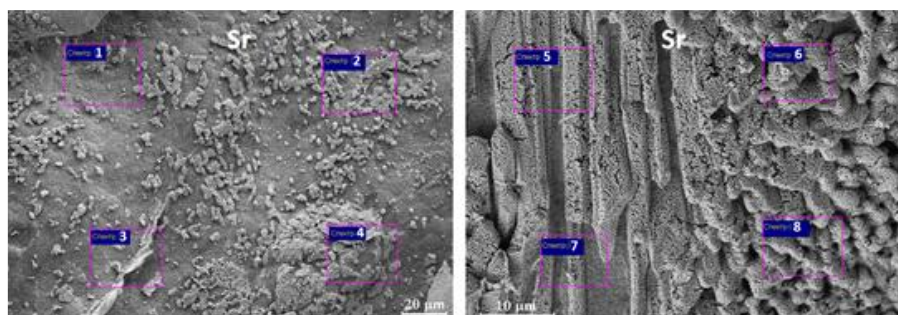


Рис. 4. Участки поверхности внутренних стенок стандартно промытых Sr<sup>2+</sup>-альгинатных микросфер, выбранные для проведения элементного микроанализа.

Fig. 4. Areas of internal walls of standard washed Sr<sup>2+</sup>-alginate microspheres, selected for elemental microanalysis.

Таблица 2. Усредненный элементный состав изученных участков Sr-альгинатного гидрогеля, в том числе модифицированного УНТ, и их химическая формула в пересчете на блок C<sub>12</sub>  
 Table 2. Average elemental composition of the studied areas of Sr-alginate hydrogel, including modified CNTs, and their chemical formula in terms of C<sub>12</sub> block

Спектр	Элементный состав	Химическая формула	Ассоциаты
Спектр внешний	C <sub>12</sub> O <sub>11.6</sub> Sr <sub>1.80</sub> Cl <sub>2.30</sub> Na <sub>0.1</sub>	(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>11.6</sub> Sr <sub>0.65</sub> Na <sub>0.1</sub> ) <sub>n</sub>	1.15·SrCl <sub>2</sub>
Усредненный внутренний спектр по 8 участкам	C <sub>12</sub> O <sub>9.1</sub> Sr <sub>2.06</sub> Cl <sub>2.84</sub> Na <sub>0.07</sub>	(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>9.1</sub> Sr <sub>0.64</sub> Na <sub>0.07</sub> ) <sub>n</sub>	1.42·SrCl <sub>2</sub>
Спектр внешний с УНТ	C <sub>12</sub> O <sub>11.3</sub> Sr <sub>1.84</sub> Cl <sub>2.41</sub> Na <sub>0.09</sub>	(C <sub>12</sub> O <sub>11.3</sub> Sr <sub>0.62</sub> Na <sub>0.09</sub> ) <sub>n</sub>	1.22·SrCl <sub>2</sub>
Усредненный внутренний спектр с УНТ по 8 уч.	C <sub>12</sub> O <sub>8.51</sub> Sr <sub>2.78</sub> Cl <sub>3.93</sub>	(C <sub>12</sub> O <sub>8.51</sub> Sr <sub>0.81</sub> Na <sub>0.06</sub> ) <sub>n</sub>	1.96·SrCl <sub>2</sub>

сорбировать ионы тяжелых металлов и физически сорбировать определенные химические соединения в достаточно больших количествах.

Аналогичная ситуация наблюдается для альгинатов кальция. Полученный в эксперименте элементный состав (табл. 1), соответствует формуле C<sub>12</sub>O<sub>10.67</sub>Na<sub>0.14</sub>Ca<sub>1.80</sub>Cl<sub>3.09</sub>. Так же, как и в случае альгината стронция, в этой формуле представлен вклад от ионов кальция, находящихся в неэквивалентных положениях. Выделяя вклад физически адсорбированных ассоциатов, химическую формулу для альгината кальция можно записать в виде (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10.67</sub>Na<sub>0.14</sub>Ca<sub>0.26</sub>+1.54·CaCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Число заполнения ячеек модели «egg-box» в данном случае равно X=0.26, что соответствует связям, осуществляемым только внутри димеров (рис. 1в). Дальнейшая латеральная ассоциация димеров в зоны соединения происходит за счет

взаимодействий Ван-дер-Ваальса и водородных связей, следствием чего является невысокая прочность подобных гелей [32]. Тем не менее, полученная химическая формула говорит о том, что возможности как для химической, так и для физической сорбции у альгината кальция больше, чем у альгината стронция. Также следует отметить большую избирательность ионов кальция, которые внедряются только в ячейки, имеющие в своем составе GG блоки. Долю незаполненных ячеек от общего числа ячеек, способствующих химической сорбции тяжелых металлов [6], можно рассчитать с помощью соотношения

$$X_s = \mu^2(2 + \mu)^2 / (1 + \mu)^4. \quad (3)$$

Для μ=1.56 она равна X<sub>s</sub>=0.72, что примерно соответствует экспериментальному значению 1-X=0.74.

Дальнейший анализ таблицы 1 и литературные данные по Zn-альгинатным гидрогелям [26,27] говорят о том, что по

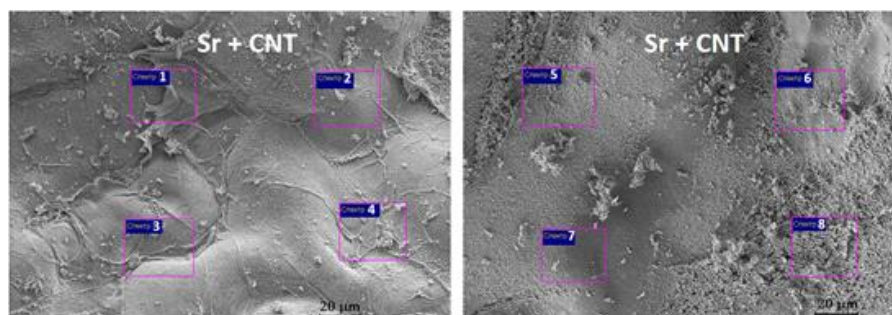


Рис. 5. Участки внутренних стенок стандартно промытых  $\text{Sr}^{2+}$ -альгинатных микро-сфер, модифицированных УНТ, взятые для проведения элементного микроанализа  
Fig. 5. Areas of internal walls of standard washed  $\text{Sr}^{2+}$ -alginate microspheres modified with CNTs, selected for elemental microanalysis.

своим свойствам они аналогичны гидрогелям щелочноземельных металлов. Их возможности к химической сорбции тяжелых металлов примерно соответствуют сорбционным возможностям альгинатов бария, т.е. определяются формулой (1), а к физической сорбции – даже меньше, чем у щелочноземельных металлов.

Ионотропные гидрогели, сшитые катионами других переходных металлов (в нашем случае это Ni и Mn) демонстрируют полностью заполненные ячейки зон соединения, т.е.  $X=1$ . Отчасти это связано с малым размером указанных катионов, способных образовывать координационно-ковалентные связи со всеми участками альгинатных цепей. Именно это свойство катионов тяжелых (переходных) металлов было отмечено, когда рассматривалась способность гидрогелей щелочноземельных металлов к химической сорбции ионов тяжелых металлов. Поскольку в подобных металл-альгинатных гидрогелях все ячейки зон соединения являются заполненными, дополнительной химической сорбции быть не может. Теоретические возможности для физической сорбции, судя по данным таблицы 1, составляют до двух ассоциатов на каждый блок  $\text{C}_{12}$ . Поскольку соли тяжелых металлов являются одним из основных видов природных загрязнителей, применение гидрогелей щелочноземельных металлов, таких, как стронций и, осо-

бенно, кальций, приведет к дополнительному упрочнению их структуры за счет химической сорбции катионов тяжелых металлов [6]. Следует также ожидать усиления их сорбционных свойств за счет активации физической сорбции, связанной с увеличенными сорбционными возможностями альгинатов при наличии катионов переходных металлов.

В целях изучения воздействия наночастиц, в частности, многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), добавляемых в гидрогели для усиления их прочностных характеристик, на сорбционные возможности металл-альгинатных гидрогелей [33-36] были приготовлены гидрогели, модифицированные добавлением УНТ [14,20]. На рис. 5 представлены участки поверхности внутренних стенок стандартно промытых  $\text{Sr}^{2+}$ -альгинатных microsфер с УНТ, выбранные для проведения элементного анализа. Усредненные данные, полученные для этих участков, а также для участка внешней поверхности, приведены в таблице 2 (строки 4 и 5).

В среднем, результаты, полученные для внутренних областей (в пересчете на блок  $\text{C}_{12}$ ), привели к химической формуле  $(\text{C}_{12}\text{O}_{8.51}\text{Sr}_{0.81}\text{Na}_{0.06} + 1.96 \cdot \text{SrCl}_2)_n$ , которая показывает, что на каждый блок  $\text{C}_{12}$  несколько большее число  $X=0.81$  сшивающих ионов  $\text{Sr}^{2+}$  осуществляют пространственное соединение цепей, приводя к построению «egg-box» ячеек. Кроме того, полученные данные свидетельствуют о

том, что на каждый блок  $C_{12}$  модифицированного альгината стронция в среднем приходится 1.96 физически сорбированных ассоциатов. Эти числа указывают на увеличение почти на 30% количества сшивающих ионов в присутствии УНТ, что говорит о возникновении более упорядоченной структуры из биополимерных цепей в зонах соединения и на появление дополнительных мест для физической сорбции, связанных с этими зонами. Данный результат может быть обусловлен усилением электростатических взаимодействий (в том числе сильных кулоновских и слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий) элементов биополимерных цепей, а также катионов в присутствии поляризующихся в водной среде УНТ [35,37]. Совокупность возникающих эффектов приводит к усилению взаимодействия катионов стронция с биополимерными цепями и создает дополнительные возможности для их встраивания в ячейки, не оптимальные для данных катионов. Полученные результаты ( $X=0.81$ ) дают возможность предположить, что в присутствии УНТ, в основном, остаются незанятыми только ячейки ММ-ММ, а значит, для химической сорбции остается доступной только доля, равная

$$X_S = \mu^4 / (1 + \mu)^4, \quad (4)$$

от их общего числа. Для  $\mu=1.56$  она равна  $X_S=0.14$ . Кроме того, все же не следует отбрасывать вероятность замены части ионов стронция, расположившихся в неоптимальных ячейках, на ионы тяжелых металлов в ходе их использования в качестве сорбентов.

Меньшее количество сшивающих ионов стронция и ассоциатов, сорбированных вблизи внешней поверхности, можно объяснить большей доступностью данных участков для их промывания дистиллированной водой и к все же неполноценным связям, образуемым дополнительно внедряемыми в ячейки ионами стронция. В целом, можно констатировать, что добавление УНТ в структуру

гидрогеля приводит к увеличению физически сорбируемых молекул и возрастанию сорбционной емкости гидрогеля.

### Заключение

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о двух типах сорбционных эффектов, которые могут возникать в альгинатах щелочноземельных металлов. Во-первых, наличие незанятых ячеек может приводить к химической сорбции ионов тяжелых металлов, которые одинаково хорошо внедряются в ячейки различного типа и образуют комплексы с альгинатными цепями за счет координационно-ковалентного взаимодействия. Доля таких незаполненных ячеек от их общего числа, которая может служить количественной характеристикой химической сорбции, не только определена экспериментально, но и рассчитана с помощью методов комбинаторики.

Во-вторых, существуют возможности для физической сорбции определенных ассоциатов, которые могут удерживаться вблизи альгинатных цепей за счет более слабых (в основном, Ван-дер-Ваальсовых) взаимодействий и приводить к возникновению упорядоченной вторичной структуры. Такие особенности гидрогелей были экспериментально выявлены при изучении количественного состава избытка солей, использованных для приготовления микросфер и оставшихся в структуре после стандартной 20-минутной двукратной промывки. Следует отметить, что промывка приводит к устранению «лишних» ионов и ассоциатов из мест их физической сорбции, но не мест их возможного связывания, определяющих сорбционную возможность альгинатов. Существование множества возможных мест ассоциации ионов металлов с альгинатными цепями ранее было установлено и методами молекулярной динамики [24,27,38]. Наличие таких мест может приводить к связыванию различных молекул альгинатами. В частности, для

микрокапсул альгината кальция и стронция наблюдалась дополнительная физическая сорбция ассоциатов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$ , соответствующая 1.54 и 1.42 указанных единиц на каждый блок  $\text{C}_{12}$ , указывающая на хорошие сорбционные возможности данных альгинатов. При добавлении УНТ к альгинату стронция число мест дополнительной физической сорбции  $\text{SrCl}_2$  увеличилось более, чем на 30% и стало соответствовать 1.96 указанных единиц на каждый блок  $\text{C}_{12}$ . Таким образом, добавление углеродных нанотрубок в

структуру гидрогеля изменяет их сорбционные возможности, приводя, в первую очередь, к увеличению физически сорбируемых молекул.

### 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. Bi D., Yang X., Yao L., Hu Z., Li H., Xu X., Lu J. Potential Food and Nutraceutical Applications of Alginate: A Review. *Mar. Drugs*. 2022; 20: 564. <https://doi.org/10.3390/md20090564>
2. Mohammed A.S.A., Naveed M., Jost N. Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities) *J. Polym. Environ.* 2021; 29: 2359-2371. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02052-2>
3. Mahmood A., Patel D., Hickson B., DesRochers J., Hu X. Recent Progress in Biopolymer-Based Hydrogel Materials for Biomedical Applications *Int. J. Mol. Sci.* 2022; 23: 1415. <https://doi.org/10.3390/ijms23031415>
4. Mamedov E.I., Dergunova E.S., Kalmukova E.N. Possibilities for the biomedical application of modified pectins *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(1): 77-85. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3222>
5. Inoue K., Parajuli D., Ghimire K.N., Biswas B.K., Kawakita H., Oshima T., Ohto K. Biosorbents for Removing Hazardous Metals and Metalloids. *Materials*. 2017; 10: 857. <https://doi.org/10.3390/ma10080857>
6. Kong C., Zhao X., Li Y., Yang S., Chen Y.M., Yang Z. Ion-Induced Synthesis of Alginate Fibroid Hydrogel for Heavy Metal Ions Removal. *Front. Chem.* 2020; 7:

905. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00905>

7. Mironenko N.V., Selemenev V.F., Ishchenko U.S., Shkutina I.V. Equilibrium of sorption of Tribulus Terrestris steroid saponins on a natural polymer sorbent – chitosan *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024; 23(4): 667-680. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11573>

8. Nurmukhametova K.R., Lebedeva E.L., Petrova Yu.S., Neudachina L.K. A study of arginine sorption by sulfoethylated chitosan followed by a capillary electrophoresis *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(6): 856-868. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10892>

9. Brezhneva T.A., Mironenko N.V., Shkutina I.V., Selemenev V.F. Sorption interactions in system «saponin Qullaja Saponaria Molina-hitozan» *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(1): 74-84. (In Russ.)

10. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Iushin V.O., Melnikov A.A. Influence of the filler nature on the properties of the composite "polyvinyl alcohol: polysaccharide" *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(1): 111-118. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3226>

11. Bogdanova L.R., Zelenikhin P.V., Makarova A.O. Alginate-Based Hydrogel as Delivery System for Therapeutic Bacterial



- RNase *Polymers*. 2022; 14: 2461. <https://doi.org/10.3390/polym14122461>
12. Bogdanova, L.R.; Makarova, A.O.; Zueva, O.S.; Zakharova, L.Y.; Zuev, Y.F. Encapsulation of diagnostic dyes in the polysaccharide matrix modified by carbon nanotubes *Russ. Chem. Bull.* 2020; 69(3): 590-595. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2803-x>
13. Makarova A.O., Derkach S.R., Khair T., Kazantseva M.A., Zuev Y.F., Zueva O.S. Ion-Induced Polysaccharide Gelation: Peculiarities of Alginate Egg-Box Association with Different Divalent Cations. *Polymers*. 2023; 15: 1243. <https://doi.org/10.3390/polym15051243>
14. Zueva O.S., Khair T., Derkach S.R., Kazantseva M.A., Zuev Y.F. Ions-Induced Alginate Gelation According to Elemental Analysis and a Combinatorial Approach. *J. Compos. Sci.* 2023; 7: 0286. <https://doi.org/10.3390/ijms242216201>
15. Zueva O.S., Khair T., Kazantseva M.A., Latypova L., Zuev Y.F. Ions-Induced Alginate Gelation According to Elemental Analysis and a Combinatorial Approach. *Int. J. Mol. Sci.* 2023; 24: 16201. <https://doi.org/10.3390/ijms242216201>
16. Usov A.I. Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterisation of composition and primary structure. *Russ. Chem. Rev.* 1999; 68(11): 957-966. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n11ABEH000532>
17. Gómez-Ordóñez E., Rupérez P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocoll.* 2011; 25: 1514-1520. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.009>
18. Park J., Lee S.J., Lee H., Park S.A., Lee J.Y. Three dimensional cell printing with sulfated alginate for improved bone morphogenetic protein-2 delivery and osteogenesis in bone tissue engineering. *Carbohydr. Polym.* 2018; 196: 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.048>
19. Hecht H., Srebnik S. Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate. *Biomacromolecules*. 2016; 17: 2160-2167. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00378>
20. Zueva O.S., Gubaidullin A.T., Makarova A.O., Bogdanova L.R., Zakharova L.Ya., Zuev Yu.F. Structural features of composite protein-polysaccharide hydrogel in the presence of a carbon nanomaterial. *Russ. Chem. Bull.* 2020; 69(3): 581-589. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2802-y>
21. Bogdanova L.R., Rogov A.M., Zueva O.S., Zuev Y.F. Lipase enzymatic microreactor in polysaccharide hydrogel: structure and properties. *Russ. Chem. Bull.* 2019; 68(2): 400-404. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2399-1>
22. Grant G. T., Morris E. R., Rees D. A., Smith P. J. C., Thom D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Lett.* 1973; 32: 195-198. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(73\)80770-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(73)80770-7)
23. Sikorski P., Mo F., Skjåk-Bræk G., Stokke B.T. Evidence for Egg-Box-Compatible Interactions in Calcium-Alginate Gels from Fiber X-ray Diffraction. *Biomacromolecules* 2007; 8: 2098-2103. <https://doi.org/10.1021/bm0701503>
24. Hecht H., Srebnik S. Sequence-dependent association of alginate with sodium and calcium counterions. *Carbohydr. Polym.* 2017; 157: 1144-1152. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.081>
25. Cao L., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydr. Polym.* 2020; 242: 116389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>
26. Hu C., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang, Y. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021; 177: 578-588. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086>
27. Agulhon P., Markova V., Robitzer M., Quignard F., Mineva T. Structure of Alginate Gels: Interaction of Diuronate Units





with Divalent Cations from Density Functional Calculations. *Biomacromolecules* 2012; 13:1899-1907. <https://doi.org/10.1021/bm300420z>.

28. Brus J., Urbanova M., Czernek J., Structure and Dynamics of Alginate Gels Cross-Linked by Polyvalent Ions Probed via Solid State NMR Spectroscopy. *Biomacromolecules*. 2017; 18: 2478-2488. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00627>

29. Perry T.D., Cygan R.T., Mitchell R. Molecular models of alginic acid: Interactions with calcium ions and calcite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006; 70: 3508-3532. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.023>

30. Hassan R.M. Prospective and comparative Novel technique for evaluation the affinity of alginate for binding the alkaline-earth metal ions during formation the coordination biopolymer hydrogel complexes. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020; 165: 1022-1028. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.155>

31. Zhang X., Wang L., Weng L., Deng B. Strontium ion substituted alginate-based hydrogel fibers and its coordination binding model. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020; 137: 48571. <https://doi.org/10.1002/app.48571>

32. Montanucci P., Terenzi S., Santi C., Pennoni I., Bini V., Pescara T., Basta G., Calafiore R. Insights in Behavior of Variably Formulated Alginate-Based Microcapsules for Cell Transplantation. *Biomed Res. Int.* 2015; 2015: 965804. <https://doi.org/10.1155/2015/965804>

33. Zueva O.S., Makarova A.O., Zuev Yu.F. *Materials Science Forum*. 2019; 945: 522-527. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.945.522>

34. Gubaidullin A.T., Makarova A.O., Derkach S.R. Carbon Nanotubes in Composite Hydrogels Based on Plant Carbohydrates. *Polymers*. 2022; 14: 2346. <https://doi.org/10.3390/polym14122346>

35. Makarova A.O., Derkach S.R., Kadyirov A.I. Supramolecular Structure and Mechanical Performance of  $\kappa$ -Carrageenan-Gelatin Gel. *Polymers*. 2022; 14: 4347. <https://doi.org/10.3390/polym14204347>

36. Alshehri R., Ilyas A.M., Hasan A., Arnaout A., Ahmed F., Memic A. Carbon Nanotubes in Biomedical Applications: Factors, Mechanisms, and Remedies of Toxicity. *J. Med. Chem.* 2016; 59: 8149-8167. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01770>

37. De la Cruz E.F., Zheng Y., Torres E., Li W., Song W., Burugapalli K. Zeta Potential of Modified Multi-walled Carbon Nanotubes in Presence of poly (vinyl alcohol) Hydrogel. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012; 7: 3577. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)13979-4](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)13979-4)

38. Bajpai S.K., Sharma S. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> ions. *React. Funct. Polym.* 2004; 59: 129-140. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.01.002>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Л. Латыпова** – д.х.н., Research Associate, Harbin Institute of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin, China

**М.А. Казанцева** – лаборант лаборатории биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики КазНИЦ РАН, Казань, Россия; студентка Московского государственного института электроники и математики НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

**L.Latypova** – PhD (chemistry), Research Associate, Harbin Institute of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin, China, E-mail: [larisa.latypova@hit.edu.cn](mailto:larisa.latypova@hit.edu.cn), <https://orcid.org/0000-0001-9149-8593>

**M.A. Kazantseva** – laboratory assistant of the Laboratory of Biophysical Chemistry of Nanosystems, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia; student of School of Applied Mathematics, HSE University, Moscow, Russia, E-mail: [masha353kazan@gmail.com](mailto:masha353kazan@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0005-1269-1536>



**Ю.Ф. Зуев** – д.х.н., профессор, зав. лабораторией биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

**М.Г. Холявка** – д.б.н., профессор кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия, профессор кафедры «Физика» Севастопольского государственного университета, Севастополь, Россия

**Т. Хаир** – аспирант кафедры «Физика» 2 года обучения Казанского государственного энергетического университета, Казань, Россия

**О.С. Зуева** – д.х.н., профессор кафедры «Физика» Казанского государственного энергетического университета, Казань, Россия

**Yu.F. Zuev** – Doctor (chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Biophysical Chemistry of Nanosystems, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC KazSC of RAS, Kazan, Russia, E-mail: [yufzuev@mail.ru](mailto:yufzuev@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6715-2530>

**M.G. Holyavka** – Doctor (biology), Professor, Department of biophysics and biotechnology, Voronezh State University, Voronezh, Russia, Professor, Department “Physics”, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, E-mail: [holyavka@rambler.com](mailto:holyavka@rambler.com), <https://orcid.org/0000-0002-1390-4119>

**T. Khair** – postgraduate student, Department “Physics”, Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia, E-mail: [taharch937@gmail.com](mailto:taharch937@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0003-3832-668X>

**O.S. Zueva** – Doctor (chemistry), Professor, Department “Physics”, Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia, E-mail: [ostefzueva@mail.ru](mailto:ostefzueva@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-8733-0595>

*Статья поступила в редакцию 22.12.2023; после доработки 04.06.2024; одобрена после рецензирования 18.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.*

*The article was submitted 22.12.2023; after revision 04.06.2024; approved after reviewing 18.06.2024; accepted for publication 03.07.2024.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:543.51:543.545.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12410

### Методы газовой хроматографии и капиллярного электрофореза для исследования химического состава выдержанных зерновых дистиллятов

Наталья Викторовна Шелехова<sup>✉</sup>

ВНИИПБТ – филиал ФГБУН «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия, 4950360101@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Производство алкогольных напитков с заданными качественными характеристиками требует глубокого понимания сущности физико-химических превращений, протекающих на каждом этапе технологического процесса. Выдержка зерновых дистиллятов в дубовых бочках играет значимую роль в технологии виски. Многообразие технологических схем и применяемого сырья обуславливает значительные различия в химическом составе зерновых дистиллятов. Нормативной документацией на виски и зерновые дистилляты предусмотрено суммарное определение альдегидов, компонентов сивушного масла, сложных эфиров, метилового спирта и регламентированы химические методы анализа, которые, к сожалению, не в полной мере удовлетворяют современным требованиям производства. В работе реализована возможность дифференцированной идентификации 48 химических соединений, характерных для зерновых дистиллятов, с использованием методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и капиллярного электрофореза. С применением разработанных нами методик исследована динамика ионного состава и летучих органических примесей зернового дистиллята в зависимости от продолжительности контакта и степени термической обработки дубовой щепы. Доказано, что варьируемые факторы оказывают влияние на химический состав зернового дистиллята. Установлено, что в составе летучих органических примесей преобладают компоненты сивушного масла, среди которых наибольшие концентрации зарегистрированы для изоамилола 333.6 мг/дм<sup>3</sup>, изобутанола 322.73 мг/дм<sup>3</sup>, 1-пропанола 229.97 мг/дм<sup>3</sup>. Среди эфиров в наибольших концентрациях обнаружен этилацетат 417.3 мг/дм<sup>3</sup>. В ионном составе зерновых дистиллятов среди анионов в наибольших концентрациях обнаружены ацетаты 127.1 мг/дм<sup>3</sup>, среди катионов калий 9.16 мг/дм<sup>3</sup> и натрий 4.64 мг/дм<sup>3</sup>. Определены характерные диапазоны массовых концентраций для каждого целевого аналита. Проведенное исследование может служить основой для углубленного изучения химического состава зерновых дистиллятов, позволит выявить закономерности в вариативном химическом составе дистиллятов и будет способствовать разработке инновационных технологических приемов, направленных на повышение эффективности производства спиртных напитков.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез, летучие органические примеси, катионы, анионы органических и неорганических кислот, идентификация, зерновые дистилляты, древесина дуба.

**Благодарности:** исследование проводилось в рамках выполнения Государственного задания по теме № FGMF-2022-0006.

**Для цитирования:** Шелехова Н.В. Методы газовой хроматографии и капиллярного электрофореза для исследования химического состава выдержанных зерновых дистиллятов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 556-571. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12410>



Original article

## Gas chromatography and capillary electrophoresis for studying the chemical composition of aged grain distillates

Natalya V. Shelekhova<sup>✉</sup>

Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology – a branch of the Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology, and Food Safety, Moscow, Russian Federation, 4950360101@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** Production of alcoholic beverages with specific qualitative characteristics requires deep understanding of the nature of physicochemical transformations occurring during each stage of the production process. Ageing of grain distillates in oak barrels is an important part of the production of whisky. A large number of technological schemes and a variety of raw materials used account for a significant difference in the chemical compositions of grain distillates. Standards regulating the production of whisky and grain distillates provide a general approach to the identification of aldehydes, fusel alcohols, esters, and methyl alcohol and suggest chemical analysis methods, which, unfortunately, do not fully meet the modern production requirements. In our study, we implemented a method for the identification of 48 differentiated compounds common for grain distillates based on gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, and capillary electrophoresis. The suggested method allowed us to study the dynamics of the ion composition and volatile organic impurities in grain distillates depending on the duration of the contact and the degree of heat treatment of oak chips. The study showed that variable factors affect the chemical composition of grain distillates. The study demonstrated that the compositions of volatile organic impurities were dominated by fusel alcohols, with the largest concentrations registered for isoamylol (333.6 mg/dm<sup>3</sup>), isobutanol (322.73 mg/dm<sup>3</sup>), and 1-propanol (229.97 mg/dm<sup>3</sup>). As per esters, the largest concentration was observed for ethyl acetate (417.3 mg/dm<sup>3</sup>). As for the ion composition of grain distillates, anions demonstrated the largest concentrations of acetates (127.1 mg/dm<sup>3</sup>) and cations demonstrated the largest concentrations of potassium (9.16 mg/dm<sup>3</sup>) and sodium (4.64 mg/dm<sup>3</sup>). The study also determined the characteristic ranges of mass fractions for each target analyte. The obtained results can be used for a more detailed analysis of the chemical composition of grain distillates. They can help to determine dependences in the variable chemical composition of distillates and facilitate the development of innovative techniques aimed at enhancing the production of alcoholic beverages.

**Keywords:** gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, capillary electrophoresis, volatile organic impurities, cations, anions of organic and inorganic acids, identification, grain distillates, oak wood

**Acknowledgments:** this study was performed in accordance with the state task, state registration No. FGMF-2022-0006.

**For citation:** Shelekhova N.V. Gas chromatography and capillary electrophoresis for studying the chemical composition of aged grain distillates. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 556-571. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12410>

### Введение

Зерновой дистиллят получают дистилляцией сброженного сусла из зерна злаковых культур [1-3]. В соответствии с ГОСТ 33723-2016 «Дистиллят зерновой. Технические условия» летучие органические примеси определяют с применением химических методов анализа суммарно. По органолептическим показателям выдержанный зерновой дистиллят должен обладать характерным ароматом исходного сырья с тонами древесины дуба, без постороннего привкуса. Выдержка зерновых дистиллятов в дубовых бочках – наиболее длительный технологический

этап приготовления виски. Невыдержанный дистиллят обладает резкими и эфирными тонами, поэтому, в целях улучшения его качественных характеристик, проводят выдержку в контакте со специально подготовленной древесиной дуба. В процессе выдержки протекают химические превращения, в результате которых дистиллят достигает зрелости и округленности вкуса, приобретая новые ванильные, пряные, фруктовые, шоколадные и древесные тона [4-7].

Классическая технология приготовления виски предусматривает продолжительную выдержку зерновых дистиллятов в дубовых бочках. Процесс созревания

ния дистиллятов ресурсозатратный, поэтому особую актуальность приобретают исследования, направленные на его интенсификацию [8]. В условиях выпуска виски для массового потребителя, производителям важно минимизировать затраты на производство без потери основных качественных характеристик готовой продукции. Один из способов, ускорения созревания дистиллятов – их выдержка в эмалированных емкостях в контакте с дубовой щепой. Данный технологический прием позволяет оптимизировать использование ресурсов, снизить затраты, тем самым, повысить экономическую эффективность производства.

Совершенствованию технологии производства напитков на основе дистиллятов посвящены многочисленные научные публикации [9-18], однако, недостаточно изученной остается проблема повышения качества готовых купажей. Дополнительная выдержка зерновых дистиллятов и их купажей в контакте с дубовой щепой относится к методам ускоренного созревания, позволяющим интенсифицировать процесс обогащения компонентами древесины дуба и заметно повышающим органолептические характеристики. К сожалению, приходится констатировать, что химический состав зерновых дистиллятов сложен и изучен далеко не полностью. Разработка новых методик анализа и цифровых технологий позволит более полно исследовать химический состав зерновых дистиллятов, усовершенствовать технологические приемы, в том числе направленные на формирование заданных органолептических характеристик [19].

Цель исследования с применением методов газовой хроматографии и капиллярного электрофореза исследовать динамику химического состава выдержанных зерновых дистиллятов в процессе дополнительной выдержки в зависимости от продолжительности контакта и степени термической обработки древесины дуба.

## Экспериментальная часть

Объектом исследований выступал образец зернового дистиллята (D) (Шотландия), выдержанный в течении 3-х лет в дубовой бочке и модельные растворы, приготовленные на его основе. В мерные колбы из полимерного материала с винтовой крышкой вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, класс точности В (Vitlab, Германия) помещали по 7 г специально подготовленной щепы американского дуба (США) слабой (L), средней (M), сильной (S) степени термической обработки и 1000 мл выдержанного дистиллята (D) с объемной долей этилового спирта 65% и выдерживали 7, 14, 21, 28 суток в темном месте при температуре 22-25°C.

Массовые концентрации летучих органических примесей определяли методом газовой хроматографии по разработанным нами методикам [20] с использованием хроматографической системы Agilent 7850 (Agilent Technologies, США) с пламенно-ионизационным детектором с пределом детектирования не более 5·10<sup>-12</sup> г/с.

В качестве референтного метода для подтверждения достоверности идентификации применяли метод хромато-масс-спектрометрии, использовали хроматографическую систему Agilent 7820 (Agilent Technologies –Интерлаб, США-Россия) с масс-селективным детектором Agilent 5975MSD. Соединение считали идентифицированным при совпадении масс-спектров с тематической библиотекой Whiskey22 не менее, чем на 90% [21].

Ионный состав исследовали методом капиллярного электрофореза по разработанным нами методикам [22] с использованием системы капиллярного электрофореза PrinCE модель 560 (Prince Technologies, Нидерланды), оснащенной бесконтактным кондуктометрическим детектором проводимости TraceDec (Innovative Sensor Technologies GmbH, Австрия) с пределом детектирования 1·10<sup>-10</sup> г/см<sup>3</sup>.

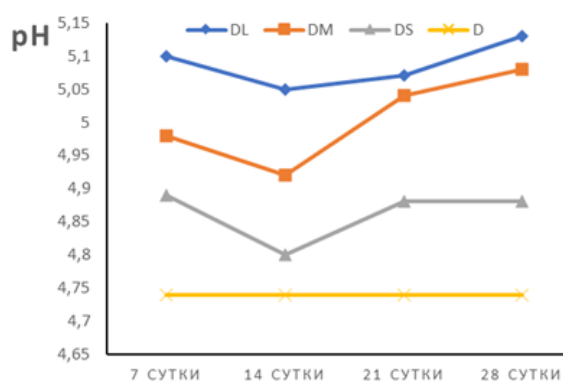


Рис. 1. Динамика водородного показателя в модельных растворах  
Fig. 1. Dynamics of the hydrogen index in model solutions

Определение водородного показателя проводили на рН-метре HI2002-03 (Hanna Instruments, Германия), оснащенный электродом HI 11310 с точностью измерений  $\pm 0.01$  рН при  $25^\circ\text{C}$ . Для взятия точных навесок использовали аналитические весы неавтоматического действия GR200 (Analog&Digital, Япония) с погрешностью взвешивания не более  $\pm 0.0003$  г при температуре  $20^\circ\text{C}$ .

### Обсуждение результатов

Водородный показатель оказывает значительное влияние на ход химических реакций, протекающих в щелочной, кислой или нейтральной среде. На первом этапе работ исследовали динамику водородного показателя рН (рис. 1).

Показано, что во всех модельных растворах уровень рН повысился, по сравнению с образцом контроля D (рН=4.74). Установлены диапазоны варьирования значений водородного показателя: для модельного раствора DL диапазон составил от 5.10 до 5.13 рН, для DM 4.98-5.08 рН и для DS 4.88-4.89 рН. Различия в диапазонах, по всей вероятности, обусловлено степенью термической обработки дубовой щепы.

В соответствии с нормативной документацией, действующей на территории РФ, физико-химические показатели зернового дистиллята, должны находиться в следующих диапазонах: массовая концентрация сивушного масла  $500-6000$  мг/дм<sup>3</sup>, сложных эфиров  $10-1500$  мг/дм<sup>3</sup>,

альдегидов  $10-350$  мг/дм<sup>3</sup>, фурфурола не более  $30$  мг/дм<sup>3</sup>. Метиловый спирт не более  $0.05\%$  об. Остальные летучие органические примеси не нормируются. Важно отметить, что ГОСТ 33723-2016 «Дистиллят зерновой. Технические условия» регламентирует определение химического состава с применением методов мокрой химии, что по всей видимости, связано с недостаточной разработанностью инструментальных методов анализа. Дифференцированное определение химического состава зерновых дистиллятов и напитков, приготовленных на их основе, позволит повысить информативность анализа и обеспечит управляемость технологических процессов.

С применением методов газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии по разработанным нами методикам, исследован состав летучих органических примесей образца контроля (D) и модельных растворов, приготовленных с использованием щепы слабой (DL), средней (DM) и сильной (DS) степени термической обработки на 7, 14, 21 и 28 суток выдержки. Границы относительной погрешности методики измерений при доверительной вероятности  $P=0.95$  не более  $5\%$ . (табл. 1-3).

Сопоставляя данные таблиц 1-3 можно сделать вывод, что состав летучих органических примесей зерновых дистиллятов представлен широким кругом химических соединений, массовые концентрации которых варьировали в зависимости

Таблица 1. Состав летучих органических примесей образца D и модельного раствора DL  
 Table 1. Composition of volatile impurities obtained in sample D and model solution DL

Аналит, мг/дм <sup>3</sup>	D	Продолжительность контакта с древесиной дуба			
		7 сутки	14 сутки	21 сутки	28 сутки
ацетальдегид	14.17±0.70	26.96±1.35	37.45±1.87	31.95±1.60	27.27±1.36
ацетон	0.51±0.03	1.64±0.08	1.74±0.09	1.69±0.08	1.54±0.08
этилформиат	28.31±1.42	5.98±0.30	6.25±0.31	6.00±0.30	5.34±0.27
этилацетат	183.8±9.19	352.4±17.62	395.0±19.75	411.3±20.56	327.2±16.36
метанол, % об.	0.0060±0.0003	0.0142±0.0007	0.0170±0.0008	0.0168±0.0008	0.0137±0.0007
2-пропанол	2.57±0.13	6.13±0.30	7.16±0.36	6.63±0.33	5.86±0.29
2-бутанол	0.58±0.03	1.04±0.05	1.86±0.09	1.61±0.08	1.32±0.07
1-пропанол	230.0±11.5	580.8±29.0	752.7±37.6	726.5±36.3	588.6±29.4
изобутанол	322.7±16.1	471.3±23.6	493.7±24.7	459.9±23.0	757.6±37.9
изоамилацетат	6.03±0.30	12.43±0.62	15.53±0.78	15.38±0.77	11.77±0.59
1-бутанол	1.85±0.09	5.03±0.25	6.76±0.34	6.28±0.31	5.20±0.26
изоамилол	333.6±16.7	903.1±45.2	1223.0±61.2	1142.5±57.1	917.6±45.9
1-пентанол	0.45±0.02	0.55±0.03	0.60±0.03	0.80±0.04	0.64±0.03
этиллактат	4.45±0.22	8.83±0.44	10.07±0.50	9.89±0.49	8.73±0.44
этилкаприлат	5.54±0.28	15.15±0.76	20.29±1.01	19.81±0.99	14.57±0.73
уксусная кислота	79.00±3.95	64.65±3.23	61.09±3.05	45.87±2.29	45.86±2.29
фурфурол	3.11±0.16	3.33±0.17	7.04±0.35	7.88±0.39	6.67±0.33
этилкапринат	14.49±0.72	42.70±2.12	59.28±2.96	55.54±2.78	42.56±2.13
этиллаурат	10.8±0.54	34.37±1.72	47.03±2.35	43.98±2.20	34.16±1.70
2-фенилэтанол	14.11±0.70	25.87±1.29	25.42±1.27	24.81±1.24	21.53±1.08
Сумма	1256.08	2562.28	3172.0	3018.34	2824.03

от времени выдержки и интенсивности термической обработки дубовой щепы. Установлено, что на долю ацетальдегида приходится от 0.93 до 1.15% от общей суммы идентифицированных летучих органических примесей, доля ацетона составляет 0.03-0.07%, доля этилформиата 0.19-2.25%, этилацетата 11.59-13.54%, 2-

пропанола 0.17-0.24%, 2-бутанола 0.04-0.05%, 1-пропанола 18.31-24.07%, изобутанола 14.91-26.34%, изоамилацетата 0.42-0.54%, 1-бутанола 0.15-0.21%, изоамилола 26.56-38.56%, 1-пентанола 0.02-0.04%, этиллактата 0.28-0.35%, этилкаприлата 0.44-0.66%, уксусной кислоты

Таблица 2. Состав летучих органических примесей модельного раствора DM  
 Table 2. Composition of volatile organic impurities in the DM model solution

Аналит, мг/дм <sup>3</sup>	Продолжительность контакта с древесиной дуба			
	7 сутки	14 сутки	21 сутки	28 сутки
ацетальдегид	24.16±1.31	33.23±1.66	33.16±1.66	27.90±1.40
ацетон	1.80±0.09	1.73±0.09	1.54±0.08	1.41±0.07
этилформиат	6.36±0.32	5.71±0.28	6.17±0.30	5.21±0.26
этилацетат	363.6±18.2	356.6±17.83	417.3±20.9	353.4±17.67
метанол, % об.	0.0141±0.0070	0.0159±0.0008	0.0168±0.0008	0.0140±0.0007
2-пропанол	6.10±0.31	6.89±0.34	7.35±0.37	4.98±0.25
2-бутанол	1.24±0.06	1.52±0.08	1.47±0.07	1.25±0.06
1-пропанол	590.0±29.5	694.3±34.7	736.0±36.8	606.31±30.3
изобутанол	480.0±24.0	453.4±22.7	463.7±23.2	786.2±39.3
изоамилацетат	12.90±0.64	13.92±0.69	16.78±0.84	12.94±0.65
1-бутанол	4.98±0.25	6.12±0.31	6.43±0.32	5.13±0.26
изоамилол	900.0±45.0	1133.8±56.7	1154.4±57.7	927.9±46.4
1-пентанол	0.50±0.03	0.53±0.03	0.63±0.03	0.48±0.02
этиллактат	8.74±0.44	9.5±0.48	10.56±0.53	8.49±0.42
этилкаприлат	15.57±0.78	18.3±0.92	19.71±0.98	15.57±0.78
уксус. кислота	74.92±3.75	72.0±3.60	67.44±3.37	71.71±3.58
фурфурол	3.40±0.17	6.75±0.34	7.68±0.38	6.70±0.33
этилкапринат	42.40±2.12	55.01±2.75	55.30±2.76	43.13±2.16
этиллаурат	51.26±0.51	69.79±3.49	51.7±2.58	42.36±2.12
2-фенилэтанол	22.24±1.11	23.22±1.16	25.15±1.26	21.02±1.05
Сумма	2610.18	2962.33	3082.48	2942.10

1.52-6.29%, фурфурола 0.13-0.33%, этилкаприната 1.15-1.87%, этиллаураат 0.86-2.32%, фенилэтанола 0.71-1.12%.

Ацетальдегид – продукт побочного метаболизма дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* – грибов – сахаромисцетов, используемых в производстве алкогольной продукции. Гликолиз является первым этапом спиртового брожения. Образовавшаяся пировиноградная кислота декарбоксилируется при участии декарбоксилазы в ацетальдегид, который затем восстанавливается до этанола. Повышенному образованию ацетальдегида способствует переработка острodefектного сырья, аэрация и повышение температуры брожения. Возможно образование ацетальдегида в качестве продукта окисления спиртов кислородом воздуха и некоторых вторичных реакций [23-25]. Ацетальдегид – бесцветная жидкость с запахом прелых яблок, умеренно токсичен, канцерогенен, представляет опасность для окружающей среды.

По экспериментальным данным (табл. 1-3) установлено, что диапазон варьирования массовых концентраций ацетальдегида для модельного раствора DL составил 26.96 – 37.45 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 24.16-33.23 мг/дм<sup>3</sup>, для DS 26.24-35.81 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальная концентрация 37.45 мг/дм<sup>3</sup> обнаружена на 14 сутки в растворе DL, приготовленном с применением щепы слабой степени обжига, минимальная в образце контроля (D) 14,17 мг/дм<sup>3</sup>.

Ацетон в незначительных количествах может синтезироваться в ходе спиртового брожения как продукт метаболизма сахаромисцетов, в более высоких концентрациях в результате ацетоно-бутилового брожения, вызываемого бактериями *Clostridium acetobutylicum* [23-25]. Ацетон вступает в химические реакции, характерные для кетонов, обладает способностью к окислению и восстановлению, вступает в реакции альдольной и кротоновой конденсации. При накоплении в



Таблица 3. Состав летучих органических примесей модельного раствора DS  
Table 3. Composition of volatile organic impurities in the DS model solution

Аналит, мг/дм <sup>3</sup>	Продолжительность контакта с древесиной дуба			
	7 сутки	14 сутки	21 сутки	28 сутки
ацетальдегид	26.24±1.31	35.81±1.79	32.72±1.64	29.83±1.49
ацетон	1.70±0.08	2.33±0.12	2.27±0.11	1.61±0.08
этилформиат	5.90±0.30	6.95±0.35	6.85±0.34	5.69±0.28
этилацетат	345.0±17.3	381.0±19.1	386.9±19.3	330.0±16.5
метанол, % об.	0.0144±0.0007	0.0171±0.0008	0.0170±0.0008	0.0140±0.0007
2-пропанол	5.80±0.29	6.32±0.32	5.41±0.27	6.06±0.30
2-бутанол	1.11±0.05	1.59±0.08	1.48±0.07	1.14±0.06
1-пропанол	593.3±29.7	719.3±36.0	712.5±35.6	575.0±28.8
изобутанол	479.2±24.0	471.1±23.6	447.4±22.4	744.5±37.2
изоамилацетат	12.36±0.62	15.03±0.75	15.15±0.76	11.87±0.59
1-бутанол	5.10±0.25	6.60±0.33	6.09±0.30	4.92±0.25
изоамилол	924.4±46.2	1169.1±58.5	1119.5±56.0	889.9±44.5
1-пентанол	0.56±0.03	0.83±0.04	0.86±0.04	0.53±0.03
этиллактат	9.35±0.47	9.78±0.49	9.99±0.50	7.91±0.039
этилкаприлат	15.53±0.78	19.67±0.98	19.18±0.96	14.52±0.73
уксус. кислота	108.45±5.42	93.18±4.66	93.28±4.66	94.93±4.75
фурфурол	4.55±0.23	8.03±0.40	9.81±0.49	7.90±0.39
этилкапринат	44.2±2.21	56.28±2.81	54.6±2.73	40.95±2.08
этиллаурат	52.24±2.61	71.97±3.60	51.3±2.56	38.98±2.00
2-фенилэтанол	25.26±1.26	23.47±1.17	24.64±1.23	20.18±1.01
Сумма	2660.26	3098.36	2999.95	2826.43

высоких концентрациях в организме человека может приводить к развитию кетоацидоза.

Экспериментально установлен диапазон варьирования массовых концентраций ацетона в исследованных модельных растворах: для DL диапазон составил 1.54-1.74 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 1.41-1.80 мг/дм<sup>3</sup>, для DS 1.70-2.33 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1-3). Анализ данных выявил корреляцию между степенью термической обработки дубовой щепы и образованием ацетона. В максимальных концентрациях ацетон обнаружен в растворе, приготовленном с использованием щепы сильной степени обжига.

Метанол может образовываться при переработке растительного сырья из пектиновых веществ. Известно, что наибольшее количество метанола образуется при переработке картофеля в этанол, наименьшее при переработке зернового сырья [26]. Метанол токсичен, его допустимые концентрации в спиртных напитках регламентированы нормативными

документами. Важно отметить, что метанол по запаху практически не отличается от этилового спирта, поэтому его присутствие в спиртных напитках не оказывает влияния на дегустационную оценку.

Анализ полученных экспериментальных данных (табл. 1-3) позволил установить диапазоны варьирования метилового спирта в модельных растворах, которые составили от 0.014 до 0.017% об. При этом, зафиксировано значительное увеличение концентраций метанола в модельных растворах, более, чем в 2 раза, по сравнению с образцом контроля 0.006% об. Вероятно, термическая обработка дубовой щепы оказывает влияние на концентрацию метанола, вследствие разрушения клеток древесины и экстракции в модельный раствор пектина. Значимой корреляции со степенью термической обработки обнаружено не было. Колебания концентраций метанола в процессе выдержки модельных растворов в контакте с древесиной дуба, можно объяснить его участием в реакции этерификации.



Уксусная кислота обладает характерным резким уксусным запахом и кислым вкусом, однако, в малых концентрациях может смягчать горечь. Уксусная кислота известна как добавка E260 и используется в пищевой промышленности в качестве регулятора кислотности, консерванта. Может образовываться уксуснокислыми бактериями *Acetobacter*, которые получают энергию, окисляя этанол до уксусной кислоты. *Acetobacter* часто развиваются вслед за дрожжами, используя этиловый спирт, продуцируемый *Saccharomyces cerevisiae*, в качестве субстрата. Маслянокислые бактерии, такие как *Clostridium butyricum* и *Clostridium tyrobutyricum*, могут конкурировать с *Saccharomyces cerevisiae*, ассимилируя сахара с образованием масляной и уксусной кислот [23-28]. Уксусная кислота – нежелательная примесь, оказывающая негативное влияние на органолептические характеристики зерновых дистиллятов. Именно поэтому микробиологический контроль посторонней флоры очень важен при мониторинге процесса брожения.

Установлены диапазоны массовых концентраций уксусной кислоты: для DL диапазон составил 45.86-64.65 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 67.44-72.0 мг/дм<sup>3</sup>, для DS 93.18-108.45 мг/дм<sup>3</sup> (табл.1-3). Выявлена некоторая корреляция между степенью обжига древесины дуба и концентрациями уксусной кислоты в модельных растворах: наибольшие содержания обнаружены в образце DS приготовленном с использованием щепы сильной степени обжига. Колебания массовой концентрации уксусной кислоты в процессе выдержки модельных растворов на щепе, можно попытаться объяснить ее участием в реакции этерификации с образованием этилацетата. Согласно литературным данным, уксусная кислота может образовываться в процессе термической обработки древесины дуба и участвовать в синтезе фурфурола и муравьиной кислоты [4].

Фурфурол обладает приятным ароматом ржаного хлеба, характерен для спирта, полученного из зернового сырья, и не встречается в мелассном спирте [27]. Процесс образования фурфурола из растительного сырья состоит, прежде всего, в гидролизе содержащихся в нем пентозанов до пентоз, которые далее превращаются, в фурфурол. Выход фурфурола при каталитическом гидролизе пентозансодержащего сырья зависит от соотношения скорости следующих трех реакций: гидролиза пентозанов, дегидратации пентоз и распада фурфурола [4]. Фурфурол может образовываться при дистилляции зерновой бражки и при выдержке дистиллятов в контакте с древесиной дуба. Известно, что в состав древесины дуба входят пентозаны, которые в кислой среде гидролизуются до пентоз, которые затем дегидратируются до фурфурола. При окислении фурфурола могут образовываться муравьиная и фумаровая кислота [4].

На основе полученных экспериментальных данных установлены границы диапазонов массовых концентраций фурфурола: для DL от 3.33 до 7.88 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 3.40-7.68 мг/дм<sup>3</sup>, для DS 4.55-9.81 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1-3). Выявлена общая тенденция: во всех исследованных модельных растворах, на 21 сутки зарегистрированы максимальные концентрации, которые снижались на 28 сутки. Наибольшая концентрация фурфурола 9.81 мг/дм<sup>3</sup> обнаружена в модельном растворе DS на 21 сутки, наименьшая концентрация 3.33 мг/дм<sup>3</sup> зарегистрирована на 7 сутки в растворе DL, что вероятно, связано со степенью обжига щепы.

Сложные эфиры могут образовываться в процессе жизнедеятельности дрожжей сахаромикетов, вследствие реакций этерификации, протекающих при дистилляции браги и выдержки дистиллятов в контакте с древесиной дуба. Известно, что концентрация сложных эфиров в дистиллятах зависит от содержания кислот и спиртов, однако И.М. Скурихиным, экспериментально установлено, что

фактическая величина этерификации не превышает 35% от теоретически возможной [4].

В формировании органолептических свойств зерновых дистиллятов важная роль принадлежит эфирам: этилацетат в небольших концентрациях обладает приятным фруктовым ароматом, этилформиат имеет характерный запах рома, изоамилацетат обладает ярко выраженным ароматом груши и банана, этиллактат придает напиткам аромат рома, фруктов и крема, этилкаприлат – запах банана и прелого сена одновременно, этилкапринат имеет выраженный фруктово-цветочный аромат, этиллаурат – сладковатый аромат с цветочным оттенком [4]. В соответствии с нормативной документацией, эфиры определяют суммарно, с применением методов мокрой химии. Разработанная нами методика позволяет селективное определение этилформиата, этилацетата, изоамилацетата, этиллактата, этилкаприлата, этилкаприната, этиллаурата в зерновых дистиллятах.

Установлено, что в составе эфиров превалирует этилацетат в диапазоне концентраций 32.7-417.3 мг/дм<sup>3</sup>. Минимальные концентрации этилацетата найдены в образце контроля D 183.8 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальные концентрации для всех модельных растворов зарегистрированы на 21 сутки, при этом наибольшие концентрации наблюдали в образцах, приготовленных с применением щепы слабой и средней степени термической обработки DL 411.34 мг/дм<sup>3</sup>, DM 417.29 мг/дм<sup>3</sup>, в образце, приготовленном с применением щепы сильной степени обжига DS отмечена наименьшая концентрация 386.87 мг/дм<sup>3</sup>.

Важно отметить, что цветочный аромат, высоко ценимый при дегустации зерновых дистиллятов, обусловлен содержанием энантового эфира. Большинство исследователей под термином «энантовый эфир» понимают сумму этиловых эфиров жирных кислот C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> и C<sub>12</sub> – этилкаприлат, этилкапринат и этиллаурат, обладаю-

щих сходными, но сильно отличающимися по интенсивности ароматами. Считают, что этилкапринат является основным компонентом энантового эфира, а этилкаприлат обладает наиболее интенсивным ароматом.

Анализ данных таблиц 1-3 позволил установить диапазоны массовых концентраций энантовых эфиров: этилкапринат – для DL от 42.7 до 59,28 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 42.4-55.30 мг/дм<sup>3</sup>, для DS 40.95-56.20 мг/дм<sup>3</sup>; этилкаприлат – для DL от 14.57 мг/дм<sup>3</sup> до 20.29 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 15.57-19.71 мг/дм<sup>3</sup>, для DS 15.53-19.67 мг/дм<sup>3</sup>; этиллаурат – DL от 34.16 до 47.03 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 42.40-55.30 мг/дм<sup>3</sup>, для DS 38.98-71.97 мг/дм<sup>3</sup>. Минимальные массовые концентрации энантовых эфиров (этилкапринат 14.49 мг/дм<sup>3</sup>, этилкаприлат 5.54 мг/дм<sup>3</sup>, этиллаурат 10.08 мг/дм<sup>3</sup>), зарегистрированы для образца контроля D. Для модельных растворов DL, DM и DS наибольшие концентрации зафиксированы на 14 сутки, затем наблюдали тенденцию к снижению, на 28 сутки обнаруживали минимальные концентрации.

Колебания массовых концентраций эфиров в процессе выдержки зернового дистиллята в контакте с древесиной дуба, по-видимому, объясняется тем, что наряду с реакцией этерификации протекает и обратная реакция гидролиза. Известно, что сложные эфиры способны гидролизоваться как в щелочной, так и в кислой среде, при этом, реакция кислотного гидролиза является обратимой, поскольку образующиеся в ходе реакции кислота и спирт снова могут взаимодействовать между собой, образуя сложный эфир. В случае щелочного гидролиза, карбоновые кислоты могут превращаться в их соли, тем самым устраняя возможность протекания обратной реакции.

Высшие спирты синтезируются дрожжами-сахаромикетами, при этом, процесс синтеза обусловлен штаммом дрожжей, режимными параметрами процесса сбраживания и характеристиками зернового



сырья. Следует отметить, что при переработке остро дефектного сырья в больших количествах образуются изоамиловый, изобутиловый и пропиловый спирты, являющиеся компонентами сивушного масла [23-26]. Известно, что спирты, входящие в состав сивушного масла токсичны, имеют острый запах и жгучий вкус. Изоамиловый спирт раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и провоцирует удушье и кашель, изобутиловый спирт вызывает раздражение слизистой глаз и кожных покровов, может иметь канцерогенное действие.

В производстве зерновых дистиллятов, в соответствии с нормативной документацией, высшие спирты определяют суммарно, с применением химических методов анализа. Разработанная нами методика позволяет дифференцированное определение 2-пропанола, 2-бутанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола, 1-пентанола, 2-фенилэтанола. В образце контроля D (выдержанном дистилляте), среди высших спиртов, в наибольших концентрациях обнаружены изоамилол 333.6 мг/дм<sup>3</sup>, изобутанол 322.73 мг/дм<sup>3</sup>, 1-пропанол 229.97 мг/дм<sup>3</sup>. В процессе дополнительной выдержки массовые концентрации высших спиртов варьировали в широких пределах: на 7-14 сутки по сравнению с контролем во всех образцах наблюдалось увеличение, на 21-28 снижение.

Одной из желательных примесей, положительно влияющих на букет зерновых дистиллятов, является 2-фенилэтанол, обладающий ароматом розы с цветочно-медовыми оттенками. Установлено, что массовая концентрация фенилэтанола в модельных растворах по сравнению с контрольным вариантом D 14.11 мг/дм<sup>3</sup> варьировала в зависимости от продолжительности выдержки и термической обработки дубовой щепы. Максимальные концентрации для DL и DS обнаружены на 7 сутки 25.87 мг/дм<sup>3</sup> и 25.26 мг/дм<sup>3</sup> соответственно, для DM на 21 сутки – 25.15 мг/дм<sup>3</sup>.

На следующем этапе исследований, с применением разработанных нами методик, исследован ионный состав модельных растворов. Границы относительной погрешности методик измерений при доверительной вероятности  $P=0.95$  не более 5%. Содержание растворенных веществ и отдельных микроэлементов может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на органолептические характеристики напитков, в том числе и на стабильность при хранении.

Согласно данным научных источников, в водках и водках особых, хлориды в умеренных концентрациях создают мягкие тона послевкусия, нитраты придают неприятный горьковато-вяжущий привкус, сульфаты могут создавать устойчивую горечь во вкусе, фосфаты в зависимости от концентрации формируют либо кислый, либо неприятный мыльный привкус. Следует отметить, что влияние ионного состава на органолептические характеристики и стойкость при хранении выдержанных зерновых дистиллятов недостаточно изучено.

Показано, что выдержка зернового дистиллята в контакте с древесиной дуба различной степени термической обработки оказывает влияние на ионный состав (табл. 4-6, рис.2).

В целях изучения технологических процессов выдержки зерновых дистиллятов в контакте с древесиной дуба, выявления причин и химической сущности процессов осадкообразования и помутнений, несомненный интерес представляют кислоты, являющиеся промежуточными продуктами цикла Кребса, идентифицированные в зерновых дистиллятах в виде анионов органических кислот: оксалатов, формиатов, фумаратов, тартратов, малатов, цитратов, сукцинатов, гликолятов, ацетатов, лактатов.

Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод, что среди анионов преобладают ацетаты, при этом максимальные концентрации в диапазоне

Таблица 4. Анионный состав образца D и модельного раствора DL  
 Table 4. Anionic composition of sample D and model solution DL

Аналит, мг/дм <sup>3</sup>	D	Продолжительность контакта с древесиной дуба			
		7 сутки	14 сутки	21 сутки	28 сутки
хлориды	2.94±0.15	2.74±0.14	3.23±0.16	3.04±0.15	3.93±0.20
нитраты	0.22±0.01	0.23±0.01	0.25±0.01	0.23±0.01	0.23±0.01
сульфаты	2.50±0.13	2.24±0.11	2.37±0.12	2.19±0.11	2.28±0.11
оксалаты	0.80±0.04	0.39±0.02	0.25±0.01	0.23±0.01	0.18±0.009
формиаты	2.92±0.15	2.75±0.14	2.96±0.15	2.79±0.14	2.87±0.14
тарtratoы	2.54±0.13	2.40±0.12	2.42±0.12	2.74±0.14	2.38±0.12
малаты	0.36±0.02	0.40±0.02	0.43±0.02	0.50±0.03	0.41±0.02
цитраты	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	0.46±0.02	0.21±0.01
сукцинаты	0.65±0.03	0.69±0.03	0.72±0.04	0.63±0.03	0.70±0.03
гликоляты	0.47±0.02	0.40±0.02	0.47±0.02	0.49±0.02	0.45±0.02
ацетаты	101.0±5.1	99.0±1.95	102.3±5.11	94.1±4.70	98.5±4.92
лактаты	не обнаружено	не обнаружено	1.47±0.07	0.39±0.02	2.22±0.11
фосфаты	0.65±0.03	0.68±0.03	не обнаружено	0.51±0.02	0.33±0.02
бензоаты	не обнаружено	0.54±0.02	не обнаружено	0.62±0.03	0.65±0.03
сумма	115.01	112.42	116.85	108.92	115.34

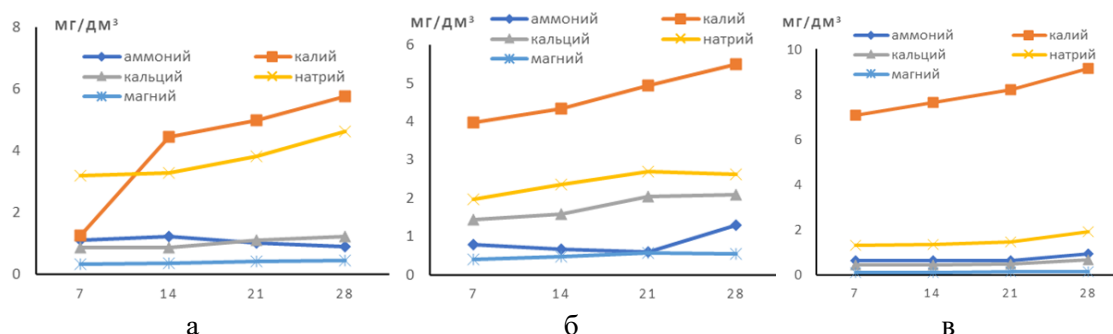


Рис. 2. Динамика катионного состава модельных растворов: а) DL, б) DM, в) DS  
 Fig. 2. Dynamics of the cationic composition of model solutions: a) DL, b) DM, c) DS

120.1-127.1 мг/дм<sup>3</sup> обнаружены в модельном растворе DS, что подтверждает влияние степени термической обработки дубовой щепы, использованной при приготовлении модельного раствора. В значительно меньших концентрациях в модельных растворах обнаружены тартраты, формиаты, сульфаты, хлориды.

В модельном растворе DS обращает внимание повышенное содержание гликолятов. Присутствие гликолятов массовой концентрацией 0.47 мг/дм<sup>3</sup> в образце контроля D можно объяснить метаболизмом спиртовых дрожжей. Важно отметить, что гликолевая кислота не является

характерной для древесины дуба, она характерная для хвойных пород [16]. Вполне вероятно, что показатель «массовая концентрация гликолятов» может служить одним из маркеров качества промышленной дубовой щепы, применяемый для выдержки дистиллятов, в целях выявления подмешивания к дубовой щепе щепы древесины хвойных пород. Выдвинутая гипотеза носит предположительный характер и требует проведения дополнительных исследований.

Важной проблемой производства спиртных напитков являются помутнения и осадки. Стабильная прозрачность

Таблица 5. Анионный состав модельного раствора DM

Tab. 5. Anionic composition of the DM model solution

Аналит, мг/дм <sup>3</sup>	Продолжительность контакта с древесиной дуба			
	7 сутки	14 сутки	21 сутки	28 сутки
хлориды	3.17±0.16	3.05±0.15	2.93±0.15	3.87±0.19
нитраты	0.24±0.01	0.22±0.01	0.21±0.01	0.22±0.01
сульфаты	2.30±0.11	2.19±0.11	2.10±0.10	2.26±0.11
оксалаты	0.34±0.02	0,27±0,01	0,15±0,007	0,11±0.005
формиаты	3.08±0.15	3.22±0.16	3.01±0.15	3.11±0.15
тарtratoы	2.41±0.12	2.45±0.12	2.64±0.13	2.34±0.12
малаты	0.60±0.03	0.60±0.03	0.76±0.04	0.67±0.03
цитраты	1.24±0.06	1.08±0.05	1.86±0.09	1.54±0.08
сукцинаты	0.75±0.04	0.72±0.04	0.53±0.03	0.60±0.03
гликоляты	0.40±0.02	0.52±0.03	0.49±0.02	0.55±0.03
ацетаты	101.2±5.06	101.9±5.10	92.3±4.60	98.2±4.91
лактаты	не обнаружено	1.41±0.07	0.39±0.02	2.20±0.11
фосфаты	0.78±0.04	не обнаружено	0.77±0.04	0.66±0.03
бензоаты	0.86±0.04	не обнаружено	0.53±0.03	0.81±0.04
сумма	117.41	117.59	108.7	117.13

характеризует не только внешний вид продукта, но и отсутствие различных включений и потенциальных помутнений. Катионный состав зерновых дистиллятов представляет несомненный интерес, так как повышенные содержания кальция и магния могут являться причиной осадкообразования. Известно, что катионы кальция и магния могут образовывать соли с фосфатами и сульфатами. Экспериментально установлено, что массовые концентрации катионов колеблются в достаточно широких диапазонах (рис. 2).

Показано, что суммарное содержание идентифицированных катионов варьировало в диапазоне от 6.80 до 12.99 мг/дм<sup>3</sup>. Анализ суммарных содержаний позволил выявить некоторые зависимости. Наименьшие суммарные массовые концентрации катионов для всех исследованных модельных растворах обнаружены на 7 сутки контакта с древесиной дуба, максимальные на 28 сутки, что может быть объяснено экстракцией катионов, содержащихся в древесине. На 7 сутки суммарная концентрация катионов в модельных растворах DL, DM и DS состав-

ляла 6.80, 8.57 и 9.70 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. На основании вышеизложенного, вполне логичен вывод о корреляции степени термической обработки и содержания катионов, однако, на 21 сутки суммарные концентрации практически сравнялись и составили 11.41, 10.85 и 11.05 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. На 28 сутки, тенденция к нарастанию концентраций во всех модельных растворах сохранилась и составила для DL 12.99 мг/дм<sup>3</sup>, для DM 12.08 мг/дм<sup>3</sup> и DS 12.93 мг/дм<sup>3</sup>.

Наименьшие доли к общей сумме идентифицированных катионов приходятся на кальций и магний (рис. 3). Установлено, что по сравнению с образцом контроля D (63%), модельных растворах DL и DM доля калия уменьшилась и колебалась в диапазоне для DL 18-44 %, для DM 46-45%. В модельном растворе DS доля калия увеличилась и варьировала в диапазоне 71-75%. Соотношение аммония, калия, кальция, натрия и магния к общей сумме идентифицированных катионов представлено на рисунке 3.

В наибольших концентрациях обнаружены калий и натрий в диапазонах 1.26-

Таблица 6. Анионный состав модельного раствора DS  
 Tab. 6. Anionic composition of the DS model solution

Аналит, мг/дм <sup>3</sup>	Продолжительность контакта с древесиной дуба			
	7 сутки	14 сутки	21 сутки	28 сутки
хлориды	3.23±0.16	3.26±0.16	3.07±0.15	4.38±0.22
нитраты	0.23±0.01	0.23±0.01	0.21±0.01	0.26±0.01
сульфаты	2.38±0.12	2.51±0.12	2.24±0.11	2.44±0.12
оксалаты	0.72±0.04	0.59±0.03	0.42±0.02	0.40±0.02
формиаты	3.57±0.18	3.94±0.20	3.61±0.18	3.81±0.19
тарtratoы	2.41±0.12	2.47±0.12	2.60±0.13	2.50±0.12
малаты	0.41±0.02	0.39±0.02	0.46±0.02	0.36±0.02
цитраты	не обнаружено	0.33±0.02	0.95±0.05	0.43±0.02
сукцинаты	1.91±0.09	2.14±0.11	1.77±0.09	1.96±0.10
гликоляты	3.10±0.15	3.30±0.16	3.09±0.15	3.11±0.15
ацетаты	126.4±6.32	127.1±6.35	120.12±6.0	124.3±6.21
лактаты	не обнаружено	0.67±0.03	не обнаружено	1.02±0.05
фосфаты	1.33±0.07	1.40±0.07	1.48±0.07	1.40±0.07
бензоаты	2.89±0.14	3.40±0.17	2.79±0.14	3.68±0.18
сумма	148.62	151.77	142.85	150.08

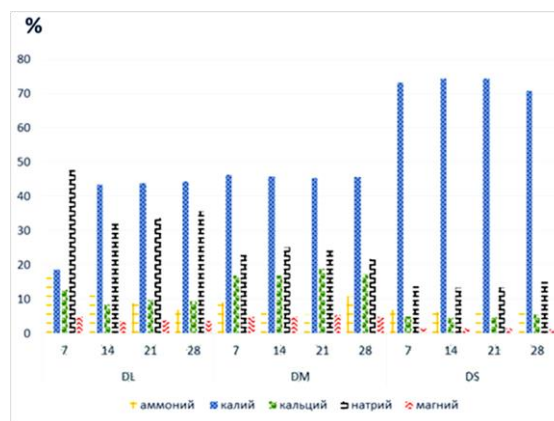


Рис. 3. Доля калий и натрия (%) к общей сумме идентифицированных катионов  
 Fig. 3. The proportion of potassium and sodium (%) to the total amount of identified cations

9.16 мг/дм<sup>3</sup> и 1.14-4.64 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Между процентными содержаниями калия и натрия обнаружена некоторая корреляция: в модельных растворах, в которых обнаружены максимальные доли калия, зафиксированы минимальные доли натрия (рис.3). Известно, что калий и натрий являются щелочными металлами, схожи по химическим свойствам и относятся к числу самых распространенных элементов. Вполне вероятно, что найденная корреляция объясняется участием в различных химических реакциях.

Следует отметить, что в модельном растворе DL зафиксированы наибольшие

доли натрия на протяжении всего периода наблюдений. Более того, на 7 сутки в модельном растворе DL обнаружена минимальная доля калия 19% и максимальная доля натрия 48%, при этом, на 14 сутки доля калия увеличилась и составила 44%, для натрия уменьшилась и составила 32%.

В производстве дубовых бочек и дубовой щепы, предназначенных для выдержки дистиллятов, используют технологические приемы, позволяющие обеспечить лучшее экстрагирование специфических компонентов древесины. Известны следующие виды обработки: термическая (древесину выдерживают при



0 – не воспринимается, 1 – слабо воспринимается, 2 – довольно слабо воспринимается, 3 – средне воспринимается, 4 – довольно сильно воспринимается, 5 – сильно воспринимается

Рис. 4. Лепестковая диаграмма, демонстрирующая характеристики аромата модельных растворов

Fig. 4. Petal diagram showing the aroma characteristics of model solutions

высоких температурах), кислотно-щелочная (обработку проводят 1% раствором кальцинированной соды, после выдерживают в 2% растворе серной кислоты, затем промывают водой), замачивание в водно-спиртовом растворе, комбинированная обработка [6]. Вполне вероятно, что повышенное содержание калия обусловлено использованием производителем щепы технологических приемов улучшения свойств древесины.

Изучение ароматообразующих композиций зерновых дистиллятов представляет значительные трудности, поскольку они могут содержать до нескольких десятков химических соединений. Сенсорная (органолептическая) оценка потребительских свойств пищевых продуктов, в том числе и алкогольных напитков, проводимая с помощью органов чувств человека известна как наиболее древний и широко распространенный способ определения качества. Построение органолептического профиля может осуществляться по кластерам, среди которых значимое место занимают дескрипторы аромата и вкуса.

Сравнительная оценка сенсорных характеристик образца контроля D и модельных растворов DL, DM и DS на 28 сутки показала, что использование дополнительной выдержки в контакте с древесиной дуба заметно повышало органолептические характеристики зерновых

дистиллятов. Лучшую характеристику получил модельный раствор DS, выдержанный на дубовой щепе сильной степени термической обработки (рис. 4).

Модельный раствор DS отличался более сложным ароматом с ярко выраженными оттенками, включающими ноты изюма, чернослива, шоколада, мускатного ореха, корицы, древесины, переплетающимися с нотами мешковины, выделанной кожи и старых книг, подчеркивающими яркую индивидуальность. Вкус полный, гармоничный, бархатистый с оттенками сухофруктов, шоколада и длительным приятным послевкусием, посторонние привкусы отсутствовали.

Таким образом, в результате обогащения зернового дистиллята компонентами древесины дуба и химическим превращением, протекающими в процессе созревания напитка, улучшены его потребительские характеристики. Необходимо отметить, что перспективным направлением развития в области формирования органолептических профилей напитков, являются исследования с использованием интеллектуального датчика – «электронного носа» для идентификации запахов.

### Заключение

С применением методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектромет-



рии и капиллярного электрофореза исследован состав зерновых дистиллятов в процессе выдержки в контакте с древесиной дуба слабой, средней и сильной степени термической обработки. Получены новые экспериментальные данные относительно содержания 48 целевых аналитов в модельных растворах, приготовленных с использованием дубовой щепы различной степени термической обработки. Показано, что выдержка в контакте с древесиной дуба различной степени термической обработки оказывает влияние на состав летучих органических примесей и ионный состав зерновых дистиллятов.

Проведенное исследование может служить основой для углубленного изучения химического состава зерновых дистиллятов, что позволят изучить процессы, происходящие в ходе выдержки зерновых дистиллятов, объяснить химические реакции. Работы в данном векторе позволят внести вклад в развитие фундаментальных основ аналитической химии и разра-

ботать новые, управляемые технологические процессы производства виски, обеспечивающие получение напитка с заданным химическим составом. Развитие данного направления исследований будет способствовать реализации государственной политики импортозамещения в области спиртных напитков, приготовленных на основе зерновых дистиллятов.

Все вышесказанное в полной мере согласуется с целями и задачами, указанными в государственных программах РФ: «Стратегия развития пищевой и перерабатывающей промышленности в РФ на период до 2030 г.», Доктрина продовольственной безопасности Российской Федерации на период до 2030 г.» и др.

### 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. Rimareva L.V., Overchenko M.B., Serba E.M. Conversion of wheat and corn grain polymers under the influence of phytolytic and proteolytic enzymes. *Agricultural biology*. 2021; 56(2): 374-383. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2021.2.374rus>
2. Gvelesiani R.K., Pisarnitsky A.F., Zhuchkov E.A., Barannikova E.L., Rubenia T.Yu. On the issue of whiskey production in Russia. *Production of alcohol and alcoholic beverages*. 2005; 4:18.
3. Nikitina S.Yu., Shakhov S.V., Gordienko A.S. Experience in introducing a new technology for the joint production of rectified ethyl alcohol and alcohol distillate from fermented grain raw materials. *Food industry*. 2020; 4: 10-15. <https://doi.org/10.24411/2072-9650-2020-10037>
4. Skurikhin I.M. On the chemical processes that occur during aging of cognac spirits in oak barrels. *Winemaking and viticulture of the USSR*. 1960; 1: 8-15.
5. Krikunova L.N., Dubinina E.V. On the issue of assessing the quality of distillates from starch-containing raw materials. *Polzunovsky Bulletin*. 2018; 4:45-49. <https://doi.org/>

10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.009

6. Novikova I.V., Agafonov G.V., Yakovlev A.N., Chusova A.E. Technological design of the production of alcoholic beverages. *Publishing house Lan. Saint Petersburg*. 2015. 384 p.

7. Eliseev M.N., Belkin Yu.D., Lakutina O.V., Kosareva O.A. Light rum - quality and consumer properties. *Beer and drinks*. 2021; 1: 21-25. <https://doi.org/10.24412/2072-9650-2021-1-0005>

8. Rudakov O.B., Nikitina S.Yu. Trends in analytical quality control of drinking ethanol. *Analytics and control*. 2017; 21(3): 180-196. <https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.010>

9. Lichev V.I. Development of technology for obtaining extract from oak wood. M., TSNIITEI Food Industry. 1977. 40 p.

10. Oganesyants L.A., Peschanskaya V.A., Krikunova L.N., Dubinina E.V., Alieva G.A. The influence of distillation speed on the process of obtaining grain distillate. *Beer and drinks*. 2016; 4: 28-30.

11. Peschanskaya V.A., Krikunova L.N., Dubinina E.V. The influence of the duration of



heating of fermented wort on the yield and quality characteristics of grain distillates. *Beer and drinks*. 2016; 3: 36-39.

12. Dzhanpoladyan L.M. Collection of works of the Armenian Research Institute of Viticulture, Winemaking and Fruit Growing. Yerevan. 1957: 5-19.

13. Krikunova L.N., Dubinina E.V., Sviridov D.A., Tomgorov S.M. Methodology for optimizing distillation modes based on criteria for assessing product quality. *Equipment and technology of food production*. 2023; 53(2): 326-334. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2437>

14. Eliseev M.N., Neverov F.A., Gribkova I.N. Study of the quality of Irish whiskey sold on the Russian market. *Beer and drinks*. 2021; 3: 20-25. <https://doi.org/10.52653/PIN.2021.3.3.004>

15. Borodulin D.M., Sergeeva I.Yu., Permyakova L.V., Golovacheva Ya.S. Study of the influence of mechanically activated water on the composition of young whiskey distillates. News from universities. *Food technology*. 2023; 9: 76-82 <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2023.4.13>

16. Okolo C.A., Kilcawley K.N., O'Connor C. Recent advances in whiskey analysis for authentication, discrimination, and quality control. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2023; 22(6): 4957-4992. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13249>

17. Guerrero-Chanivet M, Valcárcel-Muñoz MJ, García-Moreno MV, Guillén-Sánchez DA. Characterization of the Aromatic and Phenolic Profile of Five Different Wood Chips Used for Ageing Spirits and Wines. *Foods*. 2020; 9(11): 1613. <https://doi.org/doi:10.3390/foods9111613>

18. Tarko T, Krankowski F, Duda-Chodak A. The Impact of Compounds Extracted from Wood on the Quality of Alcoholic Beverages. *Molecules*. 2023; 28(2): 620.

<https://doi.org/10.3390/molecules28020620>

19. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Skvortsova L.I. Methods of gas chromatography, capillary electrophoresis, gas chromatography-mass spectrometry and information technologies in the analytical control of alcoholic beverages. *Food industry*. 2021; 9: 63-64. <https://doi.org/10.52653/PPI.2021.9.9.028>

20. Shelekhova N.V. Express method for the determination of volatile organic impurities in distilled alcoholic beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(1): 58-68. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9021> (In Russ.)

21. Shelekhova N.V. Determination of volatile organic impurities in whiskey by gas chromatography-mass spectrometry. *Equipment and technology of food production*. 2022; 52(4): 787-796. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2406>

22. Shelekhova N.V. Express method for determining anions in alcoholic beverages based on the EC-CD combination. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(2): 199-215. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11144>

23. Gryaznov V.P. Practical guide to alcohol rectification. *Food industry*. 1968, 191p.

24. Tsygankov P.S., Tsygankov S.P. Guide to alcohol rectification. *Pishchepromizdat*. 2001; 400.

25. Stabnikov V.N. Distillation and rectification of ethyl alcohol. *Food industry*. 1969; 456.

26. Klimovsky D.N. Malting. *Pishchepromizdat*. 1942; 24.

27. Malchenko A.L., Krishtul F.B., Skirstymonsky A.I. Phosphorus nutrition of yeast during the fermentation of molasses into alcohol. *Pishchepromizdat*. 1954; 36.

### Информация об авторах / Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 20.03.2024; одобрена после рецензирования 04.06.2024; принята к публикации 05.06.2024.

The article was submitted 20.03.2024; approved after reviewing 04.06.2024; accepted for publication 05.06.2024.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 631.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12412

### **Депонирующие функции органического вещества к тяжелым металлам под лесной и степной растительностью Каменной степи**

**Надежда Сергеевна Горбунова<sup>✉</sup>, Аркадий Игоревич Громовик,  
Татьяна Анатольевна Девятова**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, vilian@list.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** При современном подходе в вопросах очищения окружающей природной среды от продуктов техногенеза, требуется разработка новых методов и эффективных сорбентов с точки зрения их повышенной сорбционной способности. Помимо данных качеств, материалы должны обладать селективностью к сорбируемым элементам и веществам, а также экологичностью. Гуминовые вещества отвечают всем из перечисленных требований, кроме того, следует отметить их довольно низкую себестоимость. В состав гуминовых веществ входят как гуминовые кислоты, так и фульвокислоты. Но, прежде всего, именно карбоксильные и фенольные группы гуминовых кислот участвуют в образовании металл-органических комплексов. В материалах приводятся результаты модельных опытов по сорбционной способности гумуса к таким важным загрязнителям окружающей среды как свинец и кадмий. При этом сравнивалось органическое вещество различных экосистем Каменной степи (Таловский район Воронежской области), образованное под лесными насаждениями и степной растительностью. Для реализации поставленной цели – проанализировать влияние лесной и степной экосистем на степень подвижности тяжелых металлов, исследования проводилось с применением современных методов, полученные данные статистически обработаны. Более благоприятные почвенно-климатические условия, созданные в лесополосе, приводят к достоверному накоплению органического вещества и его внутрипочвенному перераспределению. Накопление тяжёлых металлов в гумусоаккумулятивном горизонте залежи и лесополосы объясняется образованием органоминеральных комплексных соединений. Причем большее количество металлорганических соединений образуется под лесополосой благодаря наличию аэробных условий и достаточного увлажнения. В фракционно-групповом составе гумуса отмечается преобладание фракции гуминовых кислот над фракцией фульвокислот. Под лесными насаждениями гуматно-фульватное соотношение сужается, увеличивается доля подвижной фракции. Увеличение в составе гумуса подвижных и «агрессивных» фракций фульвокислот в черноземах лесополосы способствует мобилизации исследуемых тяжёлых металлов, что приводит к увеличению их миграции по профилю почв до карбонатного геохимического барьера, на котором они осаждаются. Согласно полученным данным, высокие протекторные функции органического вещества отмечаются в обеих экосистемах, с небольшим преобладанием под лесной растительностью.

**Ключевые слова:** Каменная степь, гуминовые кислоты, депонирующее свойство органического вещества, тяжелые металлы, валовое содержание, обменные соединения, свинец, кадмий.

**Для цитирования:** Горбунова Н.С., Громовик А.И., Девятова Т.А. Депонирующие функции органического вещества к тяжелым металлам под лесной и степной растительностью Каменной степи // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 572-580. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12412>

Original article

### **Depositing functions of organic matter to heavy metals beneath the forest and steppe vegetation of the Kamennaya Steppe**

**Nadezhda S. Gorbunova<sup>✉</sup>, Arkady I. Gromovik, Tatyana A. Devyatova**

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, vilian@list.ru<sup>✉</sup>



**Abstract.** When using a modern approach to the issues of purification of the environment from technogenic products, it is necessary to develop new methods and effective sorbents in order to increase their sorption capacity. In addition to these qualities, the materials must be selective to the sorbed elements and substances and also environmentally friendly. Humic substances meet all of the listed requirements, and their cost is also quite low. Humic substances include both humic acids and fulvic acids. But, most importantly, carboxyl and phenolic groups of humic acids are those that participate in the formation of metal-organic complexes. The paper presents the results of model experiments on the sorption capacity of humus to absorb such serious environmental pollutants as lead and cadmium. We compared the organic matter of various ecosystems of the Kamennaya Steppe (Talovsky district of the Voronezh region) formed beneath forest and steppe vegetation. To achieve our goal, that is to analyse the influence of forest and steppe ecosystems on the degree of mobility of heavy metals, the research was conducted using modern methods, and the obtained data were statistically processed. More favourable soil and climatic conditions created in the forest belt result in the reliable accumulation of organic matter and its subsurface redistribution. Accumulation of heavy metals in the humus accumulative horizon of the deposit and forest belt can be explained by the formation of organomineral complex compounds. A greater number of organometallic compounds were formed beneath the forest belt due to the presence of aerobic conditions and sufficient moisture. In the fractional group composition of humus we noted the prevalence of the humic acid fraction over the fulvic acid fraction. Beneath forest vegetation, the humic-fulvic ratio narrowed, and the share of the mobile fraction grew. An increase in the composition of humus of mobile and “aggressive” fractions of fulvic acids in black soils of the forest belt contributed to the mobilisation of the studied heavy metals, which led to an increase in their migration along the soil profile to the carbonate geochemical barrier, where they were deposited. According to the data obtained, high protective functions of the organic matter were observed in both ecosystems, with a slight predominance beneath forest vegetation.

**Keywords:** Kamennaya Steppe, humic acids, depositing property of organic matter, heavy metals, gross content, exchange compounds, lead, cadmium.

**For citation:** Gorbunova N.S., Gromovik A.I., Devyatova T.A. Depositing functions of organic matter to heavy metals beneath the forest and steppe vegetation of the Kamennaya Steppe. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(4): 572-580. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12412>

## Введение

Общеизвестным является положение о том, что в фракционном составе гумуса черноземных почв ведущее положение занимают гуминовые кислоты (ГК), способные образовывать органо-минеральные комплексные соединения с тяжелыми металлами (ТМ) [1]. ГК препятствуют дальнейшей миграции ТМ в сопредельные среды, организмы растений и животных. Данным свойством, органическое вещество, подтверждает свои депонирующие или протекторные функции. Следует подчеркнуть, что наряду с ГК макролигандными свойствами обладают и фульвокислоты (ФК), но поскольку в почвах черноземного ряда доминируют ГК, то далее по тексту мы будем придерживаться этого понятия.

Для более глубокого понимания процессов сорбции и аккумуляции ТМ органическим веществом, необходимо иметь представление о структурной формуле ГК, которая способна объяснить ее многие химические свойства. В настоящее

время существует множество структурных схем строения ГК [2, 3], но для объяснения процессов депонирования удобнее использовать схему, предложенную Д.С. Орловым, а также В.Ф. Селеменевым с соавторами (рис. 1). Исходя из предложенной схемы, видно, что сложная структура ГК включает углеродные цепи, поликонденсированные ароматические кольца, остатки аминов, сахаров, гетероатомы, а также большое количество различных функциональных групп, характеризующихся высоким сродством к ТМ. Данное свойство снижает подвижность и доступность ТМ [4, 5].

Следует подчеркнуть, что в настоящее время, в условиях повышенной техногенной нагрузки, огромное внимание уделяется состоянию органического вещества при постоянном загрязняющем воздействии на него ТМ [6]. По мнению Л. Яковцева, загрязнение почв ТМ не только затрудняет созревание молекул гуминовых кислот (ГК), но и трансформирует их структуру [7].

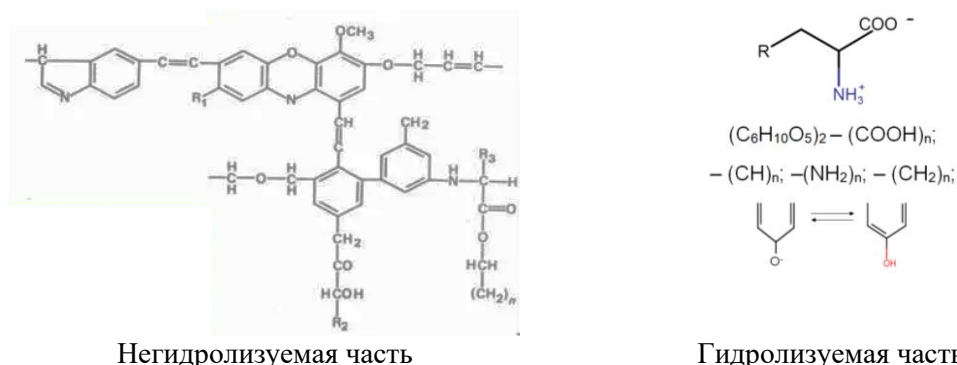


Рис. 1. Схема строения структурной ячейки гуминовых кислот негидролизуемая часть по Д.С. Орлову [2], гидролизуемая часть по В.Ф. Селеменеву [3].  
 Fig. 1. Scheme of the structure of the structural cell of humic acids, the non-hydrolyzable part according to D.S. Orlov [2], hydrolyzable part according to V.F. Selemenev [3].

Несмотря на прочную сорбционную способность молекул ГК, органическое вещество со временем минерализуется микроорганизмами [8], состав которых отличается в зависимости от растительных сообществ. Кроме того, на процессы мобилизации могут влиять корневые выделения растений.

Цель работы сравнение влияния лесной и степной растительности на степень мобилизации и иммобилизации ТМ органическим веществом черноземов.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования изучались черноземы Таловского района Воронежской области (Каменная степь). Сравнивали два участка: залежь косимую и расположенную в непосредственной близости от нее лесополосу №40 (рис. 2). Несмотря на выровненность рельефа и одинаковые почвообразующие породы – покровные карбонатные глины, подстилаемые коричнево-бурыми глинами [9], растительность повлияла на трансформацию почвенного покрова.

Так под степной растительностью косимой залежи сформировались черноземы обыкновенные среднегумусные среднетяжелосуглинистые. Длительное произрастание лесополосы привело к трансформации черноземов обыкновенных в черноземы типичные средне-

гумусные среднетяжелосуглинистые. Лесная растительность задерживает не только снежный покров, но и на длительное время сохраняет влажность после осадков. Со временем создается уникальный микроклимат, который способствует более глубокому промачиванию почвенного профиля. В результате отмечается более интенсивное развитие гумусовой толщи за счет перераспределения органического вещества и выщелачивание карбонатов в нижнюю часть гумусового горизонта.

Почвенные образцы отбирались по слою, каждые 20 см. В отобранных образцах определяли валовое содержание гумуса по И.В. Тюрину, фракционно-групповой состав по И.В. Тюрину в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой [10]. Помимо органического вещества, на миграцию ТМ огромное влияние оказывает реакция среды. Поэтому потенциометрическим методом была определена рН водной суспензии, с применением микропроцессорного иономера И-160МИ (Aquila, Moscow, Russia). Подготовительные работы по определению масс почвенных образцов и реактивов проводили на электронных аналитических весах HR-100ARG. Химические реактивы и лабораторная посуда поставляется фирмой Vekton (St. Petersburg, Russia).



Рис. 2. Схема расположения объектов исследования: 1 – лесополоса №40 (N 51.032286°, E 40.726286°); 2 – залежь косимая (N 51.032253°, E 40.728653°).  
Fig. 2. Layout of research objects: 1 – forest belt №40 (N 51.032286°, E 40.726286°); 2 – mowing fallow (N 51.032253°, E 40.728653°).

Для обоснования и доказательства депонирующих свойств органического вещества к ТМ исследовалось валовое содержание и обменные соединения ТМ – Pb, Cd. Из большого перечня ТМ, данные элементы были выбраны согласно своей высокой токсичности и довольно широкому распространению в техногенезе. Исследование отношения – валовое содержание/обменные соединения ТМ позволяет анализировать и прогнозировать дальнейшее поведение ТМ в естественных и техногенных ландшафтах, показать пути их миграции [11-14]. Валовое содержание элементов определяли в прокаленной почве. Каление проводили при температуре 505°C в течение 3 часов в муфельной печи SNOL (Umega, Lithuania). После прокаливания, навески обрабатывались азотной кислотой (HNO<sub>3</sub>) 1:1 и концентрированной (30%) перекисью водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). С указанными реагентами почва подвергалась кипячению, отстаиванию и фильтрации через плотный фильтр (синяя лента). Для определения обменных соединений ТМ использовалась вытяжка ацетатно-аммонийного буфера (ААБ) с рН 4.8 единиц при соотношении почва : раствор 1:10 [13]. ТМ определялись в полученных вытяжках с помощью метода инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 (ТА-Lab, Томск, Россия).

Статистическая обработка, получение уравнений и линий регрессии, модельные

построения интенсивности сорбции ТМ органическим веществом проводилась с использованием пакета программ STATISTICA 10 и Microsoft Excel. Географические координаты мест заложения почвенных разрезов определяли с помощью GPS навигаторов фирмы Garmin.

### Обсуждение результатов

Ежегодное накопление влаги в почвенном покрове под лесополосой приводит к более глубокому промачиванию почвенного профиля, что влияет на основные почвенные свойства, такие как содержание гумуса и значение рН. Увеличение влажности приводит к более глубокому выщелачиванию карбонатного горизонта. В результате линия вскипания в черноземах типичных лесополосы отмечается на уровне 59±2 см, в то время как в черноземах обыкновенных залежного участка карбонаты обнаружены на глубине 46±1 см. Следует отметить эволюционные особенности в карбонатных новообразованиях, так в черноземах обыкновенных довольно ярко представлена белоглазка, в типичных – обилие псевдомицелия в нижней части почвенного профиля.

Реакция среды в верхней части исследуемых почв близкая к нейтральной и не превышает значения 7.1±0.72. На глубине появления карбонатов рН водной вытяжки возрастает до 7.5±0.11, на

Таблица 1. Фракционно-групповой состав гумуса (% от  $C_{\text{общ.}}$ ) черноземов обыкновенных Каменной степи под различными угодьями  
Table 1. The fractional group composition of humus (% of  $C_{\text{total}}$ ) of ordinary chernozems of the Stone steppe under various lands

Глубина, см	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					$\frac{C_{\text{ГК}}}{C_{\text{ФК}}}$	Н.О
	ГК1	ГК2	ГК3	Сумма	ФК1а	ФК1	ФК2	ФК3	Сумма		
Черноземы под лесополосой, n = 10   Chernozems under the forest belt											
0-20	6.2	22.5	10.9	39.6	3.4	6.0	7.8	4.4	21.6	1.8	38.8
20-40	5.6	24.0	11.8	41.4	3.9	5.1	6.4	5.3	20.7	2.0	37.9
Черноземы под залежью, n = 10   Chernozems under fallow											
0-20	4.1	25.5	12.0	41.6	1.3	3.3	8.3	4.2	17.1	2.4	41.3
20-40	3.8	27.1	14.6	45.5	1.8	4.0	8.0	4.0	17.8	2.6	36.7
НСР <sub>05</sub>											
0-20	1.3	1.9	1.3	1.6	1.5	0.9	*	*	1.0	-	1.3
20-40	1.0	1.4	1.2	1.5	1.4	0.9	0.8	1.1	0.9	-	1.4

Примечание: \* –  $F_{\text{факт.}} < F_{05}$ ; Н.О – нерастворимый остаток

уровне залегания почвообразующих пород –  $8.5 \pm 0.31$ . Полученные данные по валовому содержанию органического вещества характеризуют исследуемые черноземы как среднегумусные. При этом в черноземах обыкновенных в верхнем 0-20 см слое его содержание составляет  $7.5 \pm 0.15\%$ . Черноземы типичные под лесополосой характеризуются достоверно большим содержанием гумуса, величина которого достигает  $8.6 \pm 0.11\%$ . При этом следует отметить, что лесная растительность не только способствует накоплению органического вещества, но и его более глубокому проникновению. Так мощность гумусового горизонта А+АВ под залежным участком составляет  $60 \pm 1$  см, под лесополосой достигает  $67 \pm 2$  см. Явление объясняется тем, что в условиях длительного произрастания лесополосы, отмечается регулярное поступление растительного опада на поверхность, отмерших корневых остатков в почвенную толщу и их довольно быстрое превращение в органическое вещество. Достоверное отличие в процентном содержании гумуса оказывает влияние на количественное содержание исследуемых ТМ. Указанная особенность отмечается и в других работах [15].

Общими чертами фракционно-группового состава гумуса исследуемых почв является преобладание в составе гумуса

группы гуминовых кислот над группой фульвокислот. В группе гуминовых кислот преобладает фракция связанная с кальцием (ГК2) (табл. 1).

Отмечено сужение гуматно-фульватного соотношения ( $C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}}$ ) в черноземах под лесными насаждениями. В верхней части гумусового горизонта состав гумуса характеризуется как фульватно-гуматный  $C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}} = 1.8$ . Это обусловлено увеличением в составе гумуса доли фульвокислот при одновременной убыли гуминовых кислот. На залежном участке соотношение  $C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}}$  более широкое по сравнению с почвами под древесными насаждениями и составляет соответственно 2.4, что характеризует гумус, как гуматный. Это связано с увеличением в составе гумуса почв лесных насаждений доли фульвокислот в составе гумуса.

В группах гумусовых кислот рассматриваемых почв прослеживаются различия. Так в почвах под лесными насаждениями в составе гумуса увеличивается доля подвижной фракции ГК1 (6.2% от  $C_{\text{орг.}}$ ) по сравнению с залежью (4.1% от  $C_{\text{орг.}}$ ). В группе фульвокислот черноземов под лесными полосами существенно увеличивается доля подвижных агрессивных фракций ФК1а и ФК1. Содержание этих фракций составляет соответственно 3.4 и

Таблица 2. Валовое содержание и обменные соединения Pb и Cd в черноземах обыкновенных Каменной степи под различными угодьями (среднее значение  $\pm$  ошибка среднего арифметического)

Table 2. Total content and exchange compounds of Pb and Cd in ordinary chernozems of Kamennaya steppe under various lands (average value  $\pm$  mean error)

Глубина, см	Pb, мг/кг		Подвижность Pb, %	Cd, мг/кг		Подвижность Cd, %
	Валовое содержание	Обменные соединения		Валовое содержание	Обменные соединения	
Черноземы под лесополосой, n = 10						
0-20	20.6 $\pm$ 0.17	3.51 $\pm$ 0.06	17.0	0.31 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.01	38.7
20-40	18.9 $\pm$ 0.14	3.46 $\pm$ 0.04	18.3	0.30 $\pm$ 0.02	0.11 $\pm$ 0.01	36.7
40-60	17.1 $\pm$ 0.09	3.35 $\pm$ 0.05	19.6	0.28 $\pm$ 0.01	0.10 $\pm$ 0.01	35.7
60-80	14.4 $\pm$ 0.17	3.29 $\pm$ 0.02	22.8	0.24 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.01	33.3
80-100	12.3 $\pm$ 0.15	3.20 $\pm$ 0.02	26.0	0.22 $\pm$ 0.02	0.07 $\pm$ 0.01	31.8
100-120	13.1 $\pm$ 0.08	3.16 $\pm$ 0.02	24.1	0.21 $\pm$ 0.01	0.07 $\pm$ 0.02	33.3
Черноземы под залежью, n = 10						
0-20	17.4 $\pm$ 0.21	1.20 $\pm$ 0.05	6.90	0.28 $\pm$ 0.03	0.10 $\pm$ 0.01	35.7
20-40	16.1 $\pm$ 0.20	1.19 $\pm$ 0.04	7.39	0.26 $\pm$ 0.02	0.10 $\pm$ 0.01	38.5
40-60	14.6 $\pm$ 0.16	1.18 $\pm$ 0.04	8.08	0.24 $\pm$ 0.01	0.09 $\pm$ 0.01	37.5
60-80	12.8 $\pm$ 0.13	1.17 $\pm$ 0.03	8.01	0.22 $\pm$ 0.01	0.09 $\pm$ 0.01	40.9
80-100	11.7 $\pm$ 0.11	1.17 $\pm$ 0.02	10.0	0.19 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.01	42.1
100-120	12.9 $\pm$ 0.10	1.16 $\pm$ 0.02	8.99	0.18 $\pm$ 0.01	0.07 $\pm$ 0.01	38.9
ПДК [15]	100	6		1	0,5	

6.0% от  $C_{орг.}$ , в то время как в почвах залежи содержание фракции ФК1а составляет 1.3% от  $C_{орг.}$ , а ФК1 – 3.3% от  $C_{орг.}$ . Увеличение в составе гумуса подвижных и «агрессивных» фракций фульвокислот может способствовать мобилизации ТМ в почвах под лесными насаждениями в составе подвижных комплексов с органическими соединениями и дальнейшей их профильной миграции к карбонатному геохимическому барьеру. Наибольшее валовое содержание как Pb, так и Cd характерно для верхнего горизонта черноземов типичных под лесополосой (табл. 2).

Явление можно объяснить синтезом адсорбционных органо-минеральных комплексов, которые образуются благодаря полимеризации растворимых соединений на поверхности минеральной части почв при участии иммобилизованных оксидов [17]. Необходимыми условиями протекания данного процесса являются одновременное присутствие аэробных условий и достаточное увлажнение,

наличие которых отмечается под лесополосой. Вниз по почвенному профилю происходит постепенное снижение валового содержания ТМ, в почвообразующей породе вновь отмечается некоторое повышение количества ТМ. Почвообразующие породы региона обогащены многими редкими и акцессорными минералами, содержащими ТМ. Кроме того, карбонатность почвообразующих пород обуславливает наличие дополнительного геохимического барьера на пути миграции ТМ.

Процент, который составляют обменные соединения ТМ от валового содержания элементов, дает представление о подвижности и доступности элемента, растительным и живым организмам. Так, степень подвижности свинца колеблется в пределах от 6.9 до 26%, кадмия – 31.8 до 42.1%. Данный показатель определяется интенсивностью удержания металлов прежде всего органическим веществом, кроме того, на сорбцию ТМ влияет



значение рН и процент содержания илистой фракции. В целом показатель – обменные соединения элементов показывает, насколько металлы являются подвижными и доступными растительным организмам. Имея представление о данной форме соединений ТМ можно судить о дальнейшей их миграции в сопредельные среды. Поэтому полученные данные позволяют судить об экологической ситуации и прогнозировать возможные экологические риски [13]. Согласно полученным данным, для кадмия характерна довольно высокая степень подвижности, что делает элемент очень миграционно-способным. Исходя из этого, крайне важным является исследование сорбционных свойств ГК и гумуса в целом.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что длительное произрастание лесных полос оказывает воздействие не только на морфологические признаки исследуемых почв, изменяются многие физические, физико-химические и химические характеристики, в том числе и в гумусовом состоянии черноземов. Гуминовые вещества представляют собой высокодисперсные коллоидные системы, наиболее важными свойствами, которых являются большая площадь поверхности с высокими поверхностно-активными свойствами.

Отмечается синтез адсорбционных органо-минеральных комплексов с участием исследуемых ТМ, в результате чего наибольшее количество как Pb, так и Cd приурочено к верхней гумусовой толще исследуемых почв. Протеканию данного

процесса сопутствуют уникальные условия, созданные в черноземных почвах, а именно – аэробные условия и достаточное увлажнение. Вниз по почвенному профилю черноземов всех исследуемых угодий происходит постепенное снижение валового содержания ТМ, далее в почвообразующей породе, которая выступает геохимическим барьером на пути миграции ТМ, вновь отмечается некоторое повышение количества Pb и Cd. В составе валового содержания, обязательно присутствуют более подвижные и доступные растительным организмам, мобильные формы ТМ. Исследуемые нами обменные формы Pb и Cd, а также полученный процент их подвижности, свидетельствуют о довольно высокой мобильности и миграционной способности Cd. Результаты могут послужить для прогнозирования загрязнения, его предотвращения, а также восстановления уже загрязненных территорий. Увеличение подвижных продуктов гумусового синтеза (подвижных фульвокислот) в почвах под лесной полосой способствует большей мобилизации ТМ в составе подвижных комплексов с органическими соединениями и дальнейшей их профильной миграции к карбонатному геохимическому барьеру, по сравнению с почвой залежного участка, где подвижность ТМ резко снижается.

### 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. Perelomov L., Sarkar B., Pinsky D., Atroshchenko Y., Perelomova I., Mukhtorov L., Mazur A. Trace element adsorption by natural and chemically modified humic acids. *Environ Geochem Health*. 2021; 43:

127-138. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00686-0>.

2. Mironov A.A. Vtorichnaja struktura makromolekuly guminovykh kislot. *Teoreticheskaja i prikladnaja jekologija*. 2005; 1: 21-23. (In Russ.)

3. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Slavinskaja G.V., Drozdova N.V. Pigmenty



pishhevyh proizvodstv (melanoidiny). M.: DeLi print. 2008. 246 p. (In Russ.)

4. Liu X.P., Bi Q.F., Qiu L.L., Li K.J., Yang X.R., Lin X.Y. Increased risk of phosphorus and metal leaching from paddy soils after excessive manure application: Insights from a mesocosm study. *Science of the Total Environment*. 2019; 666: 778-785. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.072>

5. Wang Y., Zhang X., Zhang X., Meng Q., Gao F., Zhang Y. Characterization of spectral responses of dissolved organic matter (DOM) for atrazine binding during the sorption process onto black soil. *Chemosphere*. 2017; 180: 531-539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.063>

6. Zamulina I.V., Gorovtsov A.V., Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V. Soil organic matter and biological activity under long-term contamination with copper. *Environ Geochem Health*. 2022; 44: 387-398. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01044-4>

7. Yakovets L. Migration of heavy metals in the soil profile. *Norwegian Journal of Development of the International Science*. 2021; 54-1: 8-12. <https://doi.org/10.24412/3453-9875-2021-54-1-8-12>.

8. Akinwole P., Kaplan L., Findlay R. Elucidating stream bacteria utilizing terrestrial dissolved organic matter. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2021; 37: 32. <https://doi.org/10.1007/s11274-021-02997-5>

9. Chizhikova N.P., Hitrov N.B., Samsonova A.A., Varlamov E.B., Churilin N.A., Rogovneva L.V., Cheverdin Ju.I. Mineraly trehkomponentnoj pjatnistosti agrochernozemov Kamennoj stepi. *Pochvovedenie*. 2017; 4: 468-482. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17020022> (In Russ.)

10. SHCHeglov D.I., Gromovik A.I., Gorbunova N.S. Osnovy himicheskogo analiza. Voronezh: VGU. 2019: 332 p. (In Russ.)

11. Plehanova I.O., Zolotareva O.A. Jekologicheskoe normirovanie sostojanija pochv, zagrzaznennyh tjazhelymi metallami. *Agrohimiya*. 2020; 10: 79-88. <https://doi.org/10.31857/S0002188120100099> (In Russ.)

12. Chernova O.V., Bezuglova O.S. Use of background concentrations of heavy metals for regional monitoring of soil contamination by the example of Rostov oblast. *Eurasian Soil Sci*. 2019; 52(8): 1007. <https://doi.org/10.1134/S1064229319080040>

13. Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Sushkova S.N. Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil. *MethodsX*. 2018; 5: 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.02.007>

14. Vodyanitskii Y., Minkina T., Bauer T. Method for calculation the selectivity of reagents extracting heavy metals mobile compounds from soil. *Applied Geochemistry*. 2020; 116: 104570. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104570>.

15. Mitra S., Chakraborty A. J., Tareq A. M., Emran T. B., Nainu E., Khusro A., Abubakr M. I., Khandaker M. U., Osman H., Alhumaydhi F. A., Simal-Gandara J. Impact of heavy metals on the environment and human health: *Novel therapeutic insights to counter the toxicity Journal of King Saud University – Science*. 2022: 101865. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>

16. Gorbunova N.S., Gromovik A.I., Devjatova T.A., Cherepuhina I.V. Zagrzaznenie pochv. Sposoby kontrolja i normirovanija. Voronezh: VGU. 2022: 81 p.

17. Martynova N.A. Himija pochv: organicheskoe veshhestvo pochv. M.: MGU. 2011: 255 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**Н.С. Горбунова** – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**N.S. Gorbunova** – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [vilian@list.ru](mailto:vilian@list.ru)



**А.И. Громовик** – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**Т.А. Девятова** – д.б.н., профессор, зав. кафедрой экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**A.I. Gromovik** – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [agrom.ps@mail.ru](mailto:agrom.ps@mail.ru)

**T.A. Devyatova** – Doctor Sci(Bio), professor, Head. Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [devyatova.eco@gmail.com](mailto:devyatova.eco@gmail.com)

*Статья поступила в редакцию 20.03.2024; одобрена после рецензирования 03.06.2024; принята к публикации 05.06.2024.*

*The article was submitted 20.03.2024; approved after reviewing 03.06.2024; accepted for publication 05.06.2024.*



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 615.19

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12413

### Исследование состава флавоноидов цветков каштана конского различных регионов произрастания

Александр Денисович Дунилин, Ольга Валерьевна Тринеева<sup>✉</sup>

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, trineevaov@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Каштан конский (*Aesculus hippocastanum* L.) растение рода Конский каштан (*Aesculus* L.), семейства Конскокаштановые (*Hippocastanaceae* A.Rich.) является перспективным лекарственным растительным сырьем (ЛРС), широко используемым при различных сосудистых заболеваниях в официальной и народной медицине многих стран. Согласно данным литературы, цветки являются перспективным источником биологически активных веществ (БАВ), в частности веществ флавоноидной природы. В связи с высокой завязываемостью каштана конского, сбор цветков не повлияет на заготовку основного фармакопейного сырья – семян. Данный факт подкрепляет актуальность дальнейших исследований данного ЛРС. Целью работы являлось разделение и сравнительное изучение флавоноидов цветков каштана конского различных регионов произрастания методом ТСХ.

В ходе работы методом дифференциальной спектрофотометрии был установлен размах варьирования количественного содержания данной группы БАВ в сырье (в пересчете на рутин) (от 3.30 до 4.55%). Также были подобраны оптимальные условия хроматографирования: 10 мкл извлечения наносили на пластину марки «Silica gel 60 F254» – размер пластинки 10×15 см, элюент: этилацетат - ледяная уксусная кислота – вода (5:1:1), детектирующий агент – 5% спиртовой раствор алюминия хлорида или 5% спиртовой раствор натрия гидроксида при просмотре в УФ-свете (365 нм). Параллельно хроматографировали по 5 мкл 0.1% стандартных растворов рутина, кверцетина и апигенина. Для анализа хроматограмм использовали методы визуальной оценки и их обработки при помощи компьютерной программы «Денситометр Сорбфил». В данных условиях удаётся достичь оптимального разделения 14 зон БАВ флавоноидной природы, среди которых идентифицированы рутин, кверцетин и апигенин. Полученные данные показали, что при заготовке цветков от каштана конского, произрастающего в различных эколого-географических условиях, качественный состав флавоноидов не меняется, однако значительно отличается по количественному содержанию отдельных компонентов в сумме, что можно проследить по размеру отдельных зон и интенсивности их флуоресценции. Подобранный ТСХ-методика разделения флавоноидов и идентификации изучаемого сырья по виду хроматографического профиля показала воспроизводимость величин  $R_f$  зон флавоноидов на треках извлечений из цветков, заготовленных в различных регионах РФ.

Изучение объектов исследования методом инфракрасной спектроскопии (ИК) проведены с помощью ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 методом НПВО и последующей обработкой программой OMNIC или GRAMS 4/32. Вне зависимости от региона заготовки цветков каштана конского в ИК-спектрах имеются сходные области полос поглощения по положению, что говорит о воспроизводимости вида спектра. Взаимосвязи вида ИК-спектра цветков и интенсивности отдельных полос поглощения с присутствием определенных флавоноидов в сырье не выявлено.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать унифицированные критерии оценки качества данного сырья для будущего проекта ФС «Цветки каштана конского обыкновенного»: по показателю «Количественное определение» суммы флавоноидов в пересчете на рутин не менее 2%. «Определение основных групп биологически активных веществ. Тонкослойная хроматография»: на хроматограмме испытуемого раствора должны обнаруживаться зоны адсорбции зеленовато-голубого цвета на уровне зон адсорбции стандартных образцов рутина и кверцетина; допускается обнаружение других зон адсорбции флавоноидов.

**Ключевые слова:** профиль флавоноидов, цветки каштана конского, ТСХ.

**Для цитирования:** Дунилин А.Д., Тринеева О.В. Исследование состава флавоноидов цветков каштана конского различных регионов произрастания // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 4. С. 581-591. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12413>



Original article

## Investigation of the composition of flavonoids of horse chestnut flowers in various growing regions

Alexander D. Dunilin, Olga V. Trineeva 

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, trineevaov@mail.ru 

**Abstract.** Horse chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.), a plant of the horse chestnut (*Aesculus* L.) species from the horse-chestnut family (Hippocastanaceae A.Rich.), is a promising medicinal plant material (MPM), widely used for various vascular diseases in official and traditional medicine in many countries. According to previous studies, its flowers are a promising source of biologically active substances (BAS), in particular substances with a flavonoid nature. Due to the high set of horse chestnut, the collection of flowers does not affect the procurement of seeds, the main pharmacopeial raw material. This fact contributes to the relevance of further research of this MPM. The goal of the work was to separate and comparatively study the flavonoids of horse chestnut flowers from different regions of growth using TLC.

During the study, we established the range of variation of the quantitative content of this group of BAS in the raw materials (in terms of rutin) using the method of differential spectrophotometry (from 3.30 to 4.55%). Optimal chromatography conditions were also found: 10  $\mu$ l of the extract were applied to a Silica gel 60 F254 plate sized 10 $\times$ 15 cm; eluent: ethyl acetate – glacial acetic acid – water (5: 1: 1); detecting agent: 5% alcoholic solution of aluminium chloride or 5% alcoholic solution of sodium hydroxide under UV light (365 nm). At the same time, 5  $\mu$ l of 0.1% standard solutions of rutin, quercetin, and apigenin were chromatographed. To analyse the chromatograms, visual assessment and processing methods were applied using the Sorbfil Densitometer software. In these conditions, it was possible to achieve optimal separation of 14 zones of flavonoid BAS, among which we identified rutin, quercetin, and apigenin. The obtained data showed that when flowers were harvested from the horse chestnut growing in different ecological and geographical conditions, the qualitative composition of flavonoids did not change, although it differed significantly in the quantitative content of individual components in total, which could be traced by the size of individual zones and the intensity of their fluorescence. The selected TLC method for separating flavonoids and identifying the studied raw materials by the type of chromatographic profile showed the reproducibility of the  $R_f$  values of flavonoid zones on the tracks of extracts from flowers harvested in different regions of the Russian Federation.

The research objects were studied by IR spectroscopy using the VERTEX 70 FTIR spectrometer with an ATR unit and subsequently processed with the OMNIC or GRAMS 4/32 software.

Regardless of the region of procurement of horse chestnut flowers, the IR spectra had similar areas of absorption bands by position, which indicated the reproducibility of the spectrum type. We found no relationship between the type of IR spectrum of flowers and the intensity of individual absorption bands with the presence of certain flavonoids in the raw materials.

Based on the conducted studies, unified criteria can be recommended for assessing the quality of this raw material for the future project of the “Common Horse Chestnut Flowers” pharmacopeial item: according to the “Quantitative determination” indicator of the amount of flavonoids in terms of rutin was not less than 2%. “Determination of the main groups of biologically active substances. Thin-layer chromatography”: the chromatogram of the tested solution should show greenish-blue adsorption zones at the level of the adsorption zones of standard samples of rutin and quercetin; other adsorption zones of flavonoids can also be detected.

**Keywords:** flavonoid profile, horse chestnut flowers, TLC.

**For citation:** Dunilin A.D., Trineeva O.V. Investigation of the composition of flavonoids of horse chestnut flowers in various growing regions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 581-591. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12413>

### Введение

Каштан конский (*Aesculus hippocastanum* L.) растение рода Конский каштан (*Aesculus* L.), семейства Конскокаштановые (*Hippocastanaceae* A.Rich.) является

перспективным лекарственным растительным сырьем (ЛРС), широко используемым при различных сосудистых заболеваниях в официальной и народной медицине многих стран [1-6]. Фармакопейным сырьем на данный момент являются семена каштана конского [7], в народной



медицине используют также цветки, листья, кору и коробочки каштана. С середины 20 века стартовало обширное промышленное производство флеботоников на основе каштана конского. Анализ национального фармацевтического рынка показал, что зарегистрировано достаточно небольшое количество ЛП на основе каштана конского. Доля зарубежных стран в общей структуре производителей является преобладающей – 62%. Ассортимент зарегистрированных препаратов, в состав которых входит комплекс БАВ семян каштана конского, представлен различными лекарственными формами (ЛФ), преимущественно это гели для наружного применения и таблетки [8].

Согласно литературным данным известно, что в цветках каштана конского содержатся флавоноиды, а также другие группы биологически активных веществ (БАВ). Флавоноиды – обширная группа полифенольных антиоксидантов, являющихся вторичными метаболитами, встречающимися преимущественно в наземной части растений. Данная группа химических соединений оказывает благотворное влияние на организм человека, в частности укрепляя стенки капилляров. Данное свойство важно при лечении заболеваний вен, связанных с увеличением проницаемости их стенки [9-18]. В связи с высокой завязываемостью каштана конского, сбор цветков с части растения не повлияет на заготовку основного фармакопейного сырья – семян. Кроме того, снижение количества плодов на одном дереве приведет к их полному вызреванию, т.к. данное дерево часто сбрасывает недозревшие плоды, при их большом количестве. Нормативная документация (НД) на данный вид сырья в настоящее время не разработана. Следовательно, при комплексном изучении фитохимического состава цветков актуальным следует считать исследование состава флавоноидов и их количественного определения для последующего включения в проект ФС на данное растительное сырье.

Целью работы являлось разделение и сравнительное изучение флавоноидов цветков каштана конского различных регионов произрастания методом ТСХ.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служили высушенные воздушно-теньевым методом цветки каштана конского обыкновенного, заготовленные в Петрозаводском округе, Ленинградской, Московской, Воронежской, Волгоградской областях и Ставропольском крае во время цветения в 2023 году. Выбор регионов заготовки сырья был обусловлен, во-первых, традиционным естественным ареалом культивирования данного растения, а во-вторых, необходимостью оценки влияния совокупности природных факторов окружающей среды на накопление флавоноидов в цветках.

Для определения суммы флавоноидов адаптировали известную фармакопейную методику их количественного анализа методом дифференциальной спектрофотометрии [7]. В предыдущих исследованиях [19] нами были подобраны оптимальные условия извлечения суммы флавоноидов из данного ЛРС.

Хроматографирование 10 мкл извлечения ( $n=3-5$ ) осуществляли на пластинках марки «Silica gel 60 F254» на алюминиевой подложке («Мерк», Германия) в ранее подобранном элюенте: этилацетат - ледяная уксусная кислота – вода (5:1:1), детектируя пластины 5% спиртовым раствором алюминия хлорида или 5% спиртовым раствором натрия гидроксида при просмотре в УФ-свете (365 нм). Параллельно хроматографировали по 5 мкл 0.1% стандартных растворов рутина, кверцетина и апигенина (ЗАО «Вектон», СПб, Россия, степень чистоты не менее 99%).

Изучение объектов исследования методом ИКС проведены с помощью научно-технической базы Центра коллективного пользования научным оборудо-

Таблица 1. Содержание суммы флавоноидов в цветках каштана конского различных регионов произрастания, в пересчете на рутин (%)

Table 1. The content of the amount of flavonoids in horse chestnut flowers growing in different regions, in terms of rutin (%)

№ п/п	Регион произрастания	Сумма флавоноидов, %
1	Петрозаводский городской округ	3.41 ± 0.11
2	Ленинградская область	4.46 ± 0.14
3	Московская область	3.30 ± 0.11
4	Воронежская область	3.30 ± 0.11
5	Волгоградская область	3.53 ± 0.11
6	Ставропольский край	4.55 ± 0.15

ванием ВГУ. Предварительная пробоподготовка заключалась в измельчении ЛРС до размера частиц, проходящих сквозь сито с диаметром отверстий 0.5 мм. ИК-спектры были получены на приборе ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 (Bruker, Германия) методом НПВО и последующей обработкой программой OMNIC или GRAMS 4/32. Спектры НПВО получали на стандартной приставке с горизонтальным расположением элемента и устройством поджатия порошкообразных проб, что позволяло получать хорошо выраженные спектры при полном контакте образца со всей рабочей поверхностью кристалла.

### Обсуждение результатов

На первом этапе работы было определено содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин в цветках каштана конского различных регионов произрастания по ранее разработанной методике [19] (таблица 1). Содержание флавоноидов в зависимости от региона варьировало от 3.30 до 4.55%. Наибольшее содержание флавоноидов в пересчете на рутин было обнаружено в цветках, заготовленных в Ставропольском крае (4.55%). В результате расчета метрологических характеристик разработанной методики (на примере цветков каштана конского, произрастающих на территории Воронежской области) установлено, что относительная ошибка с доверительной вероятностью 95% (n=6) составила 3.24%, т.е. находится в пределах случайной ошибки.

Для исследования состава в цветках каштана конского отдельных флавоноидов в общей сумме, нами было проведено их разделение методом ТСХ. Также представлялось интересным оценить вариабельность состава данной фракции БАВ в зависимости от совокупности эколого-географических факторов региона произрастания (рис. 1). При длине пробега подвижной фазы до 10 см на треке при визуальной обработке обнаруживалось присутствие 13 зон БАВ флавоноидной природы, среди которых идентифицированы рутин, кверцетин и апигенин (рис. 1).

При визуальной оценке треков с большим количеством разделяемых компонентов смеси с близкими значениями величин  $R_f$  возможны неточности, поэтому для расчета хроматографических параметров использовали компьютерную программу «Денситометр Сорбфил» (ООО «Имид», Краснодар). Расчет значений  $R_f$  при помощи данной программы считается более правильным, так как центр зоны не всегда совпадает с визуальным (таблица 2). Эффективность разделения зон флавоноидов цветков каштана конского в использованной элюирующей системе может считаться удовлетворительной при длине пробега подвижной фазы не менее 13-14 см, т.к. разрешение двух соседних хроматографических зон ( $R$ ) больше 1.5 (табл. 2 и рис. 2).

Кроме того, увеличение длины пробега элюента до 14 см привело к появлению 14 зон флавоноидов, что может быть связано с тем, что в рамках одной зоны

Таблица 2. Параметры селективности хроматографического разделения флавоноидов цветков каштана конского (ВЭТСХ «Silica gel 60 F254»; проявитель - 5% спиртовой раствор алюминия хлорида) по данным программы «Денситометр Сорбфил» (на примере извлечения из цветков, заготовленных на территории Воронежской области)

Table 2. Efficiency parameters of the chromatographic separation of horse chestnut flower flavonoids (HPTLC “Silica gel 60 F254”; developer – 5% alcoholic solution of aluminium chloride) according to the Sorbfil Densitometer program (using the example of extract from flowers harvested in the Voronezh region)

Пик	этилацетат-ледяная уксусная кислота-вода (5:1:1)						Цвет зоны в УФ-свете
	10×10 см			10×15 см			
	$R_f \pm 0.02$	$\alpha^*$	$R^{**}$	$R_f \pm 0.02$	$\alpha^*$	$R^{**}$	
1	0.02	49	2.04	0.02	49	2.04	голубовато-зеленый
2	0.04	24	2.09	0.04	24	2.09	
3	0.08	11.5	3.25	0.08	11.5	1.72	зеленоватый
4	0.22	3.54	1.44	0.13	6.69	1.67	
5	0.29	2.45	1.10	0.20	4.0	1.50	голубовато-зеленый
6	0.31	2.23	1.37	0.27	2.7	1.52	
7	0.38	1.63	1.18	0.36	1.78	1.20	зеленоватый
8	0.42	1.38	1.44	0.40	1.5	1.90	
9	0.51	0.96	1.78	0.58	0.79	1.52	голубовато-зеленый
10	0.65	0.54	2.16	0.66	0.52	1.27	
11	0.8	0.25	1.56	0.71	0.41	1.50	синий
12	0.86	0.16	3.20	0.78	0.28	1.56	
13	0.95	0.05		0.85	0.18	6.0	ярко-голубой
14	-	-	-	0.97	0.03		Желто-зеленый

\* $\alpha$  – селективность разделения; \*\*R – разрешение двух хроматографических зон [20,21].

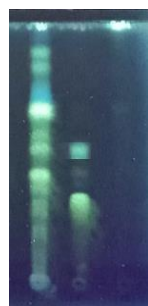


Рис. 1. Вид разделения зон флавоноидов методом ТСХ (1 – 10 мкл извлечения из цветков каштана конского обыкновенного, заготовленного на территории Воронежской области; 2 – 5 мкл смеси 0,1% стандартных растворов рутина и кверцетина; 3 – 5 мкл стандартного раствора апигенина)

Fig. 1. Type of separation of flavonoid zones by TLC (1–10  $\mu$ l of extract from common horse chestnut flowers harvested in the Voronezh region; 2–5  $\mu$ l of a mixture of 0.1% standard solutions of rutin and quercetin; 3–5  $\mu$ l of a standard solution of apigenin)

могло быть два вещества с близкими значениями величин  $R_f$  в данных условиях хроматографирования. В связи с чем

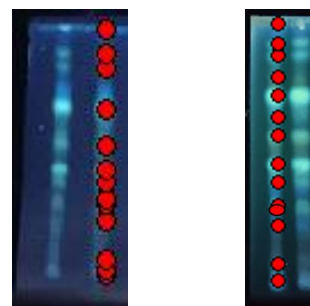


Рис. 2. Количество зон флавоноидов, распознанных программой «Денситометр Сорбфил» на треках (а – размер пластинки 10×10 см; б - размер пластинки 10×15 см) (на примере извлечения из цветков, заготовленных на территории Воронежской области)

Fig. 2. The number of flavonoid zones recognized by the Sorbfil Densitometer program on the tracks (a – plate size 10×10 cm; b – plate size 10×15 cm) (using the example of extracts from flowers harvested in the Voronezh region)

предложенная ТСХ-методика может быть рекомендована для включения в современную НД.



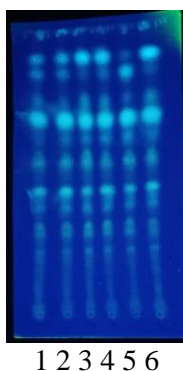


Рис. 3. Вид разделения зон флавоноидов извлечений из цветков каштана конского, заготовленных в различных регионах РФ методом ТСХ (1 – Воронежская область; 2 – Ленинградская область; 3 – Ставропольский край; 4 – Московская область; 5 – Петрозаводский городской округ; 6 – Волгоградская область)

Fig. 3. Type of separation of flavonoid zones of extracts from horse chestnut flowers harvested in different regions of the Russian Federation by TLC (1 – Voronezh region; 2 – Leningrad region; 3 – Stavropol region; 4 – Moscow region; 5 – Petrozavodsk urban district; 6 – Volgograd region)

Таблица 3. Сравнительные данные по содержанию флавоноидов в извлечениях из цветков каштана конского по данным оценки площади хроматографической зоны

Table 3. Comparative data on the content of flavonoids in extracts from horse chestnut flowers based on the assessment of the area of the chromatographic zone

Пик	S мкм <sup>2</sup>					
	Воронежская область	Ленинградская область	Ставропольский край	Московская область	Петрозаводский городской округ	Волгоградская область
1	91200	15000	17750	12000	11300	8356
2	9860	11700	34250	15210	27100	9360
3	10350	41000	12750	11100	17350	11670
4	57100	23700	37900	10100	8750	20000
5	70900	51050	44500	8900	53300	61300
6	78100	86150	67300	36450	75250	80800
7	204800	100150	70100	116000	84500	170800
8	144000	204500	136150	64200	124700	166750
9	49500	157100	44800	53900	183250	98300
10	266400	83700	90050	112360	107260	332600
11	80800	253000	103500	89000	211850	167600
12	133100	75550	11500	12350	36900	79750
13	129250	54700	106250	144600	148800	290250
14	67200	46800	24350	16900	7950	23400

Известно, что накопление фенольных соединений (флавоноидов в частности) в растениях вариабельно и определяется не только генетическими особенностями вида, но и зависит от различных факторов внешней среды. Так, интересным представлялось изучить профиль данных БАВ цветков, заготовленных от производящего растения в различных регионах произрастания (рис. 3) с целью научного

обоснования требования к виду хроматографического профиля разделения флавоноидов данного ЛРС.

Полученные данные показали, что при заготовке цветков от каштана конского, произрастающего в различных эколого-географических условиях, качественный состав флавоноидов не меняется (таблица 3), однако значительно отличается по количественному содержанию отдельных

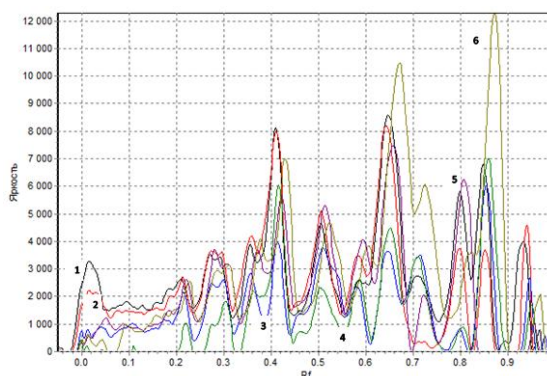


Рис. 4. Аналоговые кривые треков разделения флавоноидов извлечений из цветков каштана конского, заготовленных в различных регионах РФ (1 – Воронежская область; 2 – Ленинградская область; 3 – Ставропольский край; 4 – Московская область; 5 – Петрозаводский городской округ; 6 – Волгоградская область)

Fig. 4. Analogue track curves of separation of flavonoid zones of extracts from horse chestnut flowers harvested in different regions of the Russian Federation by TLC (1 – Voronezh region; 2 – Leningrad region; 3 – Stavropol region; 4 – Moscow region; 5 – Petrozavodsk urban district; 6 – Volgograd region)

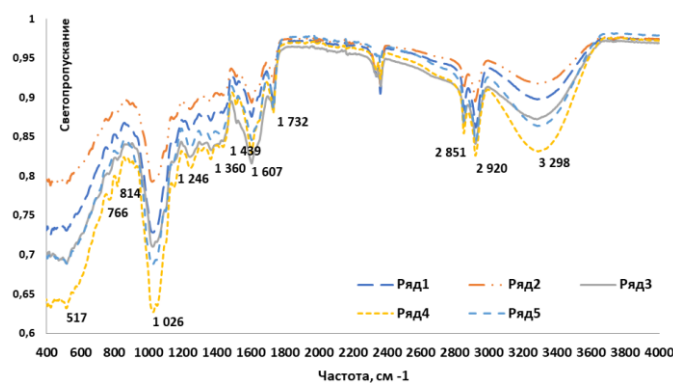


Рис. 5. Вид ИК-спектров изучаемых цветков, заготовленных в различных регионах произрастания на территории РФ в среднем диапазоне частот (1 – Ленинградская область; 2 – Ставропольский край; 3 – Волгоградская область; 4 – Воронежская область; 5 – Московская область)

Fig. 5. Type of IR spectra of the studied flowers harvested in different regions of growth in the Russian Federation in the medium frequency range (1 – Leningrad region; 2 – Stavropol region; 3 – Volgograd region; 4 – Voronezh region; 5 – Moscow region)

компонентов в сумме, что можно проследить по размеру отдельных зон и интенсивности их флуоресценции.

Подобранная ТСХ-методика разделения флавоноидов и идентификации изучаемого сырья по виду хроматографического профиля показала воспроизводимость величин  $R_f$  зон флавоноидов на треках извлечений из цветков, заготовленных в различных регионах РФ (рис. 4)

На завершающем этапе оценивали возможность применения ИК-спектроско-

пии для выявления влияния климатических факторов произрастания растений на вид ИК-спектра, как совокупность полос поглощения, обусловленных присутствием комплекса БАВ в сырье, в т.ч. флавоноидов. Анализ спектров показывает, что вне зависимости от региона заготовки цветков каштана конского в ИК-спектрах имеются сходные области полос поглощения по положению, что говорит о воспроизводимости вида спектра (рис.

Таблица 4. Характеристические частоты поглощения в полученных ИК-спектрах изучаемого ЛРС

Table 4. Characteristic absorption frequencies in the obtained IR spectra of the studied MPM

Диапазон частот на спектрах ЛРС	ν, см <sup>-1</sup> (на спектрах)					Функциональная группа	Тип колебаний
	Воронежская обл.	Ставропольский край	Ленинградская обл.	Волгоградская обл.	Московская обл.		
3600-3200	3288	3282	3282	3280	3282	Фенольный гидроксил в межмолекулярных водородных связях	валентные колебания О-Н 3400-3200 (полиассоциаты)
2960-2850	2920-2850	2918-2850	2920-2850	2920-2850	2920-2850	C-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	валентные колебания связей
2000-1600	1731	1731	1733	1730	1731	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	деформационные, аминокислотная полоса I
	1604	1604	1606	1604	1606		деформационные, аминокислотная полоса II
1556-1512	1516	1515	1514	1515	1514	-HC=CH-	валентные колебания связи C=C ароматического ядра
1460-1450	1438-1415	1438-1415	1436-1417	1438-	-1411	C-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	асимметрические деформационные колебания групп
1380-1300	1365-1315	1363-1315	1365-1317	1367-1313	1367-1309		симметрические деформационные колебания групп
1280-1010	1247-1051-1028-916-894	1244-1153-	1244-	1238-1128-1099-1024	1244-1141-1099-1014-927-	C-OH	симметрические и ассимметрические колебания валентных связей C-O
840-800	868-817	-821	-815	-815	-819	=CH -C=C- (цис-)	деформационное, =C-H валентное, CH
750-720	769	761	761	765	759	C-H	деформационное, - C-H
580-400	516-426	516-	518-426	518-472-422	518-464-		

5). На спектре группы полос различаются, в основном, своей интенсивностью, что определяется, скорее всего, неодинаковым накоплением различных групп БАВ в сырье (таблица 4).

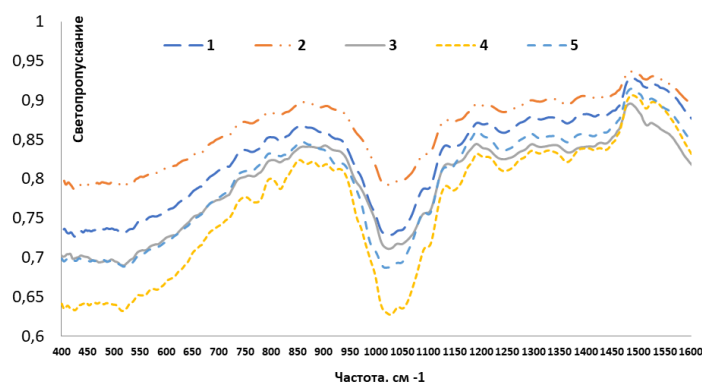


Рис. 6. Вид ИК-спектров изучаемых цветков, заготовленных в различных регионах произрастания на территории РФ в области «отпечатков пальцев» (1 – Ленинградская область; 2 – Ставропольский край; 3 – Волгоградская область; 4 – Воронежская область; 5 – Московская область)

Fig. 6. Type of IR spectra of the studied flowers harvested in different regions of growth in the Russian Federation in the area of “fingerprints” (1 – Leningrad region; 2 – Stavropol region; 3 – Volgograd region; 4 – Voronezh region; 5 – Moscow region)

Однако по виду ИК-спектра однозначно определить регион произрастания сырья не представляется возможным даже при интерпретации линий в области «отпечатков пальцев» (рис. 6). Полученные данные, в целом, свидетельствуют о схожести химического состава сырья одного вида растения, произрастающего в различных эколого-географических условиях на территории РФ.

### Заключение

Таким образом, определено количественное содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин в цветках каштана конского различных регионов произрастания. Установлен размах варьирования количественного содержания данной группы БАВ в сырье (от 3.30 до 4.55%). Проведено разделение суммы флавоноидов в цветках каштана конского различных регионов произрастания методом ТСХ. Установлено присутствие 14 зон БАВ флавоноидной природы, среди которых идентифицированы рутин, кверцетин и апигенин. При заготовке цветков от каштана конского, произрастающего в различных эколого-географических условиях, качественный состав флавоноидов

не меняется, однако значительно отличается по количественному содержанию отдельных компонентов в сумме. Вне зависимости от региона заготовки цветков каштана конского в ИК-спектрах имеются сходные области полос поглощения по положению, что говорит о воспроизводимости вида спектра. Взаимосвязи вида ИК-спектра цветков и интенсивности отдельных полос поглощения с присутствием определенных флавоноидов в сырье не выявлено.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать унифицированные критерии оценки качества данного сырья для будущего проекта ФС «Цветки каштана конского обыкновенного»: по показателю «Количественное определение» суммы флавоноидов в пересчете на рутин не менее 2%. «Определение основных групп биологически активных веществ. Тонкослойная хроматография»: на хроматограмме испытуемого раствора должны обнаруживаться зоны адсорбции зеленовато-голубого цвета на уровне зон адсорбции стандартных образцов рутина и кверцетина; допускается обнаружение других зон адсорбции флавоноидов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов

### Список литературы/References

1. Bielarska AM, Jasek JW, Kazmierczak R, Hallmann E. Red horse chestnut and horse chestnut flowers and leaves: A potential and powerful source of polyphenols with high antioxidant capacity. *Molecules*. 2022; 27(7): 2279. <https://doi.org/10.3390/molecules27072279>

2. Owczarek A., Kołodziejczyk-Czepas J., Marczuk P., Siwek J., Wąsowicz K., Olszewska M.A. Bioactivity potential of *Aesculus hippocastanum* L. flower: Phytochemical profile, antiradical capacity and protective effects on human plasma components under oxidative/nitrative stress in vitro. *Pharmaceuticals (Basel)*. 2021; 14(12): 1301. <https://doi.org/10.3390/ph14121301>

3. Belov P.V. Farmakognosticheskoe issledovanie kashtana konskogo obyknovennogo (*Aesculus hippocastanum* L.) kak perspektivnogo istochnika biologi-cheski aktivnykh veshchestv : spetsial'nost' 14.04.02 «Farmatsevticheskaya khimiya, farmakognoziya»: dissertatsiya na soiskanie uchenoi stepeni kandidata farmatsevticheskikh nauk, 2020. 164 p. (In Russ.)

4. Idris S., Mishra A., Khushtar M. Phytochemical, ethanomedicinal and pharmacological applications of escin from *Aesculus hippocastanum* L. towards future medicine. *J Basic Clin Physiol Pharmacol*. 2020; 31(5). <https://doi.org/10.1515/jbcpp-2019-0115>

5. Owczarek A., Kołodziejczyk-Czepas J., Woźniak-Serwata J., Magiera A., Kobiela N., Wąsowicz K., Olszewska M.A. Potential activity mechanisms of *aesculus hippocastanum* bark: Antioxidant effects in chemical and biological in vitro models. *Antioxidants (Basel)*. 2021; 10(7): 995. <https://doi.org/10.3390/antiox10070995>

6. Sokolovskaja M.S. Himicheskij sostav i svojstva kashtana konskogo (*Aesculus* L.). primeneniye ego komponentov v

или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

medicine, Modern scientific research: current issues, achievements and INNOVATIONS: collection of articles of the XVI International Scientific and Practical Conference, Penza, 2021: 288-292. (In Russ.)

7. Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiiskoi Federatsii. The State Pharmacopoeia of the Russian Federation. ed. 15. Moscow, 2023. V. 1. Available at: <http://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/> (accessed 03 May 2024).

8. Zanina I.A., Dunilin A.D., Chistyakova A.S., Evsikov F.D. Analiz rynka lekarstvennykh preparatov, sodержashchikh syr'e kashtana konskogo. *J. of Pharmaceuticals Quality Assurance Issues*, 2023; 1(39): 37-42. (In Russ.) <https://doi.org/10.34907/JPQAI.2023.44.69.005>

9. Mustafa S., Akbar M., Khan M.A., Sunita K., Parveen S., Pawar J.S., Massey S., Agarwal N.R., Husain S.A. Plant metabolite diosmin as the therapeutic agent in human diseases. *Curr Res Pharmacol Drug Discov*. 2022; 13: 3. <https://doi.org/10.1016/j.crphar.2022.100122>

10. Hasan S., Khatri N., Rahman Z.N., Menezes A.A., Martini J., Shehjar F., Mujeeb N., Shah Z.A. Neuroprotective potential of flavonoids in brain disorders. *Brain Sci*. 2023; 13(9): 1258. <https://doi.org/10.3390/brainsci13091258>

11. Al-Khayri J.M., Sahana G.R., Nagella P., Joseph B.V., Alessa F.M., Al-Mssallem M.Q. Flavonoids as potential anti-inflammatory molecules: A review. *Molecules*. 2022; 27(9): 2908. <https://doi.org/10.3390/molecules27092901>

12. Ullah A., Munir S., Badshah S.L., Khan N., Ghani L., Poulson B.G., Emwas A.H., Jaremko M. Important flavonoids and their role as a therapeutic agent. *Molecules*. 2020; 25(22): 5243. <https://doi.org/10.3390/molecules25225243>



13. Popiolek-Kalisz J., Fornal E. The impact of flavonols on cardiovascular risk. *Nutrients*. 2022; 14(9): 1973. <https://doi.org/10.3390/nu14091973>
14. Barreca M.M., Alessandro R., Corrado C. Effects of flavonoids on cancer, cardiovascular and neurodegenerative diseases: Role of NF- $\kappa$ B signaling pathway. *Int J Mol Sci*. 2023; 24(11): 9236. <https://doi.org/10.3390/ijms24119236>
15. Zou J., Wang J., Ye W., Lu J., Li C., Zhang D., Ye W., Xu S., Chen C., Liu P., Liu Z. Citri reticulatae pericarpium (Chenpi): A multi-efficacy pericarp in treating cardiovascular diseases. *Biomed Pharmacother*. 2022; 154. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.113626>
16. Tan Y.Q., Lin F., Ding Y.K., Dai S., Liang Y.X., Zhang Y.S., Li J., Chen H.W. Pharmacological properties of total flavonoids in *Scutellaria baicalensis* for the treatment of cardiovascular diseases. *Phytomedicine*. 2022; 107: 154458. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2022.154458>
17. Ohishi T., Miyoshi N., Mori M., Sagara M., Yamori Y. Health effects of soy isoflavones and green tea catechins on cancer and cardiovascular diseases based on urinary biomarker levels. *Molecules*. 2022; 27(24): 8899. <https://doi.org/10.3390/molecules27248899>
18. Mutha R.E., Tatiya A.U., Surana S.J. Flavonoids as natural phenolic compounds and their role in therapeutics: an overview. *Futur J Pharm Sci*. 2021; 7(1): 25. <https://doi.org/10.1186/s43094-020-00161-8>
19. Dunilin A.D., Chistyakova A.S. Izuchenie flavonoidov tsvetkov kashtana konskogo obyknovennogo, 90 years - from a plant to a medicinal product: achievements and prospects: Collection of materials of the jubilee international scientific conference, Moscow, June 10-11, 2021. Moscow: Federal State Budgetary Scientific Institution «All-Russian Scientific Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants», 2021: 196-200. (In Russ.) [https://doi.org/10.52101/9785870191003\\_2021\\_196](https://doi.org/10.52101/9785870191003_2021_196)
20. Geiss F. Osnovy tonkosloinoi khromatografii. M., Mir. 1999. 405 p. (In Russ.)
21. Rudakov O.B., Vostrov I.A., Fedorov S.V. i dr. Sputnik khromatografista. Metody zhidkostnoi khromatografii. Voronezh, Izd-vo «Vodolei». 2004. 528 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.Д. Дунилин** – инженер-химик, аспирант 1-го года обучения кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

**О.В. Тринеева** – профессор кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета, д.ф.н., доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

**A.D. Dunilin** – Chemical Engineer, 1st year post-graduate student of the department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [ad.dunilin@gmail.com](mailto:ad.dunilin@gmail.com), ORCID <https://orcid.org/0000-0001-6792-6877>

**O.V. Trineeva** – grand Ph.D (pharmacy), professor, department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology of the Pharmaceutical Faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [trineevaov@mail.ru](mailto:trineevaov@mail.ru). ORCID <https://orcid.org/0000-0002-1421-5067>

Статья поступила в редакцию 09.05.2024; одобрена после рецензирования 12.07.2024; принята к публикации 17.07.2024.

The article was submitted 09.05.2024; approved after reviewing 12.07.2024; accepted for publication 17.07.2024.



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:661.746

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12414

### **Исследование сорбции пищевых кислот сульфоэтилированным хитозаном с последующим определением методом капиллярного электрофореза**

**Александр Сергеевич Чвилев, Елена Леонидовна Лебедева,  
Юлия Сергеевна Петрова, Людмила Константиновна Неудачина,  
Анастасия Игоревна Городилова**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,  
Россия, a.i.gorodilova@urfu.ru

**Аннотация.** Исследование сорбционного концентрирования пищевых кислот новыми материалами имеет важное значение с точки зрения разработки как технологий их извлечения из различного сырья, так и новых гибридных методов определения. Цель работы – исследование сорбции пищевых кислот (лимонной, винной и щавелевой) сорбентом на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана со степенью сульфозетилирования 0.5 (СЭХ 0.5).

Сорбцию органических кислот СЭХ 0.5 исследовали методом ограниченного объема в диапазоне рН 6.0–10.0 (аммиачный буферный раствор) при различных временах контакта фаз (1, 3, 5 и 24 ч). Исходная концентрация кислоты составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, масса сорбента – 0.02 (или 0.05) г, объем раствора – 10.0 см<sup>3</sup>. Концентрации кислот в растворах до и после сорбции определяли методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс», Россия) в следующих условиях: хроматный фоновый электролит с добавлением ЦТА-ОН и косвенное фотометрическое детектирование при длине волны 375 нм. Установлено, что в этих условиях определение трех пищевых кислот осуществляется селективно в виде их полностью депротонированных анионов. Пределы определения кислот составляют 3–6 мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Установлено, что зависимости степени извлечения винной, щавелевой и лимонной кислот СЭХ 0.5 из аммиачного буферного раствора имеют схожий характер: сорбция является максимальной при рН 6–7 и уменьшается при рН > 7. В наибольшей степени в условиях эксперимента сорбентом извлекается щавелевая кислота. Однако степень ее извлечения не является количественной и составляет 53%.

Значительно увеличить степень извлечения пищевых кислот позволяет использование сорбента в медной или никелевой форме. Наибольшие степени извлечения винной кислоты достигаются при использовании СЭХ 0.5 в никелевой форме (порядка 80 % при рН 9), лимонной кислоты – СЭХ 0.5 в медной форме (100 % при рН 6–7). Максимальные значения степени извлечения щавелевой кислоты СЭХ 0.5 в медной и никелевой форме близки между собой (около 80 % при рН 7).

Результаты проведенных исследований показывают перспективность использования сорбента СЭХ 0.5 при разработке высокочувствительных методик электрофоретического определения винной, щавелевой и лимонной кислот в объектах различной природы (продуктах питания, напитках, лекарственных препаратах).

**Ключевые слова:** капиллярный электрофорез, винная кислота, лимонная кислота, щавелевая кислота, сорбция.

**Благодарности:** исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

**Для цитирования:** Чвилев А.С., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Городилова А.И. Исследование сорбции пищевых кислот сульфозетилированным хитозаном с последующим определением методом капиллярного электрофореза // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 592-600. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12414>



Original article

## Study of sorption of food acids by sulphoethylated chitosan followed by capillary electrophoresis determination

Alexander S. Chvilyov, Elena L. Lebedeva, Yuliya S. Petrova,

Lyudmila K. Neudachina, Anastasia I. Gorodilova<sup>✉</sup>

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

Russian Federation, a.i.gorodilova@urfu.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** The study of sorption concentration of food acids by new materials is important in terms of developing technologies for their extraction from various raw materials as well as new hybrid methods for their determination. The goal of the work was to study the sorption of food acids (citric, tartaric, and oxalic) by a sorbent based on N-2-sulphoethyl chitosan cross-linked with glutaraldehyde with a sulphoethylation degree of 0.5 (SEC 0.5).

The sorption of organic acids by SEC 0.5 was studied by the limited volume method in the pH range of 6.0–10.0 (ammonia buffer solution) at different phase contact times (1, 3, 5, and 24 h). The initial acid concentration was  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, the sorbent mass was 0.02 (or 0.05) g, and the solution volume was 10.0 cm<sup>3</sup>. The concentrations of acids in solutions before and after sorption were determined using capillary zone electrophoresis (CZE) with the Kapel-105M capillary electrophoresis system (Lumex group of companies, Russia) in the following conditions: chromate background electrolyte with the addition of CTA-OH and indirect photometric detection at a wavelength of 375 nm. It was established that in these conditions three food acids were determined selectively in the form of their fully deprotonated anions. The limits of acid determination were 3–6 mmol/dm<sup>3</sup>.

It was found that the dependences of the degree of extraction of tartaric, oxalic, and citric acids by SEC 0.5 from an ammonia buffer solution were similar: sorption reached its maximum at pH 6–7 and decreased at pH > 7. Oxalic acid was extracted by the sorbent to the greatest extent in the experimental conditions. However, the degree of its extraction was not quantitative and amounted to 53%.

The use of a sorbent in copper or nickel form allowed significantly increasing the degree of extraction of food acids. The highest degrees of extraction of tartaric acid were achieved when using SEC 0.5 in nickel form (about 80% at pH 9) and SEC 0.5 in copper form for citric acid (100% at pH 6–7). The maximum values of the degree of extraction of oxalic acid by SEC 0.5 in copper and nickel form were similar (about 80% at pH 7).

The results of the conducted studies showed the potential of using the SEC 0.5 sorbent in the development of highly sensitive methods for the electrophoretic determination of tartaric, oxalic, and citric acids in various objects (food products, beverages, medicines).

**Keywords:** capillary electrophoresis, tartaric acid, citric acid, oxalic acid, sorption.

**Acknowledgements:** the study was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Development Programme for the Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin in accordance with the Priority-2030 programme of academic strategic leadership.

**For citation:** Chvilyov A.S., Lebedeva E.L., Petrova Yu.S., Neudachina L.K., Gorodilova A.I. Study of sorption of food acids by sulphoethylated chitosan followed by capillary electrophoresis determination. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(4): 592-600. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12414>

### Введение

Органические кислоты (щавелевая (ЩК), винная (ВК) и лимонная (ЛК)) являются важными компонентами продуктов питания и могут выступать в качестве индикаторов их качества. В относительно небольших количествах такие кислоты могут присутствовать и в составе лекарственных средств [1]. Исследование

сорбционного концентрирования пищевых кислот представляет определенный интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, с точки зрения изучения влияния природы сорбата на сорбент, как, например, в случае сорбции тартрат-, цитрат- и оксалат-ионов гидроксиапатитом, являющимся компонентом зубной эмали [2, 3], или извлечения цитрат-ионов гелеобразными оксигидроксидами, при определен-



ных условиях сопровождающегося растворением последних [4]. Во-вторых, сорбция [5] и электродиализ с мембранами на основе ионообменников [6] применяются для очистки и кондиционирования вин и соков, а также получения пищевых кислот, что также определяет необходимость изучения сорбционных свойств соответствующих материалов. В-третьих, применение сорбционного разделения и концентрирования пищевых кислот может позволить определять низкие их концентрации с использованием доступных методов анализа, характеризующихся относительно небольшой чувствительностью и селективностью, таких, например, как капиллярный электрофорез [7]. Данный метод по сравнению с основной альтернативой – ВЭЖХ – выгодно отличается высокой эффективностью разделения и отсутствием необходимости использования токсичных органических растворителей и дорогостоящих хроматографических колонок [8].

Перспективным материалом для извлечения органических соединений является биосовместимый полимер природного происхождения – хитозан. Сорбенты на основе хитозана могут применяться для извлечения пищевых красителей [9], а также высокомолекулярных соединений [10] и пищевых кислот [11] из вин.

Ранее исследованы сорбционные свойства материалов на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана с различными степенями модифицирования. Установлено, что сорбенты, с одной стороны, характеризуются высокой емкостью по ионам переходных металлов [12], с другой стороны, способны к количественному извлечению органических соединений, как нами показано на примере сорбции аргинина [13]. Настоящая работа продолжает исследования сорбционных свойств N-2-сульфоэтилхитозана по отношению к органическим соединениям.

Цель работы – изучение сорбции пищевых кислот (винной, лимонной и щавелевой) сорбентом на основе сшитого хитозана со степенью сульфозилирования 0.5 с последующим их определением методом капиллярного электрофореза.

### Экспериментальная часть

Исходные растворы пищевых кислот (винной, щавелевой и лимонной) с концентрацией  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> готовили из реагентов квалификации не ниже х.ч. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных.

Регистрацию электрофореграмм анализируемых растворов проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Льюэкс», Россия), снабженной немодифицированным кварцевым капилляром (внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см), УФ-детектором и источником высокого напряжения. Пробу вводили гидродинамически в течение 10 с при давлении 50 мбар. Анализ проводили при температуре водного термостатирования капилляра 25°C, величине рабочего напряжения -12 кВ и длине волны детектирования 375 нм. Между анализами капилляр промывали фоновым электролитом (ФЭ) в течение 3 минут. В качестве ФЭ использовали хроматный фоновый электролит, содержащий 0.0017 моль/дм<sup>3</sup> оксида хрома (VI), 0.005 моль/дм<sup>3</sup> диэтанолamina и 0.00033 моль/дм<sup>3</sup> гидроксида цетилтриметиламмония.

Значение pH растворов контролировали с помощью лабораторного анализатора жидкости «АНИОН 4100» (ООО НПП «Инфраспак-Аналит», Россия), снабженного стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7.

В качестве сорбента исследован хитозан со степенью сульфозилирования 0.5, сшитый глутаровым альдегидом (СЭХ 0.5). Синтез и идентификация сорбента описаны в [14].

Сорбцию органических кислот СЭХ 0.5 исследовали методом ограниченного

Таблица 1. Пределы обнаружения и определения ВК, ЛК и ЩК  
Table 1. Detection and determination limits for TA, CA, and OA

Кислота	Предел обнаружения, мкмоль/дм <sup>3</sup>	Предел определения, мкмоль/дм <sup>3</sup>
ВК	1.0	2.9
ЛК	1.8	6.1
ЩК	2.8	4.6

объема в диапазоне рН 6.0-10.0 (аммиачный буферный раствор). Исходная концентрация кислоты составляла  $5 \cdot 10^{-5}$  (или  $1 \cdot 10^{-4}$ ) моль/дм<sup>3</sup>, масса сорбента – 0.02 (или 0.05) г, объем раствора – 10.0 см<sup>3</sup>. Время контакта фаз составляло 1, 3, 5 и 24 ч. Концентрацию кислоты в растворах до и после сорбции определяли методом КЗЭ в оптимизированных условиях. По полученным данным рассчитывали значения степени извлечения кислоты ( $R$ , %) и сорбции (мкмоль/г).

В аналогичных условиях исследовали сорбцию винной кислоты СЭХ 0.5 в присутствии никеля (II). При этом концентрация кислоты в растворе составляла  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, никеля (II) –  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В таких же условиях исследована сорбция органических кислот СЭХ 0.5 в медной (или никелевой) форме. В соответствующую форму сорбент переводили следующим образом: 1 г СЭХ 0.5 смешивали с 50 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора сульфата меди (II) (или сульфата никеля (II)), оставляли на сутки при периодическом перемешивании, разделяли фазы фильтрованием, промывали сорбент на фильтре дистиллированной водой, оставляли сушиться на воздухе.

### Обсуждение результатов

Для определения органических кислот использовали условия, широко применяемые для определения неорганических ионов [7, 15]: хроматный ФЭ с добавлением ЦТА-ОН и косвенное фотометрическое детектирование. Нами показано, что в этих условиях возможно селективное определение всех трёх аналитов в виде их полностью депротонированных анионов. Градуировочные графики в координатах

«приведённая площадь пика ( $S/t$ ) – концентрация кислоты» линейны в диапазонах от 1 до 100 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Параметры пиков остаются стабильными, как минимум, в течение 48 часов. Рассчитанные значения пределов определения и обнаружения исследуемых органических кислот приведены в табл. 1.

Следующим этапом работы стало исследование сорбции пищевых кислот сорбентом на основе сульфэтилированного хитозана – СЭХ 0.5. Для поддержания постоянного значения рН использовали аммиачный буферный раствор, не содержащий анионов, которые потенциально могли бы мешать электрофоретическому определению анионов исследуемых кислот. Исследование проводили в диапазоне рН 6.0-10.0. На основании значений  $pK_a$  исследуемых кислот [16] установлено, что при рН > 6 ВК и ЩК присутствуют в растворе в полностью депротонированной форме. В растворе трехосновной ЛК с рН 6-7 присутствуют частицы типа  $HA^{2-}$  и  $A^{3-}$ , при рН > 8 – преимущественно цитрат-ионы. Теоретически, извлечение тартрат-, цитрат- и оксалат-ионов СЭХ 0.5 может происходить за счет электростатического взаимодействия с протонированными аминогруппами сорбента или за счет смешаннолигандного комплексообразования при условии присутствия в растворе ионов металла, образующего устойчивые комплексы как с исследуемыми кислотами, так и с функциональными группами сорбента.

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости степени извлечения ЩК СЭХ 0.5 при разных значениях времен контакта фаз. Установлено, что равновесие сорбции достигается в течение 5

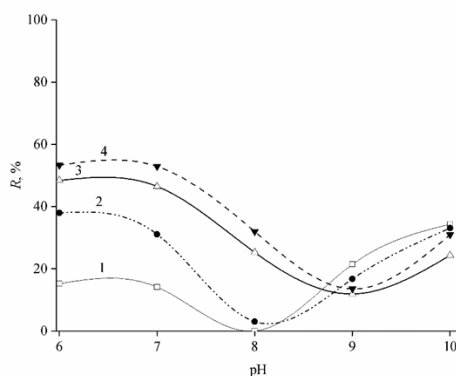


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ЩК из раствора с исходной концентрацией  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> СЭХ 0.5 от pH аммиачного буферного раствора. Условия анализа:  $g(\text{СЭХ } 0.5) = 0.0500$  г;  $V(\text{ЩК}) = 10.0$  см<sup>3</sup>; время контакта фаз: 1 час (1), 3 часа (2), 5 часов (3), 24 часа (4).

Fig. 1. Dependence of the degree of extraction of oxalic acid from the solution on the initial concentration  $1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> SEC 0.5 on the pH of the ammonia buffer solution. Analysis conditions:  $g(\text{SEC } 0.5) = 0.0500$  g;  $V(\text{OA}) = 10.0$  cm<sup>3</sup>; phase contact time: 1 hour (1), 3 hours (2), 5 hours (3), 24 hours (4)

часов, при этом степень извлечения ЩК является максимальной в диапазоне pH 6-7 и составляет около 53%. При  $\text{pH} > 7$  сорбция кислоты уменьшается, что связано с депротонированием аминогрупп в составе сорбента. Зависимости сорбции ВК и ЛК СЭХ 0.5 имеют аналогичный характер. Максимальное значение степени извлечения ЛК составляет порядка 40%. В наименьшей степени СЭХ 0.5 извлекается ВК: значение степени ее извлечения при pH 6-7 не превышает 23%. Относительно низкие степени извлечения данной кислоты можно объяснить большим размером ее молекулы по сравнению с ЩК [5]. Большие значения сорбции ЛК в свою очередь объясняются высокими значениями заряда цитрат-аниона по сравнению с оксалатом и тартратом.

Установлено, что уменьшение исходной концентрации ВК до  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> не приводит к значительному возрастанию степени извлечения кислоты, которая в данном случае не превышает 28%.

Из литературных данных известно [13, 17], что сорбция кислот различными материалами может значительно возрасти в присутствии ионов металлов за счет реализации смешаннолигандного комплексобразования на поверхности сорбентов

с участием их функциональных групп. ВК, ЛК и ЩК образуют устойчивые комплексные соединения с ионами меди (II), железа (III), алюминия (III), титана (IV) [18], сурьмы (III) [19], галлия (III) [20]. С ионом никеля (II) исследуемые органические кислоты образуют средние по прочности комплексы [21]. Поскольку ионы железа (III) и алюминия (III) склонны к гидролизу уже в кислых средах, соли сурьмы (III) в водных растворах также подвергаются гидролизу, к тому же токсичны, а соли галлия (III) и титана (IV) труднодоступны, для дальнейшего исследования сорбции ВК, ЛК и ЩК нами выбраны ионы никеля (II) и меди (II). Немаловажным является и то обстоятельство, что СЭХ 0.5 характеризуется относительно высокой емкостью по меди (II) и никелю (II) [12]. В табл. 2 приведены значения констант устойчивости комплексов, образуемых ионами меди (II) и никеля (II) с исследуемыми кислотами и аммиаком.

Исследована сорбция ВК из раствора с концентрацией  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, содержащего  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> сульфата никеля (II) СЭХ 0.5. Установлено, что введение ионов никеля (II) не приводит к изменению характера зависимости

Таблица 2. Логарифмы констант устойчивости комплексов меди (II) и никеля (II) с некоторыми пищевыми кислотами и аммиаком

Table 2. Logarithms of stability constants of copper (II) and nickel (II) complexes with some food acids and ammonia

Лиганд	Состав комплекса	lgβ		Источник
		Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
БК	MeL	4.61	6.91	[21]
	MeL <sub>2</sub>	3.35	5.65	
ЩК	MeL	3.48	4.65	[21]
	MeL <sub>2</sub>	2.95	3.57	
ЛК	MeL	5.11	н.д.*	[20]
	MeHL	3.36	9.55	
	Me <sub>2</sub> (OH)L	н.д.	4.92	
	Me <sub>2</sub> (OH)L <sub>2</sub>	н.д.	10.85	
	MeH <sub>2</sub> L	1.54	н.д.	
NH <sub>3</sub>	MeL	2.68	3.99	[16]
	MeL <sub>2</sub>	4.80	7.33	
	MeL <sub>3</sub>	6.40	10.06	
	MeL <sub>4</sub>	7.47	12.03	
	MeL <sub>5</sub>	7.99	11.43	
	MeL <sub>6</sub>	7.91	8.90	

\*н.д. – нет данных

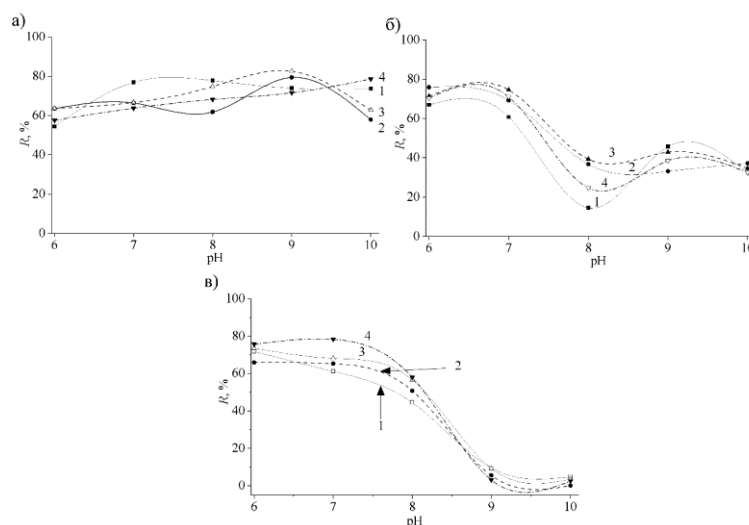


Рис. 2. Зависимость степени извлечения пищевых кислот: ВК (а), ЩК (б), ЛК (в) СЭХ 0.5 в никелевой форме от рН аммиачного буферного раствора. Условия анализа: g(СЭХ 0.5) = 0.0500 г; V = 10.0 см<sup>3</sup>; C = 5.0·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>; время контакта фаз: 1 час (1), 3 часа (2), 5 часов (3), 24 часа (4).

Fig. 2. Dependence of the degree of extraction of food acids: TA (a), OA (b), CA (c) SEC 0.5 in nickel form on pH of the ammonia buffer solution. Analysis conditions: g(SEC 0.5) = 0.0500 g; V = 10.0 cm<sup>3</sup>; C = 5.0·10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>; phase contact time: 1 hour (1), 3 hours (2), 5 hours (3), 24 hours (4)

сорбции ВК от рН и увеличению степени извлечения кислоты. Очевидно, что добавленного количества никеля (II) в данном случае недостаточно для

реализации механизма смешаннолигандного комплексообразования. Поэтому в следующем этапе работы стало исследование сорбции пищевых кислот

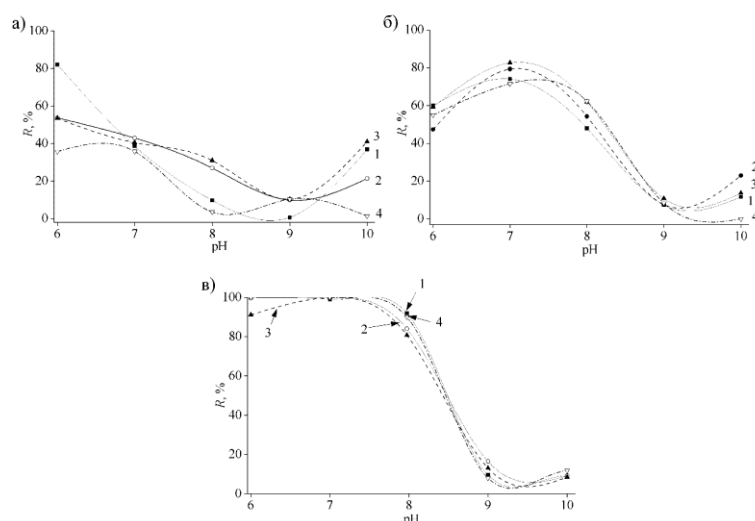


Рис. 3. Зависимость степени извлечения пищевых кислот: ВК (а), ЩК (б), ЛК (в) СЭХ 0.5 в медной форме от pH аммиачного буферного раствора. Условия анализа:  $g(\text{СЭХ } 0.5) = 0.0500 \text{ г}$ ;  $V = 10.0 \text{ см}^3$ ;  $C = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ; время контакта фаз: 1 час (1), 3 часа (2), 5 часов (3), 24 часа (4).

Fig. 3. Dependence of the degree of extraction of food acids: TA (a), OA (b), CA (c) SEC 0.5 in copper form on pH of the ammonia buffer solution. Analysis conditions:  $g(\text{СЭХ } 0.5) = 0.0500 \text{ g}$ ;  $V = 10.0 \text{ cm}^3$ ;  $C = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ; phase contact time: 1 hour (1), 3 hours (2), 5 hours (3), 24 hours (4)

СЭХ 0.5 в никелевой форме. Полученные зависимости приведены на рис. 2.

Установлено, что использование сорбента в никелевой форме позволяет значительно повысить степень извлечения всех исследуемых пищевых кислот. Зависимости сорбции ЛК и ЩК от pH имеют схожий характер: наибольшие значения степени извлечения кислот достигаются при pH 6-7. Уменьшение сорбции при дальнейшем увеличении pH связано с возрастанием концентрации аммиака в системе, что приводит к разрушению комплекса, образуемого никелем (II) с функциональными группами СЭХ 0.5 (как видно из данных табл. 2 комплексы аммиака с никелем (II) характеризуются большей устойчивостью по сравнению с комплексами с пищевыми кислотами). В свою очередь сорбция ВК СЭХ 0.5 в никелевой форме незначительно зависит от pH раствора. Предположительно это может быть связано с включением аммиака в состав смешаннолигандного комплекса с участием ВК и функциональных групп сорбента. Кроме этого, обращает на себя

внимание тот факт, что сорбция ВК и ЩК при pH 9-10 не является нулевой, в отличие от ЛК. Это можно объяснить тем, что для ВК и ЩК наиболее устойчивыми являются комплексы состава  $ML$ , для ЛК –  $ML_2$ . В последнем случае при высоких значениях pH, благоприятствующих наиболее полному связыванию никеля (II) в комплекс, у иона металла-комплексобразователя не остается вакантных орбиталей для связывания с функциональными группами сорбента.

Зависимости сорбции пищевых кислот СЭХ 0.5 в медной форме (рис. 3) имеют схожий вид: степень их извлечения является максимальной в интервале pH 6-7 и далее уменьшается с возрастанием содержания аммиака в системе. По сравнению с сорбцией ВК СЭХ 0.5 в никелевой форме использование сорбента в медной форме приводит к уменьшению степени извлечения данной кислоты. Это связано с тем, что значения констант устойчивости комплексов с аммиаком при переходе от никеля (II) к меди (II) возрастают более



значительно по сравнению с устойчивостью тартратных комплексов (табл. 2). Вследствие данного обстоятельства конкурентное влияние аммиака на сорбцию ВК возрастает. В противоположность этому, использование СЭХ 0.5 в медной форме обеспечивает количественную степень извлечения ЛК, что связано с высокой устойчивостью комплексов, образуемых кислотой с медью (II) (табл. 2). Таким образом, использование сорбента в различных формах позволяет в определенной степени влиять на степень извлечения анионов органических кислот.

### Заключение

Показана возможность определения винной, щавелевой и лимонной кислот методом КЗЭ с косвенным фотометрическим детектированием с пределами определения на уровне 3-6 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Получены зависимости степени извлечения

пищевых кислот СЭХ 0.5 от рН аммиачного буферного раствора. Установлено, что наибольшие степени извлечения винной кислоты достигаются при использовании СЭХ 0.5 в никелевой форме, лимонной кислоты – СЭХ 0.5 в медной форме. Максимальные значения степени извлечения щавелевой кислоты СЭХ 0.5 в медной и никелевой форме близки между собой. Определены значения рН аммиачного буферного раствора, соответствующие наибольшим значениям сорбции исследуемых кислот.

### 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. Mazilnikov G.V., Shimansky A.P., Likhoded Yu.A., Miller S.S. Patent WIPO, no WO 2011/119126 A1, 2011.
2. Janusz W., Skwarek E., Adsorption of the Tartrate Ions in the Hydroxyapatite/Aqueous Solution of NaCl System, *Materials*, 2021; 14 (11): 3039-3055. <https://doi.org/10.3390/ma14113039>
3. Janusz W., Skwarek E., Comparison of Oxalate, Citrate and Tartrate Ions Adsorption in the Hydroxyapatite/Aqueous Electrolyte Solution System, *Colloids Inter.*, 2020; 4 (4): 45-57. <https://doi.org/10.3390/colloids4040045>
4. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Kadyrova G.I., Geleobraznye oksidiroksidy i tsitrat-iony: konkurentsia mezhdru adsorbtsiei i kompleksoobrazovaniem, *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2012; 12(5): 719-724. (In Russ.)
5. Selemenev V.F., Lantsuzskaya E.V., Krisilov A.V., Oros G.Yu., Naumenko L.F., Kharchenko G.Yu., Sorbtsiya pishchevykh kislot polifunktsional'nymi anionoobmennikami. *Vestnik VGU, seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2015; 3: 31-36. (In Russ.)
6. Chermit R.Kh., Chermit E.V., Degtyareva M.S., Zabolotskii V.I., Obmennaya sorbtsiya i

elektricheskaya provodimost' geterogennykh anionoobmennyykh membran v smeshannykh rastvorakh solei vinnoi kisloty, *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(5): 668-675. (In Russ.)

7. Komarova N.V., Kamentsev Ya.S. Prakticheskoe rukovodstvo po ispol'zovaniyu sistem kapillyarnogo elektroforeza «Kapel». Sankt-Peterburg, OOO «Veda». 202 p. (In Russ.)

8. Problemy analiticheskoi khimii. Vol. 18. Kapillyarnyi elektroforez. Ed. Kartsova L.A. Moscow, Nauka Publ., 2014, 444 p. (In Russ.)

9. Pavlova O.V., Kucher A.S., Sorbtionnyi potentsial khitozana k pishchevym krasitel'yam, *Vestnik Grodnenskogo gosudarstvennogo universiteta imeni Yanki Kupaly. Seriya 6. Tekhnika*. 2021; 11(1): 86-96. (In Russ.)

10. Chermit Z.M., Ageeva N.M., Primenenie aktivirovannykh form khitozana dlya obrabotki vinogradnykh vin, *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*. 2016; 4: 51-53. (In Russ.)

11. Gruppi A., Romanini E., Bassani A., Lambri M., Chinnici F., Gabrielli M., Adsorption Capabilities of Fungoid Chitosan Toward Organic Acids in Model Solutions and White Wine, *Food Bioprocess Tech.*, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11947-023-03135-9>

12. Petrova Yu.S., Neudachina L.K., Mekhaev A.V., Pestov A.V., Simple synthesis and chelation capacity of N-(2-sulfoethyl)chitosan, a



taurine derivative, *Carbohydr. Polym.*, 2014; 112: 462-468. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.028>

13. Nurmukhametova K.R., Lebedeva E.L., Petrova Yu.S., Neudachina L.K., Issledovanie sorbtzii arginina sul'foetilirovannym khitozonom s posleduyushchim opredeleniem metodom kapillyarnogo elektroforeza, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2022; 22(6): 856-868. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10892> (In Russ.)

14. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K., Neudachina L.K., Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan, *J. Hazard. Mater.*, 2015; 299: 696-701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>

15. GOST 31867–2012 Voda pit'evaya. Opredelenie soderzhaniya anionov metodom khromatografii i kapillyarnogo elektroforeza. Moscow, Standartinform Publ., 2014, 15 p. (In Russ.)

16. Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii. Moscow, Al'yans Publ., 2007, 447 p. (In Russ.)

17. Ovsyannikova D.V., Bondareva L.P., Grigorova E.V., Vzaimodeistvie metionina s mono- i bifunktsional'nymi karboksil'nymi ionoobmennikami v mednoi forme, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015; 15(4): 532-539. (In Russ.)

18. Babko A.K., Pyatnitskii I.V. Kolichestvennyi analiz. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1962, 508 p. (In Russ.)

19. Kulikova D.I., Kulikova D.M., Shapnik M.S., Izuchenie kompleksoobrazovaniya sur'my (III) s vinnoi kislotoi, *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2007; 3-4: 7-12. (In Russ.)

20. Hyperquad Simulation and Speciation. Available at: <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm> (accessed 25 June 2023)

21. Khalil M.M., Mahmoud R.K., pH-metric studies of acid-base equilibria on the mixed M(II) complexes with R-3-[-1-hydroxy-2(methylamino)ethyl]phenol and some selected carboxylic acids, *J. Iran. Chem. Soc.* 2015; 12(1): 1149-1161. <https://doi.org/10.1007/s13738-014-0576-6>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.С. Чвилев** – студент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Е.Л. Лебедева** – доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, к.х.н., Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Ю.С. Петрова** – заведующий кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Л.К. Неудачина** – доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**А.И. Городилова** – студент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**A.S. Chvilyov** – student, department of analytical and environmental chemistry of the Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

**E.L. Lebedeva** – Ph. D. (chemistry), associate prof., department of analytical and environmental chemistry of the Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

**Yu.S. Petrova** – Ph. D. (chemistry), Head of the department of analytical and environmental chemistry of the Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

**L.K. Neudachina** – Ph. D. (chemistry), associate prof., department of analytical and environmental chemistry of the Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

**A.I. Gorodilova** – student, department of analytical and environmental chemistry of the Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, [a.i.gorodilova@urfu.ru](mailto:a.i.gorodilova@urfu.ru)

Статья поступила в редакцию 13.03.2024; одобрена после рецензирования 02.07.2024; принята к публикации 03.07.2024.

The article was submitted 13.03.2024; approved after reviewing 02.07.2024; accepted for publication 03.07.2024.

## Памяти Анатолия Ивановича Калиничева



Сообщество специалистов по хроматографии понесло значительную утрату – на 83 году ушел из жизни доктор химических наук, физико-химик и теоретик хроматографии - Анатолий Иванович Калиничев. Анатолий Иванович окончил физический факультет МГУ в 1964 году и поступил на работу в Институт электронных математических машин, где предметом исследований были нейронные сети. В 1968 году перешел в Институт физической химии на работу в лабораторию хроматографии под руководством К.В. Чмутова и все последующую научную деятельность посвятил теоретическим разработкам в области хроматографии.

Кандидатская диссертация в области физико-математических наук, посвященная теоретическому описанию нелинейной динамики сорбции, была успешно защищена А.И. Калиничевым в 1973 г. Его дальнейшие исследования

были в области кинетики и динамики многокомпонентных систем, теории фронтальной хроматографии. В 1985 г. Анатолий Иванович защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук. Научная дискуссия с известным специалистом по ионному обмену Фридрихом Гельферихом привела к созданию т.н. «модели Калиничева», принесшей ему мировую известность. Публикации Анатолия Ивановича, среди которых глава в известной монографии «IEX&SE» (M.Dekker, 1995), статьи в зарубежной и отечественной академической печати сделали его широко известным среди отечественных и зарубежных специалистов в области ионного обмена и хроматографии.

Анатолий Иванович был желанным гостем на многих международных конференциях – в Германии, Японии, Англии и др. Многолетняя дружба и сотрудничество с директором Института технической химии Исследовательского центра в Карлсруэ Вольфгангом Хёлем способствовало развитию А.И. Калиничевым теории ионного обмена в многокомпонентных системах. По этой тематике в 2006 г. Анатолий Иванович читал лекции в четырех университетах Тайваня. Анатолием Ивановичем была разработана новая модель многокомпонентного массопереноса в бифункциональной матрице для нанокompозитов.

С уходом Анатолия Ивановича Калиничева, к величайшему огорчению, российская наука теряет ученого из плеяды глубоких мыслителей, ученых с мировым именем, прославивших на весь мир отечественную хроматографию.

Объединенная комиссия по хроматографии НСАХ и НСФХ

Коллектив кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Редакция журнала «Сорбционные и хроматографические процессы»

---



# ХРОМАТОГРАФИЯ – ОБЛАСТЬ НАШЕЙ КОМПЕТЕНЦИИ

инновации, технологии, оборудование и расходные материалы

## РАЗРАБАТЫВАЕМ:

- технологии очистки субстанций
- методы выделения и очистки примесей
- сорбенты для всех видов жидкостной хроматографии
- методы контроля безопасности и подлинности продуктов питания и кормов



## ПРОИЗВОДИМ:

- сорбенты для хроматографии
- концентрирующие патроны «Диапак»
- аналитические ВЭЖХ-колонки «Диасфер» и «Наутилус»
- аналитические комплекты для экологического анализа и контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов
- препаративные колонны динамического аксиального сжатия АХИОМА диаметром 100 и 200 мм для очистки субстанций методом ВЭЖХ
- стеклянные колонки аксиального сжатия диаметром от 24 до 450 мм, объемом до 50 л
- автоматизированные хроматографические комплексы низкого давления АХИОМА для очистки субстанций с потоками элюента до 1 литра в минуту

К нам обращаются фармацевтические компании и другие организации для разработки технологий очистки субстанций «под ключ» и наработки стандартных образцов или примесей субстанций, когда это сложно или невыгодно делать на собственном производстве. Мы изучаем и сравниваем существующие методы очистки, опираясь на 30-летний опыт работы, добиваемся целевых показателей, масштабируем результаты, подбираем оборудование и расходные материалы, обучаем персонал заказчика. Не занимаемся технологиями очистки в нормально-фазовом режиме с применением органических растворителей в качестве элюентов.

Рассматриваем работы как по выделению и очистке небольших количеств субстанций или примесей, так и технологии очистки промышленного масштаба. Внедрим технологию на вашем производстве, используя современные непрерывные технологии очистки и колонки большого диаметра, увеличим производительность, снизим риск ошибок, обеспечим устойчивость технологического процесса.



**Biotage**

**ChromaCon**

**KNAUER**

**Kromasil**

### ПРЕДСТАВЛЯЕМ ПРОДУКЦИЮ:

- **Biotage AB (Швеция)** – пробоподготовка, органический и пептидный синтез
- **Chromacon (Швейцария)** – препаративные системы для непрерывной хроматографии
- **Knauder GmbH (Германия)** – препаративная и аналитическая хроматография
- **Nouryon (Швеция)** – сорбенты и колонки для хроматографии
- **A.I.T.France (Франция)** – оборудование для безопасной работы с растворителями

Увеличьте производительность пептидного и органического синтеза, используя микроволновые реакторы Initiator+. Для быстрой очистки полученных соединений используйте флеш-хроматографы Select. Высокоскоростные упариватели позволят вам получить готовое вещество из раствора за считанные минуты. Быстрота получения результатов, удобство работы и надежность оборудования – девиз компании Biotage.

Компания Chromacon с препаративной хроматографической системой Contichrom не имеет аналогов в мире. Она позволяет в непрерывном режиме MCSGP нарабатывать высокоочищенные субстанции, а в режиме N-Rich – примеси с производительностью и качеством, не достижимыми традиционными методами.

Препаративные хроматографические системы AZURA позволяют на одном приборе и разрабатывать, и масштабировать метод очистки за счет широкого диапазона скоростей потока и разнообразия используемых модулей в блоках Assistant.

Автоматизированное оборудование Biotage для подготовки проб позволит сделать рутинную работу легкой и займет совсем немного времени, а хроматографические сорбенты и ВЭЖХ-колонки Kromasil (Nouryon) незаменимы, если важна максимальная воспроизводимость от партии к партии как в контроле фармацевтических препаратов, так и в технологиях очистки.

Простое оборудование A.I.T.France обеспечит безопасную работу Вашего персонала с элюентами, содержащими токсические компоненты и растворители.

*Цена свободная*

*Подписка по каталогу «Почта России»,  
подписной индекс ПН132*

*При перепечатке и цитировании  
ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы»  
обязательна*

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

*Авторы статей, опубликованных в данном журнале, декларируют отсутствие явных  
и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией их статей*

Подписано в печать 10.10.2024. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 28.10.2024

Усл. печ. л. 19.76. Тираж 50 экз. Заказ 205

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»

394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5

Тел.: +7 (473) 229-32-87

<http://www.n-kniga.ru> E-mail: [nautyp@yandex.ru](mailto:nautyp@yandex.ru)

6+