

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 24, № 6, 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)
Х.С. Шихалиев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
О.А. Шпигун, член-корреспондент РАН (МГУ, Москва)

Ответственные секретари:

И.В. Воронюк, канд. хим.наук, доц. (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 6, 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
<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)
Kh.S. Shikaliev, 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, № 6



Выходит 6 раз в год

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Власовских Н.С., Груздева А.Н. Метод удерживания кислоты и его мо- дифицированные варианты для разделе- ния компонентов в многокомпонентных кислых растворах (Обзор)	820-846	Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Vlasovskikh N.S., Gruzdeva A.N. Acid Retardation Method and its New Var- iants for the Separation of Components of Complex Solutions (Review)
Романюк Н.А., Шарафан М.В., Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Коржов А.Н., Куренная Е.В. Электропроводность и диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты	847-857	Romanyuk N.A., Sharafan M.V., Achokh A.R., Bondarev D.A., Korzhev. A.N., Kurennaya E.V. Electrical conductivity and diffusion permeability of anion exchange membranes in solutions of sodium chloride and succinic acid
Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Брыксин А.С., Новикова Е.А., Муханова И.М., Колесниченко Д.Л. Получение стандартных газовых и жидких сред хромато-десорбционным способом	858-884	Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Bryksin A.S., Novikova E.A., Sukhanova I.M., Kolesnichenko D.L. Preparation of standard gas and liquid me- dia by chromato-desorption method
Khrisanfov M.D., Samokhin A.S. Selecting initial values for iterative fitting of chromatographic peaks with exponen- tially modified gaussian function	885-895	Khrisanfov M.D., Samokhin A.S. Selecting initial values for iterative fitting of chromatographic peaks with exponen- tially modified gaussian function
Зайцева Е.А., Долгоносов А.М. Теоретический расчет параметров ме- тода трехпараметрической характери- стики хроматографических фаз. II. Па- раметр водородной связи и характери- стика гидрофильности	896-910	Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Theoretical calculation of the parameters of the three-parameter chroma-tographic phase characterization method. II. Hydro- gen bond parameter and hydrophilicity characteristic
Камалова А.Р., Курынцева П.А., Гордеев А.С., Данилова Н.В., Платонов В.И., Селивановская С.Ю. Сравнительная оценка методов опреде- ления эмиссии CO ₂ из почвы	911-923	Kamalova A.R., Kuryntseva P.A., Gordeev A.S., Danilova N.V., Platonov V.I., Selivanovskaya S.Yu. Comparative assessment of methods for determining CO ₂ emissions from soil
Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Королев А.А., Викторова Е.Н. Газохроматографическая оценка профи- ля серосодержащих соединений в соста- ве ароматических фракций	924-933	Kanateva A.Yu., Kurganov A.A., Korolev A.A., Victorova E.N. GC evaluation of the sulfur containing compounds profile in the petroleum aro- matic fractions
Платонов В.И., Платонов И.А., Орлова Л.В., Платонова С.А., Новикова Е.А., Курепов А.Н. Измерение эмиссии метана и оксида азота (I) методом газовой хроматографии с ис- пользованием планарных микрофлюидных систем	934-943	Platonov V.I., Platonov I.A., Orlova L.V., Platonova S.A., Novikova E.A., Kurepov A.N. Measurement of methane and nitric oxide (I) emissions by gas chromatography using planar microfluidic systems

Kalambet Yu.A., Kozmin Yu.P.
Fast calculation of exponentially modified functions

Платонов В.И., Платонов И.А., Орлова Л.В., Платонова С.А., Колесниченко И.Н., Сакс А.В.
Разработка аналитического комплекса на основе портативного хроматографа «ПИА» для исследования эмиссии парниковых газов

Гавлина О.Т., Карпюк Е.А., Иванов В.А., Каргов С.И.
Влияние температуры на обмен ионов цинка и натрия на полиметакриловом катионите и возможности его использования в разделительных процессах

Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Буланова А.В.
Сорбция флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, на октадецилсиликагеле в условиях ОФ ВЭЖХ

Дейнека В.И., Симаков С.В., Пронин И.С., Дейнека Л.А., Блинова И.П., Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В.
Влияние гидроксильных и метоксильных групп на удерживание некоторых фенольных соединений

Салтыкова С.Н., Карапетян К.Г., Коршунов А.Д., Назаренко М.Ю., Дорош И.В.
Сорбция ионов никеля зольными остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения

Дахновец А.И., Бессонова Т.А., Озолин О.Н., Тутукина М.Н.
Поиск белков, сорбирующихся на некодирующие РНК гена *ixuR* в *Escherichia coli* K-12

Винокуров М.М., Дедов Я.И., Селиванова Н.В., Епринцев А.Т.
Использование диоксида кремния в качестве сорбента для очистки ДНК из ткани печени крыс при бисульфитной конверсии

Гам Фам Тхи, Нгок Фам Тхи Бик, Зяблов А.Н.
Оценка некоторых структурных характеристик пленок с молекулярными отпечатками антибиотиков

Рыбакова Е.В., Коломиец Л.Н. О
Симпозиуме по хроматографии (в рамках XXII Менделеевского съезда, Федеральная территория Сириус), 08-10.10.2024

944-955

956-964

965-974

975-993

994-1002

1003-1014

1015-1022

1023-1030

1031-1035

1036-1043

Kalambet Yu.A., Kozmin Yu.P.
Fast calculation of exponentially modified functions

Platonov V.I., Platonov I.A., Orlova L.V., Platonova S.A., Kolesnichenko I.N., Saks A.V.
Development of an analytical complex based on the portable chromatograph “PIA” for studying greenhouse gas emissions.

Gavlina O.T., Karpyuk E.A., Ivanov V.A., Kargov S.I.
Influence of temperature on the exchange of zinc and sodium ions on polymethacrylic cationite and the possibility of its use in separation processes

Raznitsyna V.M., Shafigulin R.V., Vinogradov K.Yu., Bulanova A.V.
Sorption of flavonoids from aqueous acetonitrile solutions containing imidazolium ionic liquids on octadecyl silica gel under RP-HPLC conditions

Deineka V.I., Simakov S.V., Pronin I.S., Deineka L.A., Blinova I.P., Selemenov V.F., Eliseeva T.V.
The influence of hydroxyl and methoxyl groups on the retention of some phenolic compounds.

Saltykova S.N., Karapetyan K.G., Korshunov A.D., Nazarenko M.Yu., Dorosh I.V.
Adsorption properties of oil shale ash residues of Leningradskoye field

Dakhnovets A., Bessonova T.A., Ozoline O.N., Tutukina M.N.
Search for the proteins bound to the non-coding RNAs synthesized from the *ixuR* gene in *Escherichia coli* K-12.

Vinokurov M.M., Dedov Ya.I., Selivanova N.V., Eprintsev A.T.
The use of silicon dioxide as a sorbent for purification of DNA from rat liver tissue during bisulphite conversion

Gam Pham Thi, Ngoc Pham Thi Bich, Zyablov A.N.
Evaluation of some structural characteristics of films with molecular imprints of antibiotics

Ryakova E.V., Kolomiets L.N.
About the Symposium on Chromatography (at the XXII Mendeleev Congress, Sirius Federal Territory), 08-10.10.2024



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12563

Метод удерживания кислоты и его модифицированные варианты для разделения компонентов в многокомпонентных кислых растворах (Обзор)

Руслан Хажсетович Хамизов[✉], Анна Наумовна Крачак,
Наталья Сергеевна Власовских, Александра Николаевна Груздева

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
Москва, Россия, khamiz@mail.ru[✉]

Аннотация. В обзорной статье описан метод удерживания кислоты (AcidRetardation) для переработки концентрированных многокомпонентных растворов с разделением солей и кислот в нанопористых сорбционных материалах. Проанализирован механизм разделения. Концентрированные кислоты в фазе сорбционного материала с низкой диэлектрической проницаемостью образуют молекулы или слабогидратированные ионные пары малого размера, которые легко проникают в нанопоры и удерживаются там за счет сил молекулярной сорбции. Соли, образующие более гидратированные и слабосвязанные ионные пары, проходят через пористую среду без торможения. Стандартные циклические AR-процессы применимы только в том случае, когда отделяемые от кислоты соли хорошо растворимы. В реальных многокомпонентных растворах сульфатного или фосфатного типа, содержащих железо, щелочноземельные металлы, стандартный метод бесполезен. Описан новый вариант метода, актуальный для химической технологии. Этот вариант основан на закономерностях стабилизации пересыщенных растворов и коллоидных систем в высокопористых средах. Отличительной особенностью варианта является использование разбавленных кислотных растворов вместо воды на стадиях вытеснения концентрированной кислоты в каждом цикле AR-процесса. Приведены примеры переработки промышленных растворов с одновременным получением чистых кислот и выделением ценных компонентов, описан также другой вариант метода AR, в котором разделение осуществляется в сорбционной колонке с двумя несмешивающимися жидкими фазами. Модифицированные AR-процессы перспективны для использования в химической технологии и пробоподготовке для химических анализов.

Ключевые слова: удерживание кислоты, нанопористые среды, иониты, сверхсшитые полимеры, смешанные растворы, электролиты, разделение кислот и солей, фосфорная кислота, очистка, извлечение редкоземельных элементов, колонки с двумя жидкими фазами, пробоподготовка.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Для цитирования: Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Власовских Н.С., Груздева А.Н. Метод удерживания кислоты и его модифицированные варианты для разделения компонентов в многокомпонентных кислых растворах (Обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 820-846. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12563>

Original article

Acid Retardation Method and its New Variants for the Separation of Components of Complex Solutions (Review)

Ruslan Kh. Khamizov[✉], Anna N. Krachak,
Nataliya S. Vlasovskikh, Alexandra N. Gruzdeva

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation, khamiz@mail.ru[✉]

© Хамизов Р. Х., Крачак А. Н., Власовских Н. С., Груздева А. Н., 2024

Abstract. A review article is presented on the Acid Retardation method, which allows the processing of concentrated multicomponent solutions with the separation of salts and acids in nanoporous sorption materials in chemical technology and sample preparation for chemical analyses. Published theoretical and experimental data on separation mechanisms are reviewed. It is shown that the best agreement between theoretical calculations and experimental data occurs for the mechanism, which consists in the fact that concentrated acids in the phase of a sorption material with low dielectric constant form molecules or weakly hydrated ion pairs of small size, which easily penetrate into nanopores and are retained there due to forces molecular sorption. Salts that form more hydrated and weakly bound ion pairs pass through the porous medium without retardation. The reasons for the formation of precipitation in the ion exchanger layer in the case of multicomponent solutions of the sulfate or phosphate type containing iron and alkaline earth metals are analyzed. This effect limits the application of standard cyclic AR processes to systems in which all salts separated from the acid are highly soluble. It is shown that this problem is solved by a new version of the method, which takes into account the regularities of stabilization of supersaturated solutions and colloidal systems in highly porous media. The proposed version involves the use of dilute acid solutions instead of water at the stages of concentrated acid displacement in each AR process cycle. Examples of successful application of the modified AR process for processing industrial solutions with simultaneous production of pure acids and isolation of valuable components are given. A version of the AR method is described in which separation is carried out in a sorption column with two immiscible liquid phases.

Keywords: Acid retardation, Nanoporous media, Ion exchangers, Hyper-crosslinked polymers, Mixed solutions, Electrolytes, Separation of acids and salts, Phosphoric acid, Purification, Extraction of rare earth elements, Columns with two liquid phases, Sample preparation.

Acknowledgments: the work was performed within the framework of the state assignment of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOHI RAS)..

For citation: Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Vlasovskikh N.S., Gruzdeva A.N. Acid Retardation Method and its New Variants for the Separation of Components of Complex Solutions (Review). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 820-846. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2024.24/12563>

Введение

Открытый много лет назад метод разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионообменной смоле – метод Acid Retardation [1], до сих пор кажется интригующим, малоизвестным и представляет интерес с теоретической и практической точек зрения. Процессы, основанные на этом методе, очень просты, не требуют никаких реагентов, кроме чистой воды, для регенерации сорбентов и осуществления повторяющихся рабочих циклов сорбции-десорбции. Простые или стандартные AR-процессы состоят из повторяющихся рабочих циклов. Первая стадия каждого цикла заключается в пропускании смешанного раствора кислоты и соли через слой одного из инертных nanoporous материалов, например, могут быть использованы сверхсшитые полимеры, а также аниониты гелевого типа в анионной форме, равновесной с раствором (чтобы избежать реакций ионного

обмена). В этом случае кислота некоторое время остается в слое сорбционного материала, а раствор солей проходит через него без задержки – происходит разделение. После наступления «проскока» удерживаемая в слое сорбента кислота вытесняется пропусканьем воды через колонку. Этот процесс может быть использован для переработки некоторых сильноокислых технологических растворов и сточных вод в металлургической и химической промышленности, а также перспективен для пробоподготовки в аналитической химии [2-4].

Несмотря на сохраняющийся большой интерес к изучению метода AR [4-20], до сих пор нет единой точки зрения на механизмы процессов разделения. В работах Ферапонтова Н.Б. и соавторов [4-10] предложен механизм извлечения низкомолекулярных электролитов на двухфазных сшитых полиэлектролитах с различным распределением компонентов в фазах. Однако в этих работах осталась неясной причина селективного погло-

щения кислот по сравнению с солями. В.А. Даванков и соавторы [11-20] предложили ион-эксклюзионный механизм, основанный на том, что за счет размерного эффекта ион гидроксония может проникать в матрицу сорбента в большей степени, чем крупные гидратированные катионы металлов. Это проникновение сопровождается дополнительным обменом между сорбентом и внешним раствором низкомолекулярными анионами и водой для обеспечения электронейтральности и механического равновесия. Этот механизм, в принципе, объясняет динамические хроматографические эффекты, наблюдаемые при разделении компонентов в методе удерживания кислоты. Однако остаются вопросы, и они связаны с тем, что в отличие от разделения кислот и солей, при разделении самих солей даже для гидратированных катионов разного размера существенных эффектов практически не наблюдается. Более того, непонятно, почему процессы AR одинаково легко реализуемы при использовании практически нейтральных сверхсшитых полимеров и анионообменников с положительно заряженной матрицей, для которых характерно доннановское вытеснение коионов.

В данной обзорной статье представлены опубликованные в литературе результаты исследований метода кислотного удерживания с целью дальнейшего выяснения механизмов AR-разделения компонентов, а также выявления других закономерностей такого разделения. Основное внимание уделено исследованиям авторов представленной статьи, которые проводились в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН совместно с группой теоретиков физического факультета МГУ. Эти результаты оказались весьма важными для развития и расширения возможностей самого метода удерживания кислоты. Следует отметить, что до сих пор одним из основных ограничений стандартного

варианта метода AR было то, что он был применим только в случае, если отделяемые от кислоты соли легко растворимы. Это возможно только в нитратных и хлоридных средах. При разделении в реальных концентрированных сульфатных или фосфатных средах, содержащих, как правило, щелочноземельные металлы, железо и другие компоненты, стандартные процессы AR становятся бесполезными. Другим ограничением стандартного метода AR является увеличение суммарного объема обработанных растворов по сравнению с исходным раствором. В этих случаях может оказаться полезным другой вариант метода кислотного удерживания, который может быть реализован в слое анионита, в котором свободное (межзерновое) пространство заполнено органической жидкостью, несмешивающейся с водой и водными растворами. Такой подход оказывается особенно удачным для подготовки проб из сильноокислых растворов для элементного анализа атомно-эмиссионными методами.

Простые циклические процессы

На рисунке 1 показаны примеры выходных кривых (концентрации компонентов во фракциях элюата, выходящих из колонки), полученных при разделении кислоты и соли в стандартном AR-процессе для смешанных растворов $Mg(NO_3)_2$ и $Sr(NO_3)_2$ с практически одинаковым начальным соотношением компонентов. Зоны I-III соответствуют последовательным стадиям пропускания концентрированного смешанного раствора через колонку с анионитом в форме NO_3^- снизу вверх. На стадии, обозначенной зоной I, происходит вытеснение воды, которая изначально находилась в свободном объеме и пористом (межзерновом) пространстве слоя анионита. Затем из колонки выходит солевой раствор, отделенный от выходящей позже кислоты, зона III соответствует наступлению

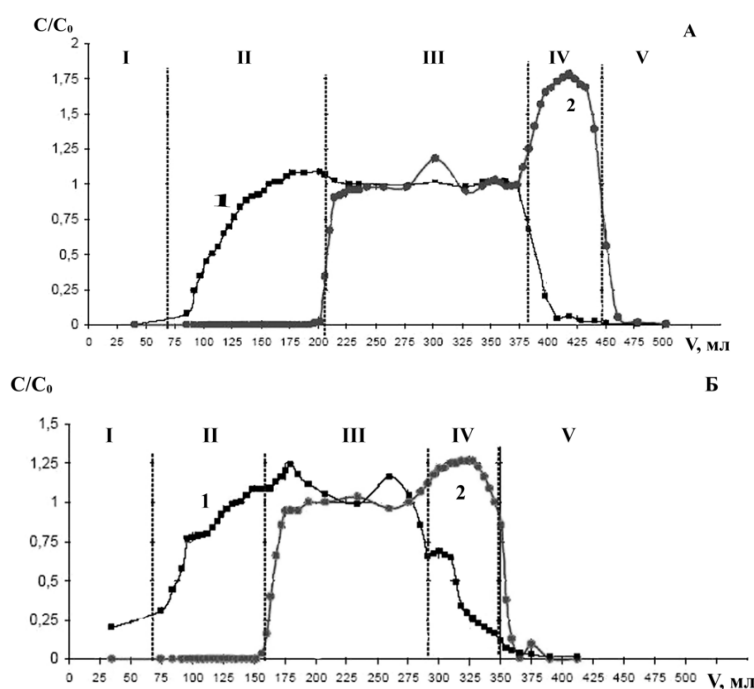


Рис. 1. Выходные кривые AR-разделения компонентов в бинарных растворах : А: 1.33 M HNO_3 – 0.99 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Б: 1.4 M HNO_3 – 0.98 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Исходный ионит АВ-17 в NO_3 -форме: объем слоя – 169 cm^3 ($H=28$ см); скорость потока – 1 $\text{cm}^3/\text{мин}$

Fig. 1. Concentration histories and break-through curves of the AR-separation of components from binary mixtures: А: 1.33 M HNO_3 – 0.99 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Б: 1.4 M HNO_3 – 0.98 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Strong base anion exchanger AV-17 in the NO_3 -form: bed volume – 169 cm^3 ($H=28$ cm); flow rate – 1 cm^3/min .

равновесия, фракции раствора, выходящие из колонки, близки по составу к исходному смешанному раствору, и их можно вернуть в подаваемый раствор. Зоны IV-V соответствуют последовательным этапам регенерации колонки – вытеснению кислоты, удерживаемой анионитом, чистой водой, пропускаемой через слой сверху вниз. После завершения полного рабочего цикла перечисленные операции повторяются. Направления потоков в AR-процессе выбираются таким образом, чтобы не происходило гравитационного размывания концентрационных фронтов, и для этого в слое сорбента менее плотный раствор всегда находится выше более плотного. Для ознакомления показаны все возможные стадии процесса. Понятно, что, изучив закономерности выхода после первого цикла, можно пропустить операцию для зоны III и не получать соответствующие фракции элюата в следующих повторных рабочих

циклах разделения. Также можно остановить процесс в удобной точке в зоне IV и не выполнять следующий этап. Как видно из представленных данных, присутствие в исходном растворе катиона магния вместо стронция при прочих равных условиях существенно увеличивает удерживание кислоты и степень разделения компонентов, судя по объему раствора, выходящего из колонки до достижения нейтральной реакции ($\text{pH} > 5$). Выходные кривые на представленных рисунках построены при постоянной во всех случаях и для всех последовательных стадий скорости пропускания раствора.

Данные по сорбции кислоты, полученные для практически одинаковых по концентрациям смесей азотной кислоты и нитратов различных металлов, приведены на рис. 2. На рисунке сопоставлены участки выходных кривых HNO_3 , соответствующие стадии удерживания кис

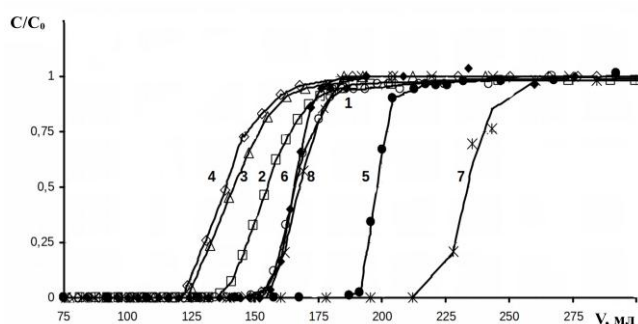


Рис. 2. Выходные кривые удерживания HNO_3 в присутствии нитратных солей различных катионов: 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – Rb^+ , 4 – Cs^+ , 5 – Mg^{2+} , 6 – Sr^{2+} , 7 – Al^{3+} , 8 – La^{3+} .

Fig.2. Concentration histories of the retention of HNO_3 in the presence of nitrate salts formed by various cations: 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – Rb^+ , 4 – Cs^+ , 5 – Mg^{2+} , 6 – Sr^{2+} , 7 – Al^{3+} , 8 – La^{3+} .

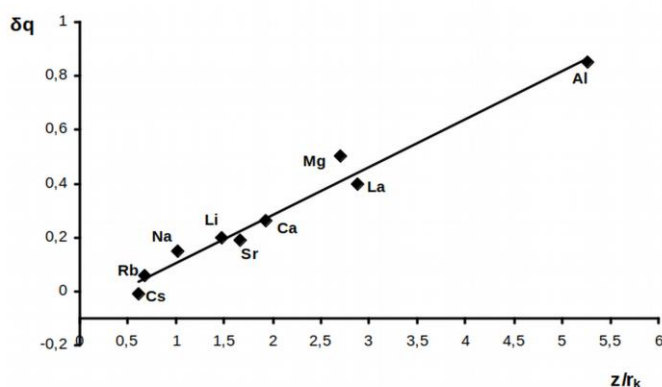


Рис. 3. Дополнительная емкость сильноосновного анионита по кислоте, достигаемая добавлением нитрата металла (1 M) к исходному раствору HNO_3 (1.4 M)

Fig. 3. The additional sorption capacity of a strongly basic anion exchanger for acid, achieved by adding metal nitrate (1 M) to the initial solution of HNO_3 (1.4 M)

лоты, полученные в серии экспериментов, проведенных в идентичных условиях при одной и той же загрузке сильноосновного анионита АВ-17 в исходной NO_3 -форме. В каждом случае после выравнивания концентраций азотной кислоты на входе и выходе из колонки кислоту вытесняли дистиллированной водой. Полученные данные показывают, что в присутствии сопутствующего катиона заметно изменяются характер кривой удерживания кислоты и ее количество, поглощенное анионом. Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, видно, что влияние катиона тем сильнее, чем выше его заряд. Для катионов с одинаковым зарядом наблюдается изменение их влияния на количество удерживаемой кислоты в ряду: $Q_{\text{H}}(\text{Li}) > Q_{\text{H}}(\text{Na}) > Q_{\text{H}}(\text{Rb})$

$> Q_{\text{H}}(\text{Cs})$; $Q_{\text{H}}(\text{Mg}) > Q_{\text{H}}(\text{Ca}) > Q_{\text{H}}(\text{Sr})$; $Q_{\text{H}}(\text{Al}) > Q_{\text{H}}(\text{La})$.

Таким образом, катионы с меньшими ионными радиусами и большими зарядами оказывают более сильное влияние на поглощение кислоты. Эта зависимость наглядно представлена на рис. 3, где показано влияние параметра, равного отношению заряда иона к его кристаллохимическому радиусу, на величину такого параметра, как «избыточное» удерживание азотной кислоты, измеренное в одинаковых условиях для всех солей. Этот параметр определяется как разность равновесных количеств удерживаемой кислоты, измеренных в прочих равных условиях при пропускании исходного смешанного раствора и однокомпонентного раствора кислоты с одинаковой концентрацией

HNO_3 . Все полученные результаты практически ложатся на одну и ту же линейную зависимость. Видно, что природа катиона металла, присутствующего в растворе вместе с кислотой в виде его соли, оказывает существенное влияние на способность анионита удерживать кислоту в методе Acid Retardation [21-23]. По сравнению с удерживанием кислоты из ее однокомпонентного раствора, присутствие в нем соли металла может создавать дополнительную емкость по кислоте, значения которой для катионов различной природы различаются почти на порядок.

Результаты теоретического анализа и механизм разделения

Показанные закономерности, на первый взгляд, соответствуют механизму ионной эксклюзии, упоминавшемуся выше. Для выяснения природы селективности к кислотам был проведен теоретический анализ [24, 25], в котором рассматривались другие возможные механизмы разделения. Они основывались на том, что в концентрированных растворах и в средах с пониженной диэлектрической проницаемостью кислоты диссоциируют слабее и могут существовать в виде молекул или прочно связанных ионных пар. Такие компоненты могут наравне с водой участвовать в конкурентных процессах сольватации матрицы анионообменной смолы, несущей избыточный заряд, и сольватации заряженных противоионов в фазе ионообменной смолы. Они также могут легко проникать в наноразмерные поры по сравнению с ионами с большой гидратной оболочкой, каковыми являются ионы, образующиеся при диссоциации солей во внешнем растворе. Рассмотрены возможные механизмы конкурентной сольватации [24] и молекулярной сорбции (удержания) кислот [25]. Физические модели и теоретические концепции, использованные в этих работах, были практически одинаковыми и базировались на новом подходе к расчету коэффициентов активности ионов в

многокомпонентных системах, разработанным Н.А. Тихоновым и соавторами [26-29]. Поскольку в указанных работах все описано достаточно подробно, здесь мы не будем приводить математические аспекты теории. Рассматривается двухфазная физическая модель, состоящая из внешнего и «внутреннего» растворов. Последний представляет собой жидкую фазу внутри анионной смолы гелевого типа или в нанопорах сверхсшитого сополимера. Для расчета энергий перехода молекулярных и ионных компонентов между фазами и их равновесного распределения используется подход, близкий к теории Дебая-Хюккеля, но отличающийся тем, что учитываются объемы, занимаемые компонентами в соответствующих фазах. Одним из основных результатов и критериев корректности разработанной модели является возможность расчета так называемого среднего значения диэлектрической проницаемости в сложных многокомпонентных водных средах. В этих расчетах используется тот факт, что низкочастотный предел диэлектрической проницаемости воды при нормальных условиях может изменяться от 78 в массе свободной воды до 2 в оболочке гидратного иона [30]. Последнее обусловлено тем, что в гидратной оболочке молекулы воды уже поляризованы, а диполи уже ориентированы поляризующим ионом так, что внешнее электрическое поле такой воды уже не ослабляется. На рис. 4 представлен расчет зависимостей усредненной диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ) от концентрации растворенной в нем соли. Как видно из рисунка, приведенные расчетные кривые для концентрированных однокомпонентных растворов удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами, полученными другими авторами в независимых условиях [31].

Эти результаты подтверждают адекватность разработанной модели, использованной, в том числе, в работе [24]. Мо-

делирование с учетом характеристик различных органических мономеров и структуры сорбционных материалов показывает, что во внутреннем растворе нейтрального сорбента, например, сверхшитого полистирола, значения ϵ могут достигать значений от 20 до 10 в зависимости от концентрации электролитов. В анионите с заряженными функциональными группами и нейтрализующими противоионами значения диэлектрической проницаемости могут быть еще ниже. На рис. 5 представлены расчетные зависимо-

сти константы диссоциации азотной кислоты от диэлектрической проницаемости растворителя. Видно, что практически полностью диссоциированная в чистой воде HNO_3 при значениях $\epsilon < 20$ переходит в слабую кислоту преимущественно в молекулярной форме. Полученные результаты подтверждаются экспериментальными табличными данными [32] по константам диссоциации азотной кислоты в различных органических растворителях. Зависимость ее константы диссоциации от значений ϵ для различных органических соединений имеет примерно такой

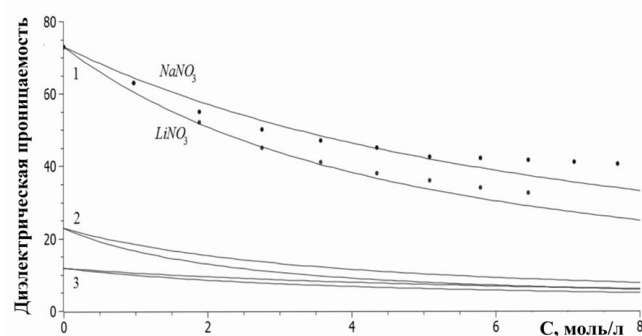


Рис. 4. Зависимость усредненной диэлектрической проницаемости растворителя от концентрации растворенной соли. 1 – внешний раствор; 2, 3 – внутренний раствор в зерне сорбента при отсутствии (2) и наличии заряженных функциональных групп. Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные [31].

Fig. 4. Dependence of the average dielectric constant of the solvent on the concentration of the dissolved salt. 1 – external solution; 2, 3 – internal solution in the sorbent grain in the absence (2) and the presence of charged functional groups. Solid lines are calculated data, points are experimental data.

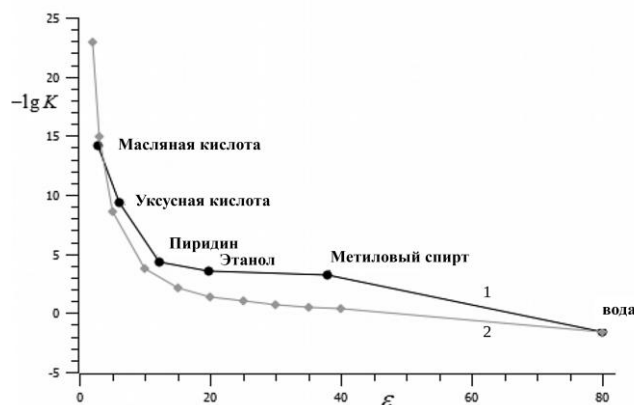


Рис. 5. Константы диссоциации азотной кислоты в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. 1 – экспериментальные данные, 2 – расчётная кривая

Fig. 5. Dissociation constants of nitric acid in solvents with different dielectric constants.
 1 – experimental data, 2 – calculated data

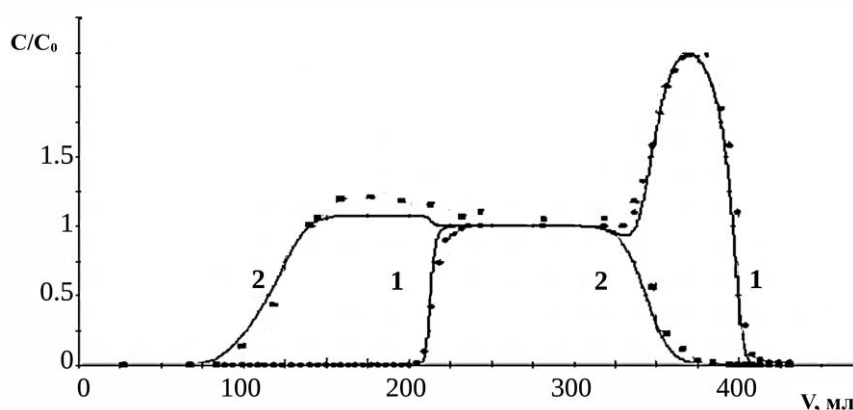


Рис. 6. Выходные кривые компонентов в AR-процессе разделения HNO_3 (1) и LiNO_3 (2) из смешанного раствора азотной кислоты 1.4 М и нитрата лития 2.45 М.

Fig. 6. Concentration histories of the components in the AR-process of separating HNO_3 (1) and LiNO_3 (2) from a mixed solution of nitric acid 1.4 M and lithium nitrate 2.45 M.

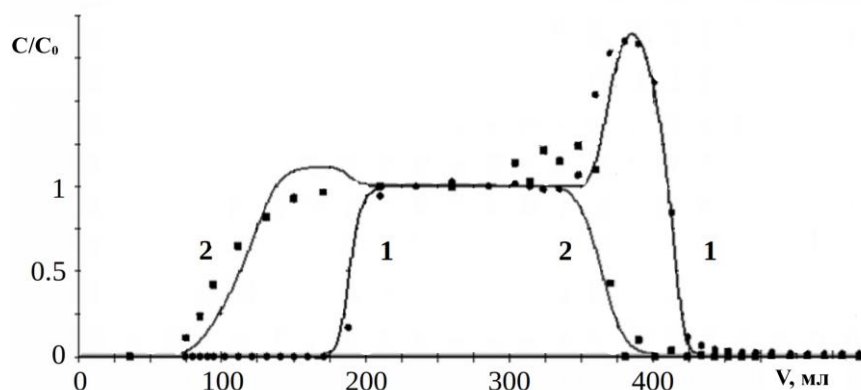


Рис. 7. Выходные кривые компонентов в AR-процессе разделения HNO_3 (1) и NaNO_3 (2) из смешанного раствора 1.4 М азотной кислоты и 2,96 М нитрата натрия.

Fig. 7. Concentration histories of the components in the AR-process of separating HNO_3 (1) and NaNO_3 (2) from a mixed solution of 1.4 M nitric acid and 2.96 M sodium nitrate.

же вид, как и расчетная теоретическая кривая. Таким образом, предложенный ранее в [11-20] механизм ионной эксклюзии должен быть скорректирован. Ситовой эффект, ответственный за разделение кислот и солей в методе AR, определяется молекулярным поглощением кислоты и исключением сильно гидратированных и имеющих большой размер ионных пар солей. При этом изначально обеспечивается электронейтральность, а доннановское отталкивание коионов мало влияет на процесс разделения как в анионите, так и в нейтральном нанопористом сорбенте.

Возможность вытеснения кислот водой на стадиях регенерации в AR-

процессах определяется конкурентной сольватацией между водой и полярными молекулами кислот. Модель динамики сорбции, построенная с учетом молекулярного удерживания кислоты и конкурентной сольватации [24,25,33], позволяет адекватно описывать реальные процессы разделения в колоннах, что демонстрируется сравнением экспериментальных и расчетных кривых на рис. 6 и 7.

Сложные AR-процессы в коллоидных системах

Приведенные выше простые примеры процессов были интересны для объяснения механизма разделения кислот и со

Таблица 1. Состав экстракционной фосфорной кислоты, использованной в экспериментах
Table 1. Composition of the industrial wet phosphoric acid used in experiments

Макрокомпоненты, %		Редкоземельные элементы, мг/л	
P ₂ O ₅	26.6	Ce	311
SO ₃	2	Nd	158
F	1.8	La	128
CaO	0.1	Pr	42
Na ₂ O	0.06	Gd	28
K ₂ O	0.01	Sm	27
SiO ₂	1.1	Dy	16
Al ₂ O ₃	0.44	Eu	8.3
Fe ₂ O ₃	0.26	Er	7
MgO	0.053	Yb	4

лей. Однако они малопригодны для практического применения, поскольку перерабатываемые кислые растворы не должны содержать компонентов, приводящих к образованию малорастворимых соединений и сопутствующих осадков в нейтральной среде. Это условие возникает из-за того, что сам процесс разделения предполагает переход солей в нейтральный раствор на стадии удерживания кислоты. В реальной промышленной практике любой процесс кислотного выщелачивания ценных компонентов из природного сырья связан с образованием многокомпонентного раствора, содержащего компоненты, например, соли железа, устойчивые только в кислой среде. Более того, для вскрытия руд часто используют серную кислоту, которая образует нерастворимые сульфаты со щелочноземельными элементами. Наконец, существуют весьма масштабные процессы, которые приводят к образованию малоустойчивых коллоидных многокомпонентных систем независимо от типа кислоты, используемой для разложения природного сырья. Ниже – несколько реальных примеров систем, к которым стандартные AR-процессы неприменимы и их следует модифицировать.

Переработка экстракционной фосфорной кислоты. Промышленная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) пересыщена большим количеством примесей малорастворимых фосфатных и сульфат-

ных соединений, которые самопроизвольно, но медленно выпадают из нее в осадок. Из-за высокой степени загрязненности ЭФК не может быть напрямую использована для производства некоторых современных продуктов, например, высококачественных растворимых удобрений. С другой стороны, в зависимости от исходного сырья, некоторые сорта промышленных фосфорных кислот содержат ценные компоненты, в частности, до 1 кг/т редкоземельных элементов (РЗЭ). Актуальность разработки нового AR-процесса, изложенного ниже, была обусловлена возможностью одновременного решения двух задач: очистки фосфорной кислоты и извлечения РЗЭ. В таблице 1 приведен состав промышленной экстракционной фосфорной кислоты, использованной в экспериментах.

Попытки использовать стандартную методику простых AR-процессов, описанную выше, для переработки экстракционной фосфорной кислоты не увенчались успехом. Во всех экспериментах происходило осаждение малорастворимых веществ в слое ионообменной смолы. При комнатной температуре такое осаждение происходило достаточно медленно и после того, как фронт солевого раствора со средой, близкой к нейтральной, достигал верха колонн. В экспериментах с горячей ЭФК осаждение происходило сразу после начала стадии поглощения кислоты (температурные условия задавались заинтересованностью



Рис. 8. Начальная и конечная стадии процесса осаждения в слое ионита в фосфатной форме при пропускании горячей ЭФК через колонку по методике стандартного AR-процесса.

Fig. 8. Initial and final stages of the process of precipitation in the bed of ion exchanger in the phosphate form when passing hot EPA through a column in accordance with the technique of the standard AR-process

заказчиков в технологиях, сохраняющих тепло очищенной кислоты для ее дальнейшей промышленной переработки). Первоначально в нижней части колонны, куда поступала исходная кислота, образовывался один или несколько небольших поясов осадков, которые вслед за потоком, но с некоторым запаздыванием, сложным образом перемещались к выходу из колонны. Такое поведение практически полностью соответствует теоретическим представлениям о перколяции многокомпонентных растворов и коллоидов с избыточным содержанием малорастворимых веществ [34]. По окончании стадии удерживания в верхней части колонны скапливалось много осадков в виде одного широкого пояса в слое ионообменной смолы. Стало ясно, что простой циклический AR-процесс неприменим к такой сложной системе, как промышленная фосфорная кислота. На рис. 8 представлены фотографии колонны для начальной (а) и конечной (б) стадий эксперимента с ЭФК. Любая попытка воздействия на сам раствор экстракционной фосфорной кислоты даже после его глубокой механической фильтрации, например, добавление небольших количеств щелочных веществ или даже разбавление водой, мгновенно приводили к появлению осадка.

Может показаться, что инструменты управления процессом разделения компонентов ЭФК практически полностью отсутствуют, т.е. нет возможности преодолеть проблему образования осадков. Тем более, не представляется возможным реализовать многократно повторяющиеся циклы кислотного удерживания в слое сорбента с отделением солевых компонентов. Однако необходимо различать поведение пересыщенных растворов и коллоидных систем в свободном объеме жидкости и в пористой среде. Ранее были разработаны теория и практика ионообменных процессов, сопровождающихся эффектом изотермического пересыщения [35-38], в основу которых легли следующие причины стабилизации пересыщенных растворов в слое гелевой ионообменной смолы:

- стабилизация внутри нанопор носит термодинамический характер и связана с невозможностью достижения критического размера зародыша кристаллизации по Гиббсу для большинства известных систем;

- стабилизация во внешнем слое – в свободном объеме между зернами сорбента (если использовать двухслойную модель, описанную выше в теоретическом анализе) носит кинетический характер;

тер и связана с тем, что из-за иммобилизации коллоидных частиц на поверхности зерен ионита наиболее быстрый из механизмов кристаллизации, а именно броуновское взаимодействие этих частиц, перестает быть определяющим; начинается более медленный процесс, определяемый механизмом роста отдельных зародышей за счет «переноса» на молекулярном уровне. В ионообменном процессе само изотермическое пересыщение (эффект IXISS) связано с равномерным распределением функциональных групп на молекулярном уровне. При этом уровень концентрации образующегося малорастворимого вещества ограничен и не может превышать концентрацию таких групп. В AR-процессе такого ограничения нет, и через пористую среду проходит коллоидная система с произвольным содержанием веществ, способных к осаждению. За исключением этого отличия, в системе нанопористая смола в контакте с пересыщенным раствором (коллоидная дисперсия) остальные закономерности полностью совпадают.

В стандартном AR-процессе до пропускания через колонку смешанного кислотного-солевого раствора объем между зернами гранулированной загрузки заполнен чистой водой. После начала процесса фронт извлекаемых из кислоты солевых компонентов сразу попадает в нейтральную среду. Представим, что вместо воды мы будем использовать слабый раствор той же фосфорной кислоты, заполняющий слой. Ее концентрация может быть пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией обрабатываемой ЭФК. В соответствии с рассмотренными выше механизмами конкурентной сольватации и молекулярной сорбции, при достижении фронтом солевых компонентов определенной точки и резком повышении концентрации электролита значительная часть кислоты оказывается на поверхности сорбционного материала, поскольку значительная часть коллоидных частиц

также оказывается на поверхности в соответствии с механизмом IXISS-эффекта. Получается, что динамическая пленка коллоидных частиц будет перемещаться в среде, насыщенной кислотой. Можно предположить, что в этом случае седиментация существенно замедлится и AR-процессы в сложных системах могут протекать более устойчиво. Проверка этой гипотезы на множестве многокомпонентных жидких концентратов кислотной обработки различного природного силикатного и фосфатного сырья [33, 39-45] показывает, что всегда можно подобрать условия для реализации устойчивых процессов разделения путем кислотного удерживания без осадкообразования в колоннах. Что касается экстракционной фосфорной кислоты, то для проведения многократных циклических процессов разделения в модифицированном AR-процессе достаточно использовать в качестве десорбирующего агента вместо воды 0.1-0.4 М растворы фосфорной кислоты (в зависимости от температуры [39-42]). Когда речь идет не о предотвращении осаждения солей (типа сульфата кальция), а о гидроксидах переходных металлов, может быть предложено совсем простое обоснование возможности безреагентного осуществления устойчивых циклических AR-процессов. Для того, чтобы предотвратить осаждение, например, гидроксида железа достаточно иметь в свободном объеме слоя ионита концентрации кислоты на уровне $pH < 2$. В тоже время, на завершающих стадиях каждого цикла AR-процесса из колонки вытесняются высококонцентрированные растворы кислоты, очищенной от соли. Эту кислоту можно использовать для приготовления (смешением с водой) слабокислотных десорбирующих растворов в каждом последующем цикле, так чтобы на стадии поглощения кислоты после указанного последующего цикла в свободном объеме находилась не чистая вода, а разбавленный кислотный раствор.

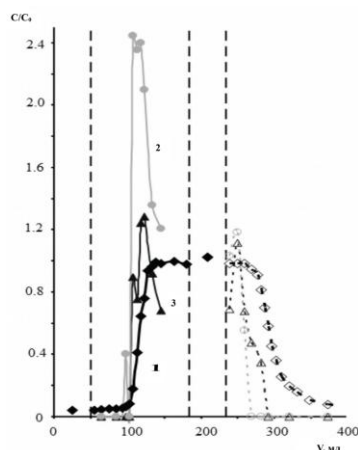


Рис. 9. Выходные кривые некоторых компонентов в одном из повторяющихся циклов переработки ЭФК на анионите LEWATIT Mono Plus M500 в равновесной анионной форме с использованием модифицированного AR-процесса. 1 – кислота, 2 – неодим и церий, 3 – церий, лантан и титан. Сплошные линии соответствуют стадии удерживания, пунктирные линии – стадии десорбции кислоты. Вытесняющий агент – 0.15 М раствор H_3PO_4 . Температура, поддерживаемая в течение всего цикла – 65°C

Fig. 9. Break-through curves of some components in one of the repetitive cycles of WPA processing on the LEWATIT Mono Plus M500 anion exchanger in equilibrium anionic form using a modified AR-process. 1 – Acid, 2 – neodymium and cerium, 3 – cerium, lanthanum and titanium. Solid lines correspond to the retention stage, dotted lines – to the acid desorption stage. Displacing agent – 0.15 M H_3PO_4 solution. Temperature maintained throughout the cycle – 65°C

На рис. 9 и 10 приведены примеры выходных кривых разделения компонентов промышленной ЭФК на лабораторных колонках с сильноосновными анионитами, взятыми в равновесных анионных формах. Вертикальные линии на представленных графиках показывают границы между объемами фракций, соответствующими различным стадиям процесса. В связи с совпадением спектральных аналитических линий для ряда элементов, в том числе, РЗЭ, некоторые кривые на рисунке приведены для двух или трех компонентов, определяемых вместе

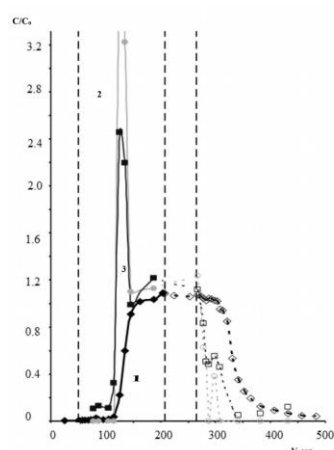


Рис.10. Выходные кривые некоторых компонентов в одном из повторяющихся циклов обработки ЭФК на анионите АВ-17 в модифицированном AR-процессе. 1 – кислота, 2 – неодим и церий, 3 – церий, лантан и титан. Сплошные линии соответствуют стадии удерживания, пунктирные линии – стадии десорбции кислоты. Вытесняющий агент – 0.15 М раствор H_3PO_4 . Температура – 65°C

Fig.10. Break-through curves of some components in one of the repeating cycles of EPA processing on the AV-17 anion exchanger in the modified AR-process. 1 – Acid, 2 – neodymium and cerium, 3 – cerium, lanthanum and titanium. Solid lines correspond to the retention stage, dotted lines – to the acid desorption stage. Displacing agent – 0.15 M H_3PO_4 solution. Temperature – 65°C

при анализе. При пропускании раствора ЭФК через колонку, предварительно обработанную 0.4 М раствором фосфорной кислоты, сначала происходит вытеснение этого раствора из порового пространства и свободного объема, затем собственно стадия удерживания кислоты. Затем происходит вытеснение из колонки исходного раствора ЭФК и, наконец, стадия вытеснения очищенной фосфорной кислоты. Отличительной особенностью представленных данных является то, что наблюдается высокая степень концентрирования солевых компонентов, при этом

Таблица 2. Очистка фосфорной кислоты одновременно с отделением РЗЭ в модифицированном AR-процессе.

Table 2. Purification of phosphoric acid simultaneously with the extraction of REM by a modified AR- process

Растворы	Составы							
	H ⁺ , экв/дм ³	Ca, мг/дм ³	Ce, мг/дм ³	Fe, мг/дм ³	La, мг/дм ³	Mn, мг/дм ³	Nd, мг/дм ³	Y, мг/дм ³
Исходная ЭФК	10.6	645	359.25	2277.5	123.5	183	205.75	95
Рециклируемый раствор для регенерации	0.45	0.97	0.71	30.75	0.31	0.15	0.52	0.76
Глубоко очищенная фосфорная кислота (степень очистки)	10.6	162.0	104.5	1598.7	34.13	34.5	57.6	29.08
Очищенная фосфорная кислота (степень очистки)	9.4	43.7	39.5	479.6	13.3	11.7	22.3	10.4

вытесняемая кислота практически не концентрируется. Это обусловлено соотношением концентраций компонентов в исходной ЭФК, в которой концентрация примесей значительно меньше, чем самой кислоты. В вытесняющем агенте концентрация кислоты составляет всего несколько процентов от концентрации основного компонента в исходной ЭФК.

При циклическом процессе небольшая часть очищенной кислоты предыдущего цикла может быть использована в качестве чистой кислоты для приготовления десорбирующего агента для каждого последующего цикла. Наиболее чистой кислотной фракцией является хвостовая часть стадии вытеснения кислоты. В таблице 2 приведены примеры составов очищенной кислоты, полученных по предлагаемому модифицированному AR-процессу. Исследования, проведенные совместно со специалистами «Институт им. проф. Я.В. Самойлова, АО «НИУИФ – ФосАгро», а также ООО «NewChem Technology» и «EuroChemGroupAG», показали, что полученная степень очистки ЭФК позволяет использовать очищенный продукт в технологических процессах получения водорастворимых удобрений. В таблице 3 приведены данные по содержанию всех определяемых методом ИСП-МС компонентов в концентратах РЗЭ различных стадий обработки и очистки,

полученных оксалатным методом [33]. Полученный конечный продукт (концентрат 3) по совокупности показателей превосходит по качеству промышленные смешанные концентраты РЗЭ (например, Соликамского магниевого завода).

На рис.11 представлены результаты одного из стендовых экспериментов, моделирующего промышленный процесс переработки ЭФК. В соответствии с данными, представленными на рисунке, разделение фильтратов на фракции проводят, исходя из следующих соображений: фильтрат, соответствующий фракции I, используется на стадии вытеснения кислоты в следующем цикле; фракция II представляет собой солевой раствор, из которого легко извлекаются РЗЭ; фильтрат III возвращается в емкость с исходной ЭФК, IV представляет собой частично очищенную кислоту для производства удобрений. Согласно выбранным оптимальным условиям, каждый пятый рабочий цикл продолжается практически до равновесия с получением хвостовой фракции V хорошо очищенной кислоты, которая будет использоваться для приготовления десорбента для следующих четырех циклов.

Опытно-промышленные испытания предлагаемой технологии очистки экстракционной фосфорной кислоты в за

Таблица 3. Составы твердых концентратов РЗМ [33].

Table 3. Compositions of the obtained solid rare-earth concentrates [33].

Элемент	C*, мкг/кг			Элемент	C, мкг/кг		
	Исходная концентр.	Оксалаты	РЗМ оксиды		Исходн. концентр.	Оксалаты	РЗМ оксиды
Li	1.3	- (*)	-	Cs	30.9	0.063	0.098
Be	-	-	-	Ba	63.2	-	-
Na	2920	-	-	La	40150	60320	112100
Mg	2390	-	15.1	Ce	87830	110300	239100
Al	41550	2030	4400	Pr	10170	15620	34770
K	6900	209	317	Nd	37420	60040	132700
Ca	38890	830	1800	Sm	6000	10370	22750
Sc	-	-	-	Eu	1720	3240	7050
Ti	3190	-	-	Gd	5570	11200	24700
V	48.5	-	-	Tb	570	1220	2540
Cr	64.9	-	-	Dy	2800	6240	12930
Mn	420	-	-	Ho	493	1120	2330
Fe	53720	123	123	Er	1280	2440	5040
Co	1.5	-	-	Tm	137	272	476
Ni	42.7	-	-	Yb	618	923	1600
Cu	-	-	-	Lu	60.4	77.9	165
Zn	5.9	-	-	Hf	-	<24	<53
Rb	311	8.7	16.7	Ta	-	<7	<14
Sr	6830	57.1	118	W	-	<6	<13
Y	20210	35010	76930	Re	-	<0.2	<0.6
Zr	29.4	26.7	37.3	Ir	-	-	2.8
Nb	16.4	-	-	Pt	-	-	428
Mo	1.3	-	-	Au	-	-	-
Rh	-	-	-	Hg	-	-	-
Pd	-	-	-	Tl	0.1	-	-
Ag	-	-	<1	Pb	44.6	2	6.5
Cd	-	-	-	Bi	-	7.9	10.2
Sn	2.8	-	-	Pa	1880	633	1380
Sb	2.2	1.6	3	U	0.3	0.042	0.087

* "-" в соответствующем столбце означает, что концентрация меньше предела обнаружения в методе ИСП-МС

водских условиях проводились совместно со специалистами некоторых из перечисленных профильных организаций.

Фотография опытной установки, использованной при испытаниях, показана на рис. 12. Некоторые результаты опытно-промышленных испытаний приведены в таблице 4. Они демонстрируют

хорошую воспроизводимость рабочих циклов предлагаемого варианта метода AR. Полученные в ходе опытно-промышленных испытаний результаты были использованы при создании технологического проекта строящегося объекта по производству высококачественных удобрений из очищенной фосфорной кислоты.

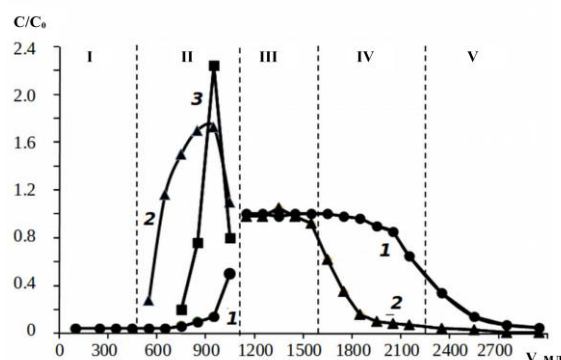


Рис.11. Выходные кривые компонентов в полном цикле модифицированного AR-процесса, моделирующего технологический процесс переработки экстракционной фосфорной кислоты на анионите АВ-17. Зоны I и II соответствуют стадии удерживания кислоты, III-V стадии вытеснения. 1 – фосфорная кислота, 2 – Ca + Mg, 3 – Ce + Nd. Температура в ходе процесса – 65°C

Fig.11. Break-through curves of the components in the full cycle of the modified AR-process, simulating the technological process of processing extraction phosphoric acid on the AB-17 anion exchanger. Zones I and II correspond to the acid retention stage, III to V displacement stage. 1 – phosphoric acid, 2 – Ca + Mg, 3 – Ce + Nd. Temperature during the process – 65°C



Рис.12. Пилотная установка для переработки экстракционной фосфорной кислоты (завод Еврoхим, г. Белореченск).

Fig.12 Pilot plant for processing extraction phosphoric acid (Eurochem plant, Belorechensk)

Некоторые другие примеры. Модифицированный AR-метод с вытеснением концентрированной кислоты на стадиях регенерации в каждом рабочем цикле с использованием разбавленной и очищенной кислоты из хвостовых фракций каждого предыдущего цикла позволяет создавать устойчивые процессы разделения и для других систем, представляющих интерес для практики. Примером такой системы являются кислые смешанные сульфатные выщелачивающие растворы, получаемые при обработке серпентинита концентрированной серной кислотой. Серпентинит является сырьем, богатым магнием (более 40% MgO) за счет содержания в нем серпентина, группы близких

по составу минералов, таких как лизардит: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, антигорит: $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$, а также минералов того же типа, содержащих примеси никеля, хрома, марганца, цинка и других металлов. При разложении серпентинита избытком горячей концентрированной серной кислоты получается кислый раствор. Из него в два этапа выделяют чистый магниевый продукт: сначала осаждают железо и другие примеси добавлением щелочных агентов. На втором этапе от осадка отделяют раствор, который затем концентрируют для кристаллизации сульфата магния, либо полученный слабощелочной раствор сульфата магния дополнительно обрабатывают щелочью для

Таблица 4. Некоторые результаты очистки экстракционной фосфорной кислоты на пилотной установке.

Table 4. Some of the results on the WPA purification at pilot testing

Компоненты, %	Исходная ЭФК	Фосфорная кислота, очищенная, рабочие циклы					
		1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	25.4	21.84	23.02	22.49	22.02	22.67	23.01
CaO	1.01	0.09	0.08	0.11	0.07	0.06	0.06
MgO	0.47	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02	0.02

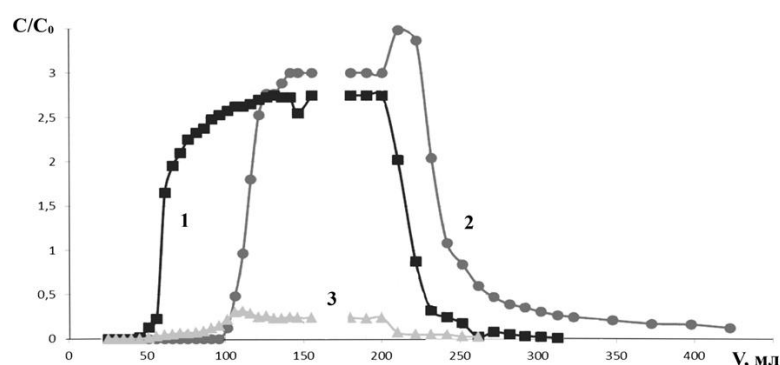


Рис.13. Выходные кривые 1 – MgSO₄, 2 – серной кислоты и 3 – FeSO₄ в AR процессе переработки кислого раствора разложения природного серпентинита. Объем слоя – 85 см³, скорость потока – 3 см³/мин

Fig.13. Concentration histories of MgSO₄ (1), sulfuric acid (2) and FeSO₄ (3) in the process with acidic solution of decomposition of natural serpentinite. Bed volume – 85 ml, flow rate – 3 cm³/min

получения осадка более востребованного продукта – гидроксида магния. Переработка исходного смешанного раствора с высоким остаточным содержанием кислоты приводит к неоправданным затратам щелочных агентов. Предварительное разделение солевых и кислых растворов методом AR позволило бы существенно сократить расход реагента, а также вернуть выделенную кислоту в голову технологического процесса разложения серпентинита. Однако использование стандартного метода AR невозможно из-за осаждения гидроксидов железа, хрома и других примесей и коагуляции сорбционного слоя анионита. На рисунке 13 показан пример рабочего цикла разделения компонентов с использованием модифицированного метода удерживания кислоты на колонке с сильноосновной анионной смолой в сульфатной форме, предварительно обработанной слабым (0.02 М) раствором серной кислоты, которая оста-

ется в межпространственном объеме колонны. Часть сульфата железа покидает колонну вместе с раствором сульфата магния после стадии вытеснения воды. В технологическом процессе этот этап завершается так, чтобы выполнялось условие pH ≥ 2. Для наглядности лабораторный эксперимент показал выход равновесного раствора на этапе сорбции и такого же раствора в начале этапа регенерации. Этот раствор полностью идентичен исходному, и его смешивают с ним и возвращают в начало процесса. Концентрированная серная кислота с остаточным магнием и железом также возвращается в голову процесса для приготовления раствора кислоты для разложения серпентинита. Последние фракции высокоочищенной и разбавленной серной кислоты используются для приготовления 0.02 М раствора регенерации, который используется в следующем цикле для вытеснения концентрированного раствора кислоты и

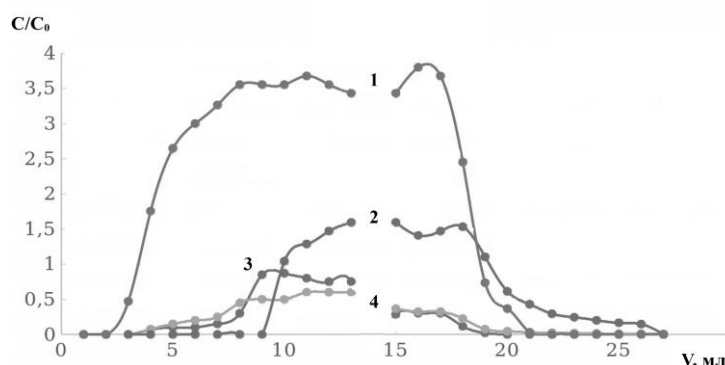


Рис. 14. Разделение компонентов промывочного раствора твердых остатков разложения бокситов бисульфатным методом. 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 – H_2SO_4 , 3 – Al, 4 – Fe. Объем слоя ионита – 45 cm^3 , скорость потока – $1 \text{ cm}^3/\text{min}$, температура – 65°C

Fig. 14. Separation of the components of the washing solution for solid residues of bauxite decomposition by the bisulfate method. 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 – H_2SO_4 , 3 – Al, 4 – Fe. IEX bed volume – 45 cm^3 , flow rate – $1 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperature – 65°C .

регенерации слоя смолы. Процесс полностью стабилен, в колонне не образуются осадки. Другой пример возможного успешного использования предлагаемого варианта метода AR представлен на рис. 14. Он связан с кислотно-солевой переработкой глиноземсодержащего сырья (низкосортных бокситов, нефелинов) по замкнутому циклу, разрабатываемому в Институте им. В.И. Вернадского совместно с рядом коммерческих компаний [43-45].

В этом кислотно-солевом процессе исходное сырье обрабатывается горячим раствором бисульфата аммония. После всех операций выщелачивания, охлаждения и осаждения алюмоаммонийных квасцов (которые затем повторно растворяются в воде) образуется оборотный раствор сульфата аммония. Он подвергается испарению и кристаллизации сульфата аммония с последующим его термическим разложением (при температуре $250\text{-}350$ градусов) с получением бисульфата аммония, который повторно растворяется для использования на следующей стадии выщелачивания. При разложении сульфата аммония образуется аммиак, с помощью которого проводятся операции по осаждению гидроксида алюминия из раствора алюмоквасцов. Образуется такое же количество бисульфата, которое находится в цикле. Проблема в том, что

для повышения степени и скорости извлечения алюминия необходимо использовать избыточное количество выщелачивающего агента – бисульфата аммония. Поэтому в реальном процессе после отделения квасцов образуется смешанный раствор сульфата и бисульфата аммония, содержащий примеси железа и других загрязняющих компонентов. Необходимо извлечь из этого раствора серную кислоту и получить почти нейтральный раствор, обогащенный сульфатом аммония. Из последнего, по мере возможности, можно отделить гидроксиды железа и другие примеси с небольшим расходом аммиака. Полученный и полностью нейтральный раствор сульфата аммония (№1) далее обрабатывают, как описано выше. Основное количество аммиака, получаемого при разложении твердого сульфата аммония, расходуется на осаждение гидроксида алюминия из раствора квасцов. После отделения гидроксида остается раствор №2 (также сульфата аммония), который объединяется с раствором №1. Полный цикл замыкается. Теоретически химические реагенты здесь не расходуются, за исключением глиноземсодержащего сырья [45]. Предлагаемый вариант AR-метода может быть использован для извлечения серной кислоты из смешанного раствора сульфата и бисульфата аммония [44]. Именно такой

процесс разделения показан на рис. 14. На стадии сорбции извлекается солевой раствор сульфата аммония, содержащий сульфаты железа и остаточного алюминия. Полученный на стадии вытеснения (регенерации) бисульфат аммония с примесью серной кислоты возвращают на приготовление выщелачивающего агента. Хвостовые фракции разбавленной серной кислоты используют для операции вытеснения на следующем рабочем цикле стабильного AR-процесса. Таким образом, имеются перспективы создания новой эффективной технологии производства глинозема из низкосортного сырья по замкнутому процессу с извлечением и расходом одинакового количества солевого реагента в каждом цикле. Отличительной особенностью данной схемы является применение специальной технологии удерживания кислоты для возврата остаточных количеств кислоты и соли в начало технологического процесса. Этот прием позволяет существенно сократить расход реагентов.

AR-процессы в колоннах с двумя жидкими фазами

Был предложен новый подход к разделению электролитов с помощью ионообменных смол и молекулярных сорбентов в многофазных системах [46-49,51]. Отличительной особенностью подхода является то, что в сорбционных процессах существенно сокращается объем пространства, занимаемого обрабатываемым раствором, для чего слой гранулированного сорбента заполняется определенным органическим жидким веществом, не смешивающимся с водными растворами. Также может быть использована смесь таких органических веществ. При прохождении растворов ионных смесей через такой слой гранулированного материала в отсутствие свободного пространства между гранулами, а также в условиях, когда органическая жидкость отталкивает воду и водные растворы, последние внедряются на границе раздела

органической жидкости и гидрофильной поверхности гранул, образуя тончайшую неподвижную динамическую пленку, обволакивающую каждую гранулу сорбента и стекающую по точкам контакта между ними. Фактически это приводит к увеличению площади поверхности контакта рабочего раствора с сорбентом в сотни и тысячи раз, а также к существенному сокращению продолжительности циклов сорбции и отсутствию размывающих эффектов, связанных с влиянием продольной дисперсии [47,48]. Органическая жидкость остается в колонне при обработке водных растворов электролитов. Небольшое количество органического вещества, которое может быть вынесено из слоя сорбента при повышенных скоростях пропускания раствора, возвращается за счет его меньшей плотности и специально организованного соединения низа и верха сорбционной колонны. На рис. 15 представлена лабораторная стендовая установка, которая снабжена специальной вспомогательной колонной для сбора возможных утечек органической жидкости. Органическое вещество всплывает в свободном объеме колонны, образуя верхний слой несмешивающихся жидких фаз. Органическая жидкость при определенном расчетном расходе возвращается обратно в рабочую сорбционную колонну с помощью небольшого циркуляционного насоса.

На рис. 16 показаны два примера разделения солей и кислоты из одного и того же раствора. Раствор был получен путем азотнокислотного выщелачивания соли алюминия из нефелинового концентрата. Такой раствор содержит много компонентов, основными из которых являются азотная кислота (около 8%), нитрат алюминия (~16%) и нитрат натрия (~6%). В первом примере (сверху) показаны результаты, полученные с использованием предлагаемого подхода в колонке, содержащей органическую фазу – нонановую

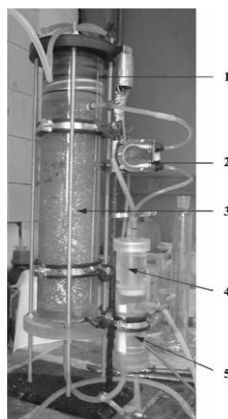


Рис.15. Лабораторный стенд для разделения ионных смесей в колонке с органической фазой. Загрузка: сильноосновная анионообменная смола АВ-17, сульфатная форма; объем слоя: 3150 см³, набухшая в воде и заполненная деканолом. 1 – подпружиненный дренаж (мягкая губка), 2 – циркуляционный насос, 3 – слой ионообменного сорбента, 4 – верхняя часть (органика) гидравлического затвора, 5 – нижняя часть (вода) гидравлического затвора

Fig. 15. Laboratory stand for separation of ionic mixtures in column with organic phase. Loading: strong base anionic resin AV-17, sulfate form; bed volume: 3150 cm³, swollen in water and filled with decanol. 1 – slightly springy drainage (soft sponge), 2 – circulation pump, 3 – ion-exchanger bed, 4 – upper (organic) part of hydraulic seal, 5 – lower (water) part of hydraulic seal.

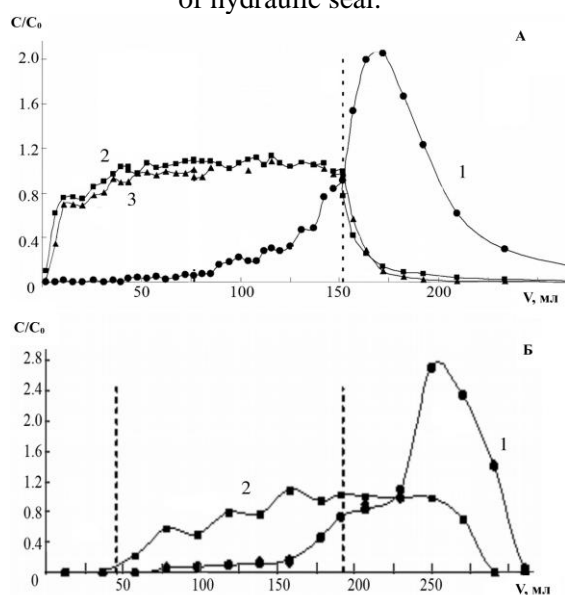


Рис. 16. Выходные кривые разделения азотной кислоты и нитратов металлов на сильноосновном анионите в нитратной форме. 1 – HNO₃, 2 – Al(NO₃)₃, 3 – NaNO₃. Объем слоя: 110 см³. Скорость потока – 2 объема колонки в час. А – промежуточный объем заполнен пеларгоновой кислотой; Б – обычный ионообменный слой с водой.

Fig. 16. Break-through curves for the separation of nitric acid and metal nitrates on a strongly basic anion exchanger in the nitrate form. 1 – HNO₃, 2 – Al(NO₃)₃, 3 – NaNO₃. Bed volume: 110 cm³. The flow rate of the solution and water in the direction from top to bottom is 2 column volumes (BV) per hour. A – interspace volume is filled with nonanoic acid; B – conventional ion-exchange bed with water.

кислоту. Во втором примере представлены экспериментальные результаты, по-

лученные со стандартной колонкой, загруженной тем же сорбционным слоем. Прохождение исходного раствора через

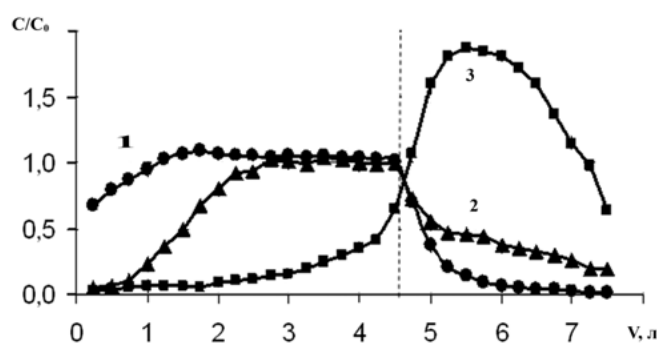


Рис. 17. Выходные кривые разделения компонентов в процессе удаления мышьяка из медного электролита. 1 – CuSO_4 ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4$; Загрузка колонки: анионит в исходной форме, уравновешенный чистым электролитом, промытый водой и заполненный деканолом. Состав потока на стадии сорбции (см^3): H_2SO_4 – 220; CuSO_4 – 105; Общий As – 4.5 мг/дм^3 . Объем слоя – 3.15 дм^3 . Скорость потока: 2 об./ч.

Fig. 17. Break-through curves of components in the process of arsenic removal from copper electrolyte. 1 – CuSO_4 ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4$; Column loadings: anionic resin in initial form equilibrated with pure electrolyte, washed with water and filled after with decanol. Composition of the influent at sorption stage (л/дм^3): H_2SO_4 : 220; CuSO_4 – 105; Total As – 4.5 mg/dm^3 . Bed volume – 3.15 dm^3 . Flow rate: 2 BV/h

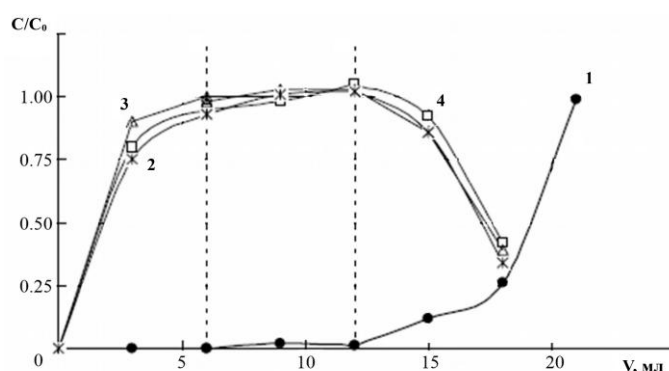


Рис.18. Динамика разделения компонентов при пропускании модельного раствора минерализата разложения костной ткани через колонку, заполненную деканолом. 1 – HNO_3 , 2 – KNO_3 , 3 – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 4 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Объем слоя – 19.6 см^3 . Скорость потока раствора – $0.2 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Fig. 18. Concentration history of components at passing model solution of mineralizate of bone tissue decomposition through the column filled with decanol. 1 – HNO_3 , 2 – KNO_3 , 3 – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 4 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Bed volume – 19.6 cm^3 . Solution flow rate – $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$

обе колонки осуществлялось с одинаковой скоростью потока в направлении сверху вниз. В каждом эксперименте стадия десорбции кислоты проводилась деионизированной водой (что вполне приемлемо для нитратных растворов). При использовании колонок с органической фазой нет необходимости изменять направление подачи раствора так, чтобы более плотный раствор находился снизу.

При использовании стандартной колонки в водной фазе при тех же условиях

наблюдается существенное размывание концентрационных фронтов. Кроме того, при прочих равных условиях предлагаемый подход позволяет сократить длительность циклов сорбции-десорбции и повысить эффективность разделения для возврата кислоты в технологический процесс.

Еще один пример возможности применения предлагаемого метода представлен на рис. 17, где показан AR-процесс разделения для очистки концентрированных

медных электролитов. Необходимость очистки оборотного рабочего раствора для электролиза обусловлена требованиями к качеству конечного продукта – катодной меди. В частности, строго лимитируется содержание таких примесей, как мышьяк и сурьма. Установлено, что при использовании метода удерживания кислоты на сильноосновном анионообменнике в смешанной анионной форме, равновесной с исходным многокомпонентным раствором для электролиза, селективное конкурентное поглощение производных As(V) и Sb(V) выше, чем поглощение серной кислоты. Выходные кривые, представленные на рисунке 17, получены с реальным рабочим электролитом Балхашского медеплавильного завода (Казахстан) с использованием лабораторного стенда с колонкой, содержащей 4.5 дм³ АВ-17.

Интересной особенностью представленных процессов разделения в колонках с двумя несмешивающимися жидкими фазами, как и других подобных процессов, изученных в [46-49, 51], является то, что на стадиях удерживания кислоты не наблюдается существенных эффектов концентрирования микрокомпонентов, как это было видно на примерах разделения без органических жидкостей.

На выходных кривых компонентов всегда можно найти участок, соответствующий фракциям с содержанием всех солевых компонентов, равным таковому в исходном маточном растворе, но со значительно сниженным содержанием кислоты. Это можно видеть, например, на рисунке 16А на участке кривых, соответствующих фракциям элюата от 50 до 75 см³. Эта закономерность подтверждается и для других систем, например, из данных по сорбции компонентов, полученных в эксперименте с модельным раствором костного минерализата, представленным на рис. 18. Здесь пунктирные линии выделяют область, в которой солевые компоненты содержатся в средних кон-

центрациях, практически равных соответствующим концентрациям в исходном анализируемом растворе. Наблюдаемый эффект может быть использован при пробоподготовке в элементном анализе, например, методами АЭС-ИСП или МС-ИСП.

Известно, что в этих методах кислотность образцов должна быть ограничена. При этом многие трудноразлагаемые геологические образцы или биологические ткани обрабатываются избыточным количеством концентрированных кислот. Полученные растворы необходимо разбавлять или нейтрализовать, что также приводит к необходимости дополнительного разбавления. Все эти операции снижают чувствительность инструментального анализа. Для пробоподготовки можно просто использовать небольшую колонку с органической фазой, заполняющей слой смолы в анионной форме, равновесной с анализируемым раствором. В процессе, представленном на рис. 18, из минерализата, полученного длительной обработкой костной ткани 14 М азотной кислотой, были разделены нитраты и азотная кислота, а фракции, ограниченные пунктирными линиями, были выбраны как удобные для использования в качестве аналитической пробы. В таблице 5 приведены данные, полученные при прямом анализе пробы методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре IRIS-Intrepid IIXDL (ThermoElectron Corp., США). Видно, что разница между значениями исходных и измеренных концентраций для разных аналитов не превышает 22.9%.

Авторы работы [50] использовали предложенный в ГЕОХИ РАН модифицированный AR метод и показали, что этот метод может быть успешно применен для решения конкретных аналитических задач, для чего рекомендовали этим методом снижать кислотность раствора перед введением раствора в плазму ИСП-

Таблица 5. Сравнение данных по содержанию мезо- и микрокомпонентов в исходном растворе костного минерализата и растворе после отделения азотной кислоты

Table 5. Comparison of data on the content of meso- and micro-components in the initial solution of bone mineralizate and the solution after separation of nitric acid

Растворы	Концентрация, мг/дм ³								
	Sr	Zn	Al	B	Zr	Ti	Cu	Cd	Mo
Исходный	42	51	42	3.3	0.5	0.70	0.42	0.12	0.2
Элюат	36	42	33	3.5	0.6	0.54	0.50	0.10	0.2
Разница, %	-14.3	-17.6	-21.4	6.1	-20.0	-22.9	19.0	-16.6	0.0

Таблица 6. Результаты спектрального анализа фракций, отобранных при пробоподготовке в модифицированном методе AR (объем фракций, V = 2 мл, количество серий, n=5)

Table 6. Results of spectral analysis of fractions taken during sample preparation in the modified AR method (fractions volume, V = 2 ml, number of series, n=5)

Элемент	Относительная концентрация, C/C ₀	Стандартное отклонение	Стандартная ошибка определения	±Δ(0.95)
Li	0.99	0.060	0.035	0.11
Be	1.00	0.060	0.035	0.11
Na	1.05	0.075	0.043	0.14
Mg	1.01	0.079	0.045	0.14
Al	1.04	0.081	0.047	0.15
K	0.98	0.081	0.047	0.15
Ca	0.90	0.077	0.044	0.14
Sc	0.85	0.032	0.019	0.06
V	0.98	0.063	0.036	0.12
Cr	1.07	0.045	0.026	0.08
Mn	1.03	0.046	0.027	0.08
Fe	1.04	0.072	0.042	0.13
Co	1.02	0.053	0.031	0.10
Ni	1.00	0.092	0.053	0.17
Cu	0.95	0.009	0.005	0.02
Zn	1.08	0.062	0.036	0.11
As	0.49	0.073	0.042	0.14
Se	0.78	0.058	0.034	0.11
Sr	0.93	0.060	0.035	0.11
Mo	0.46	0.045	0.026	0.08
Ag	0.32	0.137	0.079	0.25
Sb	1.76	0.427	0.246	0.78
Tl	0.64	0.092	0.053	0.17
Pb	0.14	0.036	0.021	0.06

МС. Авторы провели определение большого числа микроэлементов, в том числе РЗЭ, на уровне концентраций от долей ppb до десятков. С помощью 6-и параллельных элементо-определений они продемонстрировали хорошую химико-аналитическую статистику комбинированного метода.

В работе [51] описаны результаты экспериментов, целью которых была попытка расширить круг решаемых задач при анализе реальных объектов, в частности, концентрированных растворов деминализации почв методом ИСП-МС. Показано незначительное различие значений концентраций «введено» (C₀) и

«найдено» (С) для более чем 20 элементов. Деминерализацию почвы проводили 35%-ной азотной кислотой, полученной из перегнанной 70%-ной и деионизированной воды. Использовали колонку с объемом слоя сильноосновного анионита 19,6 мл, заполненная деканолом. Для пробоподготовки отбирали 2 см³ фракции с содержанием кислоты не более 3%. Анализ проводился на приборе ИСП-МС 7700хAgilent. Неудовлетворительные результаты получены для элементов, образующих анионы (Se, As, Sb, Mo), что, возможно, обусловлено их ионообменной сорбцией. За исключением Tl, Ag и Pb, для всех остальных катионообразующих элементов получены удовлетворительные результаты. Соответствующие данные статистической обработки результатов химико-аналитических экспериментов в 5 сериях параллельных определений приведены в таблице 6. Они свидетельствуют о перспективности использования предлагаемого способа пробоподготовки в инструментальном анализе. Проведенные исследования демонстрируют новые

возможности предлагаемых вариантов метода разделения АР для решения различных технологических и химико-аналитических задач с использованием ионного обмена и молекулярной сорбции. По сравнению с традиционными подходами они позволяют отделять кислоты от солей не только без использования коммерческих реагентов, но и без каких-либо ограничений, связанных с эффектами осаждения в слоях сорбентов. При использовании процессов с изотермическим пересыщением растворов при ионном обмене, а также процессов в колоннах с двумя жидкими фазами наблюдается существенное повышение эффективности разделения компонентов.

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. Hatch M.J., Dillon J.A., Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts, *I&EC Process Design and Development*, 1963; 2(4): 253-263.
2. Gotzelmann W., Hartinger L., Gulbass M. Stofftrennung und Stoffruckgewinnung mit dem Retardation-Verfahren. Teil.1, *Metalloberfläche*, 1987; 41(5): 208-212.
3. Brown C.J. US Patent no. 4673507, 1987.
4. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov H.T., Parbuzina L.R., Gavlina O.T., Strusovskaja N.L., Bezreagentnoe razdelenie jelektrolitov na ionitah, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1996; 70(5): 840-843. (In Russ.)
5. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov H.T., Parbuzina L.R., Gavlina O.T., Strusovskaja N.L., Sorbcionnye svoystva sil'noosnovnyh anionitov pri ravnovesii s

rastvorami jelektrolitov, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1996; 70(12): 2072-2077. (In Russ.)

6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L., Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte, *Reactive and Functional Polymers*, 1999; 41(1-3): 213-225. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(99\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(99)00027-9)

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

8. Gruzdeva A.N., Gorshkov V.I., Gagarin A.N., Ferapontov N.B., Sorbcionnoe razdelenie jelektrolitov na poperechnosshitom polivinilovom spirte. *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2005; 79(7): 1150-1152. (In Russ.)



9. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N., Thermodynamics of interphase equilibrium in system ion exchanger-solution of low molecular weight electrolyte, *Reactive and Functional Polymers*. 2006; 66(12): 1749-1756. <https://doi.org/10.1016/j.react-functpolym.2006.08.005>
10. Gorshkov V.I., Ferapontov N.B., Razdelenie smesey sil'nyh jelektrolitov sorbciej na ionitah i opredelenie koeficienta odnokratnogo razdelenija, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2007; 81(8): 1490-1495. (In Russ.)
11. Tsyurupa M.P., Tarabaeva O.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Sorption of ions of heavy metals by neutral hypercrosslinked polystyrene, *International Journal of Polymeric Materials*, 2003; 52(5): 403-414. <https://doi.org/10.1080/00914030304926>
12. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N., Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons, *J. Chromatography A*, 2005; 1100(1): 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.007>
13. Davankov V., Tsyurupa M., Chromatographic resolution of a salt into its parent acid and base constituents, *J. Chromatography A*, 2006; 1136(1): 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.10.046>
14. Laatikainen M., Sainio T., Paatero E., Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Modeling of size-exclusion chromatography of electrolytes on non-ionic nanoporous adsorbents, *J. Chromatography A*, 2007; 1149(2): 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.044>
15. Laatikainen M., Sainio T., Paatero E., Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Chromatographic separation of a concentrated HCl-CaCl₂ solution on non-ionic hypercrosslinked polystyrene, *Reactive and Functional Polymers*, 2007; 67(12 Spec.Iss.): 1589-1598. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.021>
16. Davankov V.A., V.A., Cjurupa M.P., Blinnikova Z.K. Razdelenie model'noj smesi CaCl₂ - HCl na nejtral'nom nanoporistom sverhsshitom polistirole v staticheskikh i dinamicheskikh usloviyakh, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2008; 82(3): 434-438. (In Russ.)
17. Pastuhov A.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Kavalerskaja N.E., Szhatie granul nanoporistyh sverhsshityh polistirol'nyh sorbentov kak rezul'tat iskljuchenija krupnyh ionov mineral'nyh jelektrolitov iz fazy polimera, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2009; 83(3): 457-464. (In Russ.)
18. Blinnikova Z.K., Maerle K.V., Tsyurupa M.P., Davankov V.A., Osobennosti razdelenija mineral'nyh solej metodom frontal'noj jekskljuzionnoj hromatografii na nejtral'nom nanoporistom sverhsshitom polistirole, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009; 9(3): 323-331. (In Russ.)
19. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. *J. Sep. Sci.* 2009; 32(1): 64-73.
20. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davankov V.A., Jekskljuzionnaja hromatografija mineral'nyh jelektrolitov na nejtral'nom nanoporistom sverhsshitom polistirole: mehanizm "zaderzhivaniya" kislot, solej i osnovanij, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(5): 541-552. (In Russ.)
21. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Vlasovskikh N.S., Gruzdeva A.N. Acid Retardation Method and its New Variants for the Separation of Components of Complex Solutions, in *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences*/ ed. V.P.Kolotov, N.S. Bezaeva, Springer Nature Switzerland, 2023; 499-517.
22. Krachak A.N., Khamizov R.Kh., Poznuhova V.A., Podgornaja E.B., Durnajkin V.A., Osnovnye zakonomernosti razdelenija jelektrolitov v metode

"Uderzhivaniya kisloty" (Acid Retardation). I. Vliyanie prirody kationa na sorbciju kislot i ih solej iz binarnykh rastvorov, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011; 11(1): 77-88. (In Russ.)

23. Krachak A.N., Khamizov R.Kh., Dolgonosov A.M., Mal'kova L.M., Osnovnye zakonomernosti razdeleniya jelektrolitov v metode "Uderzhivaniya kisloty" (Acid Retardation). II. Vliyanie koncentracii kislot i solej na ih sorbciju iz individual'nykh rastvorov, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014; 14(6): 902-911. (In Russ.)

24. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Modeling and study of sorption and separation of acids in solution, *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2013; 5(6): 501-510. <https://doi.org/10.1134/S2070048213060112>

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

26. Tihonov N.A., Novyj podhod k raschetu koefitsientov aktivnosti v shirokom diapazone koncentracij jelektrolitov, *Doklady Akademii nauk*, 2010; 434(2): 175-177. <https://doi.org/10.1134/S1064562410050340> (In Russ.)

27. Tikhonov N.A., Sidelnikov G.B., Quantitative analysis of physical factors that determine the behavior of activity coefficients of electrolytes, *J. Math. Chemistry*, 2013; 51(10): 2746-2756.

28. Tikhonov N. A., Sidelnikov G. B., Modeling of Physical Effects Governing the Behavior of the Activity Coefficients of an Electrolyte, *Math. Models Computer Simulations*, 2015; 7(1): 6-12.

29. Tikhonov N.A., Tokmachev M.G., Quantitative analysis of physical factors that determine activity coefficients of electrolytes. III. Mixtures of electrolytes, *J. Math. Chemistry*, 2016; 54 (2): 592-601. <https://doi.org/10.1007/s10910-015-0582-7>

30. Robinson R. A., Stokes R. H. Electrolyte Solutions. Butterworth and Co, London, 1970, 648 p.

31. Ljashhenko A.K., Karataeva I.M., Aktivnost' vody i dijelektricheskaja konstanta vodnykh rastvorov jelektrolitov, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2010; 84(2): 376-384. (In Russ.)

32. Spravochnik himika v 6 tomah /Pod red. B.P. Nikol'skogo. T.1, T.3. M.-L.; Himija, 1963, 1964 p. (In Russ.)

33. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskikh N.S., Tikhonov N.A., Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials, *Geochemistry International*, 2016; 54(13): 1221-1235. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130085>

34. Helfferich F.G., The theory of precipitation/dissolution waves, *AIChE Journal*, 1989; 35(1): 75-87.

35. Khamizov R.Kh., Mjasoedov B.F., Rudenko B.A., Tihonov N.A., Ob obshhem haraktere javleniya izotermicheskogo perysshheniya v ionnom obmene, *Doklady Akademii nauk*, 1997; 356(2): 216-220. (In Russ.)

36. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Peculiarities of the Dynamics of Ion Exchange in Supersaturated Solutions and Colloid Systems, *Langmuir*, 2003; 19(26): 10852-10856. <https://doi.org/10.1021/la030216p>

37. Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Ion Exchange Isothermal Supersaturation. Concept, Problems and Application, *Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances*, 2004; 16: 119-210.

38. Tikhonov N.A., On the phenomenon of isothermal supersaturation of solutions at ion exchange in porous media, *J. Math. Chemistry*, 2019; 57(1): 315-326. <https://doi.org/10.1007/s10910-018-0953-y>.

39. Vlasovskikh N.S., Khamizov S.Kh., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva



A.N., Cikin M.N., Dolgov V.V., Izvlechenie primesej RZM i drugih metallov iz fosfornoj kisloty, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(5): 605-617. (In Russ.)

40. Khamizov R.H., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskih N.S. et al. Patent RF no. 2544731, 2015. (In Russ.)

41. Hamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskih N.S. et al. Patent RF no. 2545337, 2015. (In Russ.)

42. Kaznacheev M.A., Tihonov N.A., Khamizov R.Kh., Vliyanie primesnykh komponentov na osazhdenie solej kal'ciya v processe ochistki fosfornoj kisloty na anionite metodom Uderzhivaniya kisloty, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021; 21(4): 547-554. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3639> (In Russ.)

43. Khamizov R.Kh., Vlasovskikh N.S., Moroshkina L.P., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Khamizov S.Kh., Acid retardation method of separation for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the use of salt-acid digestion, *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy*, 2017; 17(6): 877-885. (In Russ.)

44. Khamizov R.Kh., Kogarko L.N., Vlasovskih N.S., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Zajcev V.A., Moroshkina L.P., O vozmozhnosti razdeleniya bisul'fata ammoniya na sul'fat i kislotu v ciklicheskom processe solevoj pererabotki glinozjom-soderzhashhego syr'ja, *Doklady Akademii nauk*, 2018; 481(1): 157-159. <https://doi.org/10.31857/S086956520001196-8> (In Russ.)

45. Khamizov R.H., Zajcev V.A., Gruzdeva A.N., Krachak A.N., Rarova I.G., Vlasovskih N.S., Moroshkina L.P., O vozmozhnosti kislotno-solevoj pererabotki

glinozemsoderzhashhego syr'ja v zamknom reagentnom cikle, *Zhurnal prikladnoj himii*, 2020; 93(7): 1059-1067. <https://doi.org/10.31857/S0044461820070142> (In Russ.)

46. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Khamizov S.Kh., Separation of ionic mixtures in sorption columns with two liquid phases, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014; 14(1): 14-23. (In Russ.)

47. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Podgornaya E.B., Khamizov S.Kh. Patent US no. 8940175, 2015. (In Russ.)

48. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Khamizov S.Kh., Vlasovskikh N.S., Separation of concentrated ion mixtures in sorption columns with two liquid phases, *Ion Exchange and Solvent Extraction: A series of Advances*, 2016; 22: 147-174.

49. Podgornaja E.B., Burova O.I., Radilov A.S., Khamizov R.Kh., Ispol'zovanie sorbcionnogo sposoba uderzhivaniya kisloty v sistemah s dvumja zhidkimi fazami dlja reshenija problem probopodgotovki v jelementnom analize metodom ISP-MS, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(5): 618-622. (In Russ.)

50. Seregina I.F., Perevoznik O.A., Bolshov M.A., Acid retardation method in analysis of strongly acidic solutions by inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Talanta*, 2016; 159:387-394. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.056>

51. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Podgornaja E.B., Gruzdeva A.N., Jeffect uderzhivaniya kisloty v sorbcionnykh kolonah s dvumja zhidkimi fazami. Vozmozhnosti ispol'zovaniya v probopodgotovke pri jelementnom analize, *Zhurnal analiticheskoy himii*. 2019; 74(3): 186-200. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030071> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Р.Х. Хамизов – д.х.н., чл. корр. РАН, директор ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

R.Kh. Khamizov – Dr.Sci.(Chem), Correspondent member of RAS, Director of GEOKHI RAS, Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia



А.Н. Крачак – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

Н.С. Власовских – к.т.н., научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

А.Н. Груздева – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

A.N.Krachak – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia,

N.S. Vlasovskih – Ph.D. (Eng.), Researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia

A.N. Gruzdeva – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia, alexgruzdeva@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 02.11.2024; одобрена после рецензирования 26.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 02.11.2024; approved after reviewing 26.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12564

Электропроводность и диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты

Назар Александрович Романюк[✉], Михаил Владимирович Шарафан,
Аслан Русланович Ачох, Денис Александрович Бондарев,
Александр Николаевич Коржов, Елена Викторовна Куренная

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, romanyuknazar@mail.ru[✉]

Аннотация. В работе исследованы физико-механические и транспортные характеристики гетерогенных анионообменных мембран Ralex AMH Pes и МА-41, и гомогенной анионообменной мембраны АНТ в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты. Анализ данных показывает, что влагосодержание анионообменных мембран Ralex AMH Pes и МА-41 в форме янтарной кислоты в 2 раза меньше, чем в форме Cl^- , а для мембраны АНТ в 3.6 раз. Это связано с тем, что хлорид-анион более гидратирован и обладает большим эффективным радиусом по сравнению с сукцинат-анионами. Анализ данных, полученных в растворах хлорида натрия, в рамках микрогетерогенной модели показал, что доля межгелевых промежутков в гетерогенных электродиализных мембранах Ralex AMH Pes и МА-41, составляют 0.12 и 0.15 соответственно, в то время как доля межгеля в мембране АНТ в два раза меньше и составляет 0.06, что объясняет ее низкую диффузионную проницаемость. Параметр α отражающий взаимное расположение проводящей и не проводящей фаз для всех мембран близок к 0.3, что свидетельствует о хаотичном расположении гелевой и межгелевой фаз. Установлено, что в растворах янтарной кислоты концентрационная зависимость удельной электропроводности анионообменных мембран имеет нетипичный ход по сравнению с зависимостью, измеренной в растворах сильных электролитов. Это связано с изменением pH и ионного состава внутри мембраны по сравнению с внешним рабочим раствором. Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран в растворе янтарной кислоты имеет убывающий характер. Такую зависимость можно объяснить смещением pH внутри гомогенной мембраны в более щелочную область при разбавлении внешнего раствора, при этом равновесие внутри мембраны смещается в сторону образования двухзарядной формы. При увеличении доли двухзарядных ионов в фазе мембраны происходит рост электростатических сил способных к притяжению ионов противоположного знака заряда, таким образом, происходит рост концентрации ко-ионов в фазе мембраны. Такой эффект приводит к увеличению скорости диффузионного переноса молекулы янтарной кислоты при уменьшении ее концентрации в рабочем растворе.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, электропроводность, диффузионная проницаемость, слабый электролит.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке: проект Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006.

Для цитирования: Романюк Н.А., Шарафан М.В., Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Коржов А.Н., Куренная Е.В. Электропроводность и диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 847-857. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12564>

Original article

Electrical conductivity and diffusion permeability of anion exchange membranes in solutions of sodium chloride and succinic acid

Nazar A. Romanyuk[✉], Mikhail V. Sharafan, Aslan R. Achoh,

Denis A. Bondarev, Alexander N. Korzhov, Elena V. Kurennaya

Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, romanyuknazar@mail.ru[✉]

Abstract. The physico-mechanical and transport characteristics of heterogeneous anion exchange membranes Ralex AMH Pes and MA-41, and homogeneous anion exchange membrane AHT in solutions of sodium chloride and succinic acid are investigated. Analysis of the data reveals that the moisture content of the anion exchange membranes Ralex AMH Pes and MA-41 in succinic acid form is two times lower than in Cl⁻ form, and 3.6 times lower for the AHT membrane. This difference is attributed to the higher hydration and larger effective radius of chloride anions compared to succinate anions. Analysis of the data obtained in sodium chloride solutions within the framework of the microheterogenic model showed that the proportion of interhelical gaps in heterogeneous electrodialysis membranes Ralex AMH Pes and MA-41 is 0.12 and 0.15, respectively, while the proportion of interhelical in the ANT membrane is two times less and is 0.06, which explains its low diffusion permeability. The parameter α , reflecting the relative arrangement of conductive and non-conductive phases in all membranes, is approximately 0.3, suggesting a disordered arrangement of the gel and inter-gel phases. It is observed that in succinic acid solutions, the concentration-dependent behavior of the specific electrical conductivity of anion-exchange membranes deviates from the typical trend seen in solutions of strong electrolytes. This deviation is attributed to variations in pH and ionic composition within the membrane compared to the external solution. The concentration-dependent trend of the integral coefficient of diffusion permeability of anion-exchange membranes in succinic acid solution shows a decreasing pattern. This trend is explained by the pH shift towards a more alkaline region within the homogeneous membrane upon dilution of the external solution, leading to an equilibrium shift towards the formation of a two-charge form. With an increase in the proportion of double-charged ions in the membrane phase, an increase in electrostatic forces capable of attracting ions of the opposite charge sign occurs, thus, an increase in the concentration of co-ions in the membrane phase occurs. This effect leads to an increase in the rate of diffusion transfer of the succinic acid molecule with a decrease in its concentration in the working solution.

Keywords: anion exchange membrane, electrical conductivity, diffusion permeability, weak electrolyte

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

For citation: Romanyuk N.A., Sharafan M.V., Achoh A.R., Bondarev D.A., Korzhov. A.N., Kurennaya E.V. Electrical conductivity and diffusion permeability of anion exchange membranes in solutions of sodium chloride and succinic acid. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 847-857. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12564>

Введение

Технологии на основе ионообменных мембран используются в различных областях: водоподготовка, пищевая промышленность, очистка сточных вод, переработка технологических растворов, синтез различных веществ [1], электрохимические сенсоры [2], и даже как самостоятельная ветвь в альтернативной энергетике [3]. Наиболее экономически целесообразно использовать технологии на основе ионообменных мембран для получения продуктов с высокой добавочной стоимостью. Одним из таких продуктов является янтарная кислота. Она используется в различных областях: пищевая промышленность (как антиоксидант и регулятор кислотности, пищевая добавка E363); сельское хозяйство (регулятор ро-

ста растений, пищевая добавка животным); химическая промышленность, в качестве прекурсора многих химических веществ отвечающим принципам «зеленой химии» (экологически безопасных растворителей деметилсукцината и 1,4-бутандиола, а также биоразлагаемых полимеров полибутиленсукцинат, Bionelle и др.) [4, 5]. Но наиболее важное применение янтарная кислота нашла в медицине и фармакологии как: седативное; спазмолитическое; антигипертензивное; антипохмельное средство [5]. Традиционно янтарную кислоту получают в нефтехимическом процессе путем каталитического гидрирования малеинового ангидрида, полученного из бутана [6]. Однако янтарная кислота, которая используется в пищевой промышленности и медицине производится исключительно за счет биотехнологического производства [4, 7-

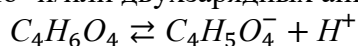
9]. При этом способе получения янтарной кислоты имеется необходимость ее селективного извлечения из ферментационной смеси, содержащей также белки и сахараиды [10]. Применение технологий с использованием ионообменных мембран, позволит решить эту проблему с высокой продуктивностью. Эффективность конкретного мембранного процесса зависит от ряда факторов, наиболее значимыми из которых являются свойства используемой мембраны в перерабатываемом растворе.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование транспортных свойств анионообменных гетерогенных и гомогенной мембран (электропроводность и диффузионную проницаемость) в растворах сильного электролита – хлорида натрия и слабого электролита – янтарной кислоты.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были следующие анионообменные мембраны: гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 (ООО «Щекиноазот», Россия) и гетерогенная анионообменная мембрана Ralex AMH Pes (MEGA a.s., Чехия). Данные мембраны состоят из полистирольной матрицы, сшитой девенилбензом, содержащей четвертичные аминогруппы. Для придания механической прочности мембраны армируют нитями: капроном (МА-41) и полиэфирсульфоном (Ralex AMH Pes). Также в рамках работы была исследована анионообменная гомогенная мембрана АНТ (LANRAN, Китайская Народная Республика). В настоящее время информация о природе фиксированных групп и матрицы мембраны АНТ в открытой литературе отсутствует.

Янтарная кислота является слабым электролитом, способным диссоциировать по двум ступеням с образованием одно- и/или двухзарядных анионов [11]:



$$K_1 = \frac{[C_4H_5O_4^-][H^+]}{[C_4H_6O_4]} = 5.67 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \quad (1)$$

$$C_4H_5O_4^- \rightleftharpoons C_4H_4O_4^{2-} + H^+ \\ K_2 = \frac{[C_4H_4O_4^{2-}][H^+]}{[C_4H_5O_4^-]} = 2.31 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \quad (2)$$

Таким образом в зависимости от рН, янтарная кислота в растворе может находиться в различных формах, рис 1. При рН<3 янтарная кислота практически вся находится в молекулярной форме. При рН=4.8 наблюдается максимальное содержание однозарядной формы, при данном значении рН наиболее эффективно осуществляется массоперенос борной кислоты в условиях электродиализа, так перенос 1 Кл электричества сопровождается переносом приблизительно 1 моль вещества. По этой причине в дальнейшем свойства анионообменных мембран исследовали при данном значении рН. При рН>7 доминирующей формой становится двухзарядный анион.

Экспериментально были исследованы: обменная емкость, истинная плотность, влагосодержание, набухаемость, электропроводность, а также диффузионная проницаемость. Обменную емкость, плотность, набухаемость и влагоемкость анионообменных мембран определяли по стандартным методикам [12]. Набухаемость ионообменных мембран определяли в растворах 0.5 М NaCl и 0.5 М янтарной кислоты при рН=4.8.

Электропроводность анионообменных мембран исследовали ртутноконтактным методом (с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х «Electrochemical instruments») в растворах хлорида натрия (0-0.2 М) и янтарной кислоты рН=4.8 (0-0.1 М).

Диффузионную проницаемость анионообменных мембран исследовали в непроточной ячейке, рис. 2. Ячейка состоит из двух камер, разделенных исследуемой мембраной (1). Камеру (2) заполняли исследуемым раствором хлорида натрия (0.1-1.5 М) или янтарной кислотой (0.1-

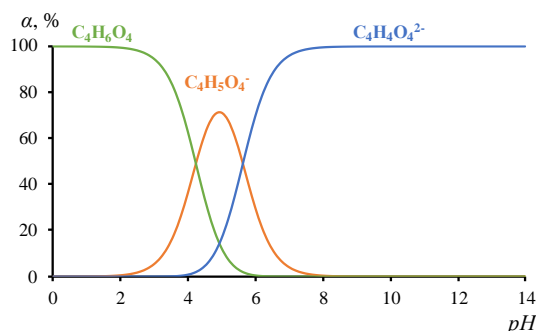


Рис. 1. Распределение форм янтарной кислоты в зависимости от pH
Fig. 1. Distribution of succinic acid forms depending on pH

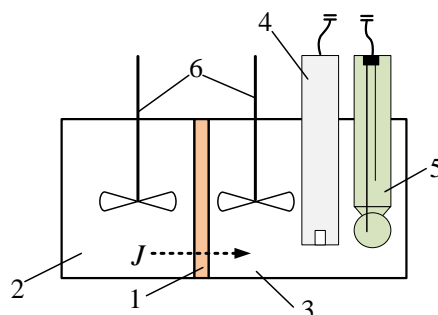


Рис. 2. Схема ячейки по изучению диффузионной проницаемости ионообменных мембран: 1 – исследуемая мембрана; 2 – камера с рабочим раствором; 3 – камера с дистиллированной водой; 4 – кондуктометрическая ячейка; 5 – комбинированный стеклянный электрод для измерения pH; 6 – мешалки

Fig. 2. Diagram of a cell for studying the diffusion permeability of ion exchange membranes: 1 – the membrane under study; 2 – a chamber with a working solution; 3 – a chamber with distilled water; 4 – a conductometric cell; 5 – a combined glass electrode for pH measurement; 6 – agitators

0.6 М) при pH=4.8, камеру (3) заполняли 100 см³ дистиллированной воды, в которую погружали кондуктометрическую ячейку с термодатчиком (4) и комбинированный pH электрод (5). Перемешивание раствора для уменьшения диффузионных слоев обеспечивается при помощи мешалок (6). В ходе опытов регистрировали значение электропроводности, температуры и pH раствора в камере (3) при помощи кондуктометра «Эксперт 002», иономеров «Эксперт 001», производства ООО «Эконикс-эксперт», персонального компьютера и ПО «Эксперт 00х».

Значение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости определяли по формуле (3):

$$P_m = \frac{Vl}{SC} \frac{dc}{dt}, \quad (3)$$

где P_m – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, м²/с; V –

объем камеры (3), м³; l – толщина мембраны, м; S – рабочая площадь мембраны, м²; C – концентрация исследуемого раствора в камере (2), моль/м³; $\frac{dc}{dt}$ – скорость изменения концентрации в камере (3).

Определение содержания хлорида натрия в камере (3) определяли по калибровочной зависимости электропроводности от концентрации. При кондуктометрическом определении содержания янтарной кислоты и ее анионов в камере (3) могут возникать трудности, так как это слабый электролит и ее концентрация будет зависеть не только от электропроводности, но и от pH. В процессе исследования был использован подход, описанный в работе [13], согласно которому удельная электропроводность разбавленного

Таблица 1. Обменная емкость, влагоемкость и набухаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты

Table 1. Exchange capacity, moisture capacity and swelling of anion exchange membranes in solutions of sodium chloride and succinic acid

Мембрана		Ralex AMH Pes	MA-41	АНТ
Обменная емкость, ммоль/г(наб)		1.05±0.06	0.74±0.04	0.49±0.05
Плотность, г/см ³		1.15±0.02	1.14±0.02	1.03±0.02
Влагоемкость, %	NaCl	62.6±0.8	72.3±0.6	80.5±0.3
	C ₄ H ₆ O ₄	40.0±0.9	32.9±0.2	22.8±0.3
Набухаемость (изменение линейных размеров), %	NaCl	толщина	23.3±0.1	10.91±0.09
		длина	3.24±0.08	5.7±0.1
	C ₄ H ₆ O ₄	толщина	21.9±0.1	9.9±0.1
		длина	2.08±0.04	3.15±0.06

раствора связана с концентрацией растворенных частиц по уравнению Кольрауша, записанного в следующей форме:

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i C_i, \quad (4)$$

где: κ – удельная электропроводность раствора, См/м; F – число Фарадея, Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; z_i , D_i и C_i – заряд, коэффициент диффузии и концентрация i -го компонента.

В нашей системе могут присутствовать четыре вида заряженных частиц C₄H₅O₄⁻, C₄H₄O₄²⁻, H⁺ и Na⁺ (так как для коррекции pH исходного раствора используется NaOH), между которыми соблюдается условие электронейтральности: $[Na^+] + 10^{-pH} = [C_4H_5O_4^-] + 2[C_4H_4O_4^{2-}]$. (5)

Решив систему уравнений (1,2,4,5), при известных значениях κ , pH, возможно найти концентрацию янтарной кислоты в камере (3) (как суммарную, так и ее форм по отдельности). При расчетах коэффициент диффузии однозарядного аниона сукцината брали равным $D(C_4H_5O_4^-) = 9.68 \cdot 10^{-10}$ м²/с, двухзарядного $D(C_4H_4O_4^{2-}) = 7.58 \cdot 10^{-10}$ м²/с [11]. Найденную таким способом суммарную концентрацию всех форм янтарной кислоты использовали для расчета коэффициента диффузионной проницаемости по формуле 3.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты определения обменной емкости, влагосодержания и набухаемости анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты. Анализ данных показывает, что мембрана АНТ обладает наименьшей обменной емкостью 0.49 ммоль/г(наб), это в 2 раза меньше, чем обменная емкость мембраны Ralex AMH Pes. Важными величинами, характеризующими ионообменные мембраны, которые необходимо учитывать при проектировании диализных и электродиализных аппаратов, является их влагосодержание и изменение линейных размеров (набухаемость). Анализ данных показывает, что влагосодержание анионообменных мембран Ralex AMH Pes и MA-41 в форме янтарной кислоты в 2 раза меньше, чем в форме Cl⁻, а для мембраны АНТ в 3.6 раз. Во-первых, это может быть связано с тем, что хлорид-анион более гидратирован и обладает большим эффективным радиусом по сравнению с сукцинат-анионами. Во-вторых, более крупные сукцинат-анионы могут вытеснять воду из ионных каналов мембран. Набухаемость анионообменных мембран в растворе хлорида

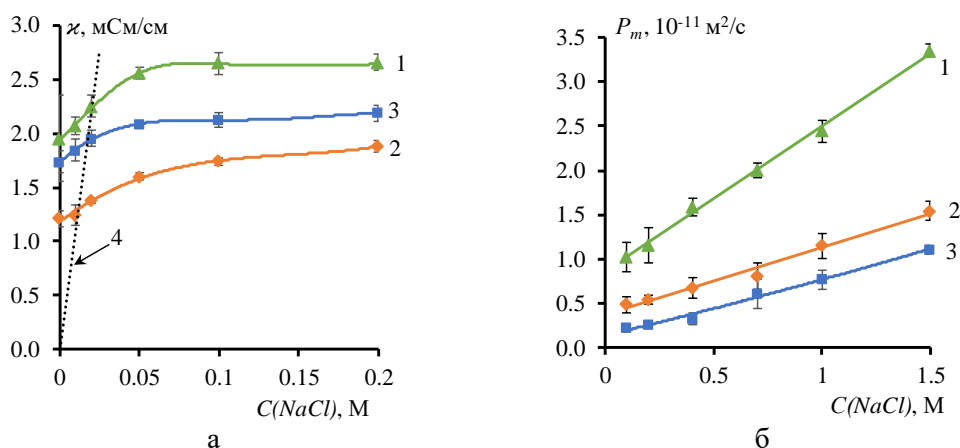


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) анионообменных мембран в растворах хлорида натрия: 1 – Ralex AMH Pes; 2 – МА-41; 3 – АНТ; 4 – данные для электропроводности раствора

Fig. 3. Concentration dependences of specific electrical conductivity (a) and integral coefficient of diffusion permeability (b) of anion-exchange membranes in sodium chloride solutions: 1 – Ralex AMH Pes; 2 – МА-41; 3 – АНТ; 4 – data for the electrical conductivity of the solution

Таблица 2. Параметры рассчитанные по микрогетерогенной модели

Table 2. Parameters calculated using the microheterogenic model

Мембрана	κ_{iso} , мСм/см	f_2	α	G , 10^{-15} м ⁵ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Ralex AMH	2.2	0.12	0.39	7.86
МА-41	1.3	0.15	0.28	1.37
АНТ	1.9	0.06	0.38	4.55

натрия, также больше чем в растворе янтарной кислоты. При этом длина анионообменных мембран как в растворе хлорида натрия, так и в растворе янтарной кислоты изменяется незначительно в пределах 5.68%, тогда как изменение толщины мембраны в обоих растворах является существенно (9.94-23.25 %). Такой эффект связан с тем, что все исследуемые мембраны армированы сеткой.

На рис. 3а, представлены концентрационные зависимости электропроводности анионообменных мембран в растворах хлорида натрия. Данные по удельной электропроводности анионообменных мембран были обработаны в рамках микрогетерогенной модели [14], табл. 2. Согласно этой модели ионообменную мембрану представляют как две псевдофазы: гелевую фазу (инертный полимер, полимерные цепи, гидратированные фиксиро-

ванные группы) и фазу межгеля (равновесного раствора, заполняющего поры мембраны).

Полученные значения параметров f_2 (доля равновесного раствора в фазе мембраны) и α (взаимное расположение фаз) для мембран МА-41 и Ralex AMH Pes хорошо согласуются с литературными данными [15, 16]. Значение параметра f_2 для мембраны АНТ в 2 раза ниже соответствующего параметра для гетерогенных ионообменных мембран на основе полистирольной матрицы (табл. 2). Это объясняет низкую диффузионную проницаемость данных мембран (рис. 3 б, кривая 3), так как основной диффузионный перенос молекулы электролита осуществляется в порах заполненных электронейтральным раствором. Для оценки диффузионной проницаемости гелевой фазы, также был оценен параметр G . Для мембраны Ralex AMH Pes параметр G имеет наибольшее значение среди исследуемых

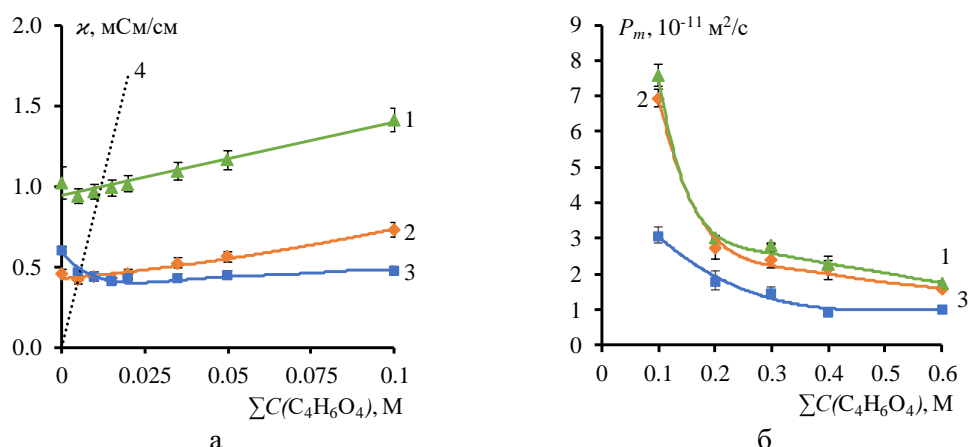


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) анионообменных мембран в растворах янтарной кислоты при pH=4.8: 1 – Ralex AMH Pes; 2 – MA-41; 3 – АНТ; 4 – данные для электропроводности раствора

Fig. 4. Concentration dependences of specific electrical conductivity (a) and integral coefficient of diffusion permeability (b) of anion-exchange membranes in succinic acid solutions at pH=4.8: 1 – Ralex AMH Pes; 2 – MA-41; 3 – АНТ; 4 – data for the electrical conductivity of the solution

мембран и составляет $7.86 \cdot 10^{-15} \text{ м}^5 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, высокая доля межгелевого пространства в структуре и высокая подвижность ко-ионов в гелевой фазе мембраны Ralex AMH Pes объясняет высокие значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости этой мембраны ($1.1 \cdot 10^{-11}$ – $3.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$), рис. 3б кривая 1.

Микрогетерогенная модель позволяет описать и хорошо спрогнозировать свойства ионообменных мембран в растворах сильных электролитов, однако на данный момент ее невозможно применить к описанию характеристик мембран в растворах слабых электролитов, так как последние способны в зависимости от pH в растворе находится в различных формах.

На рис. 4а, показаны результаты изменения удельной электропроводности ионообменных мембран в растворах янтарной кислоты при pH=4.8. Анализ данных показывает, что в области очень разбавленных растворов янтарной кислоты (0–0.005 М) наблюдается рост удельной электропроводности гетерогенных мембран Ralex AMH Pes и MA-41 (кривые 1 и 2) при уменьшении концентрации рас-

твора. Затем ход зависимости электропроводности от концентрации линейно возрастает. Зависимость κ от $C(C_4H_6O_4)$ для мембран АНТ при концентрации от 0 до 0.015 М имеет убывающий характер и при дальнейшем увеличении концентрации кислоты значение электропроводности выходит на плато. Как показано в работах, [17–19] изучавших электропроводность ионообменных мембран в растворах амфолитов и слабых электролитов, электропроводность ионообменных мембран в данных растворах зависит не только от pH внешнего раствора, но и от pH раствора внутри самой мембраны. Такое различие pH раствора внутри ионообменных мембран отличается от pH внешнего раствора, объясняется доннановским исключением катионов водорода из фазы анионообменной мембраны или анионов гидроксила из фазы катионообменной мембраны [18, 20–22]. Причем с разбавлением внешнего раствора происходит увеличение доннановского исключения ко-ионов из фазы мембраны и увеличение разницы pH внутреннего и внешнего растворов. Изменение pH внутри мембраны с изменением концентрации внешнего раствора приводит к сдвигу

ионного равновесия между формами янтарной кислоты, уравнения 1 и 2, имеющих различную подвижность, что приводит к нетипичной зависимости электропроводности анионообменных мембран от концентрации, рис 4 а.

При сравнении концентрационной зависимости удельной электропроводности анионообменных мембран в растворе хлорида натрия (рис. 3 а) и янтарной кислоты (рис. 4 а) можно заметить, что в растворах сильного электролита значение κ убывает в ряде: $Ralex\ AMH\ Pes > АНТ > МА-41$, тогда как в растворах слабого электролита этот ряд выглядит следующим образом: $Ralex\ AMH\ Pes > МА-41 > АНТ$. Электропроводность ионообменной мембраны в растворах сильных электролитов зависит от обменной емкости, параметров f_1, f_2, α . Соотношение этих параметров приводит к тому, что в растворе хлорида натрия электропроводность мембран $Ralex\ AMH\ Pes$ имеет максимальное, $МА-41$ минимальное, а $АНТ$ промежуточное значение, рис. 3 а. В растворах слабых электролитов к этому набору параметров добавляется также значение pH внутри ионообменной мембраны. Обменная емкость мембран $АНТ$ в 2 и 1.5 раза ниже, чем обменная емкость мембран $Ralex\ AMH\ Pes$ и $МА-41$, соответственно (таблица 1). Чем выше обменная емкость анионообменной мембраны, тем более сильно доннановское исключение катионов водорода из фазы анионообменной мембраны и соответственно выше значение pH внутри самой мембраны. Увеличение pH приводит к образованию двухзарядного аниона янтарной кислоты, обладающего большей подвижностью в растворе. Среди исследуемых образцов мембрана $АНТ$ имеет наименьшее значение обменной емкости, следовательно pH внутри данной мембраны, по сравнению с другими исследуемыми образцами мембран, будет наиболее близким к pH уравновешенного раствора, где преобладающей формой является менее подвижный однозарядный

сукцинат-анион. Этот эффект, а также соотношение структурных параметров анионообменных мембран, уравновешенных с раствором янтарной кислоты, может объяснить минимальные значения электропроводности гомогенной мембраны $АНТ$ среди рассматриваемых образцов.

Исследование диффузионной проницаемости ионообменных мембран в растворах янтарной кислоты при $pH=4.8$, также показало наличие особенностей свойств исследуемых ионообменных мембран в данных растворах, по сравнению со свойствами в сильных электролитах рис. 4 б. Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран в растворе янтарной кислоты имеет убывающий характер. Это также объясняется смещением pH внутри мембраны в более щелочную область при разбавлении внешнего раствора, при этом равновесие внутри мембраны смещается в сторону образования двухзарядной формы. При увеличении доли двухзарядных ионов в фазе мембраны, происходит рост электростатических сил способных к притяжению ионов противоположного знака заряда, таким образом, происходит рост концентрации ко-ионов в фазе мембраны. Это приводит к увеличению скорости диффузионного переноса молекулы янтарной кислоты при уменьшении ее концентрации в рабочем растворе. Также как показано в работе [23] янтарная кислота, в водных растворах склонна к димеризации. Причем с ростом концентрации доля димеров во внешнем растворе и в растворе заключенного внутри мембраны увеличивается. Этот эффект наравне с уменьшением доли двухзарядной формы кислоты, также может приводить к уменьшению переноса янтарной кислоты через ионообменную мембрану при увеличении ее концентрации. Подобные эффекты уменьшения переноса фенилаланина через ионообменную мем-

брану с ростом его концентрации в исследуемом растворе за счет образования ассоциатов установили авторы работы [24].

Значения коэффициентов диффузионной проницаемости анионообменных мембран Ralex AMH Pes и МА-41, имеют близкие значения в растворе слабого электролита от $7.5 \cdot 10^{-11}$ до $1.8 \cdot 10^{-11}$ м²/с, в зависимости от концентрации исследуемого раствора. В настоящее время нет модельных представлений, которые бы позволили описать структуру ионообменных мембран в растворах слабых электролитов. Близкое значение параметра P_m для мембран Ralex AMH Pes и МА-41 возможно объяснить несколькими факторами. Во-первых, таким соотношением значений структурных параметров данных мембран в растворе янтарной кислоты, которые обеспечивают одинаковую проницаемость (взаимное расположение участков проводящих и не проводящих фаз, наличие сквозных пор, доля равновесного раствора внутри мембран). Кроме того, обменная емкость мембраны МА-41 на 30% ниже, чем мембраны Ralex AMH Pes, следовательно, рН и ионный состав внутри этих мембран будет отличаться. Также различное значение обменной емкости приведет к различным подвижностям ко-ионов в гелевой фазе. Таким образом, близкое значение интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран Ralex AMH Pes и МА-41 может быть объяснено комбинацией различных факторов.

Список литературы/References

1. Jiang S., Sun H., Wang H., Ladewig B.P., Yao Z. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes. *Chemosphere*. 2021; 282: 130817. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130817>
2. Titova S.T., Komogorova A.R., Kolganova T.S., Yurova P.A., Parshina A.V., Bobreshova O.V. Composite membranes MF-4SC/polyaniline for potentiometric determination of tetracaine in aqueous solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie*

цией различных факторов. Для гомогенной анионообменной мембраны АНТ значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в растворах янтарной кислоты в 2.5-1.7 раз меньше по сравнению с исследуемыми в данной работе гетерогенными мембранами, что делает перспективной ее использование в процессах электродиализной переработки растворов, содержащих янтарную кислоту и другие органические кислоты.

Заключение

В ходе работы были определены основные транспортные характеристики анионообменных гетерогенных мембран Ralex AMH Pes и МА-41, и гомогенной анионообменной мембраны АНТ в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты. Показано, что свойства анионообменных мембран в растворах янтарной кислоты отличаются от свойств в растворах сильных электролитов, что связано со способностью слабых электролитов изменять ионную форму в зависимости от рН, в том числе внутри ионообменной мембраны.

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.

protsessy, 2022; 22(5): 568-579. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/10648> (In Russ.)

3. Nazif A., Karkhanechi H., Saljoughi E., Mousavi S.M. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review. *J. Water Process Eng.*, 2022; 47(1): 102706.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102706>

4. Nghiem N., Kleff S., Schwegmann S. Stefan succinic acid: technology development and commercialization. *Fermentation*,

- 2017; 3(2):26. <https://doi.org/10.3390/fermentation3020026>
5. Saxena R.K., Saran S., Isar J., Kaushik R. Production and applications of succinic acid. *In current developments in biotechnology and bioengineering*, 2017; 601-630. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00027-0>
6. Milev A.S., Kannangara K., Wilson M. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 5th Ed. New York, Wiley Blac, 2004, p. 22950. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1401141522010904.a01.pub2>
7. Escanciano I.A., Wojtusik M., Esteban J., Ladero M. Modeling the succinic acid bioprocess: A review. *Fermentation*, 2022; 8(8): 368. <https://doi.org/10.3390/fermentation8080368>
8. McKinlay J. B, Vieille C., Zeikus J G. Prospects for a bio-based succinate industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007; 76: 727-740. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1057-y>
9. Cao Y., Zhang R., Sun C., Cheng T., Liu Y., Xian M. Fermentative succinate production: an emerging technology to replace the traditional petrochemical processes. *Bio-med. Res. Ind.*, 2013; 1-12. <https://doi.org/10.1155/2013/723412>
10. Kurzrock T., Weuster-Botz D. Recovery of succinic acid from fermentation broth. *Biotechnol Lett.*, 2010; 32(3): 331-339. <https://doi.org/10.1007/s10529-009-0163-6>
11. Apelblat A. Dissociation constants and limiting conductances of organic acids in water. *J. Mol. Liq.*, 2002; 95(2): 99-145. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00281-1)
12. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dvorkina G.A., Sheldeshov N.V. Physicochemical properties of ion-exchange materials. Krasnodar. KubSU, 1999, p. 82. (In Russ.)
13. Shutkina E.A., Nevakshenova E.E., Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Nikonenko V.V. Diffusion permeability of the anion-exchange membranes in sodium dihydrogen phosphate solution. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2015; 15(4): 566-578. (In Russ.)
14. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 2008. 139(1-2): 3-28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
15. Demina O.A., Falina I.V., Kononenko N.A. Model description of conductivity of ion-exchange membranes in a wide range of concentrations of electrolyte solution. *Rus. J. Electrochem.*, 2015; 51(6): 561-565.
16. Belashova E.D., Minakova E.A., Kharchenko O.A., Pismenskaya N.D. Influence of structural changes on current-voltage characteristics of the anion exchange membrane after their long contact with an ampholyte solution. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016; 16(5): 653-662. (In Russ.)
17. Melnikov S., Kolot D., Nosova E., Zabolotskiy V. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids. *J. Memb. Sci.*, 2018; 557. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.017>
18. Pismenskaya N., Laktionov E., Nikonenko V., El Attar A., Auclair B., Pourcelly G. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids. *J. Memb. Sci.*, 2001; 181(2): 185-179. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00529-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00529-9)
19. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. Unusual Concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: effect of ampholyte nature. *J. Membr. Sci.*, 2015; 479: 28-38, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>
20. Franck-Lacaze L., Sistat Ph., Huguet P. Determination of the pKa of Poly (4-Vinylpyridine)-Based weak anion exchange membranes for the investigation of the side



proton leakage. *J. Memb. Sci.*, 2009; 326(2): 650-658. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.054>

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

22. Pismenskaya N., Sarapulova V., Klevtsova A., Mikhaylin S., Bazinet L. Adsorption of anthocyanins by cation and anion exchange resins with aromatic and aliphatic polymer matrices. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020;

21(21): 1-26. <https://doi.org/10.3390/ijms21217874>

23. Chmielewska A., Bald A. Viscosimetric studies of aqueous solutions of dicarboxylic acids. *J. Molecular Liquids*, 2008; 137(1-3): 116-121. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9621-y>

24. Vasil'eva V.I., Vorob'Eva E.A. Dynamics of the separation of amino acid and mineral salt in the stationary dialysis of solutions with an MK-40 profiled sulfo group cation exchange membrane. *Rus. J. Physical Chemistry A.*, 2012; 86(11): 1726-1731. <https://doi.org/10.1134/S0036024412110271>

Информация об авторах / Information about the authors

Н.А. Романюк – младший научный сотрудник, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

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

А.Р. Ачох – научный сотрудник, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Д.А. Бондарев – научный сотрудник, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

А.Н. Коржов – младший научный сотрудник, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Е.В. Куренная – инженер, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

N.A. Romanyuk – junior researcher, Department of Physical Chemistry, Ph.D. (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-6682-7735>, e-mail: romanyuknazar@mail.ru

M.V. Sharafan – Vice-Rector for Research and Innovation, doctor of chemical sciences, Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-4387-9986>, e-mail: nts@kubsu.ru

A.R. Achoh – researcher, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-6677-9155>, e-mail: achoh-aslan@mail.ru

D.A. Bondarev – researcher, Department of Physical Chemistry, Ph.D. (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-5758-8779>, e-mail: bondarev.denis1992@outlook.com

A.N. Korzhov – junior researcher, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0001-8241-1070>, e-mail: shtrih_ooo@mail.ru

E.V. Kurennaya – engineer, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: ekur_@mail.ru

Статья поступила в редакцию 06.06.2024; одобрена после рецензирования 23.09.2024; принята к публикации 02.10.2024.

The article was submitted 06.06.2024; approved after reviewing 23.09.2024; accepted for publication 02.10.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 54.062

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12565

Получение стандартных газовых и жидких сред хромато-десорбционным способом

**Игорь Артемьевич Платонов[✉], Ирина Николаевна Колесниченко,
Александр Сергеевич Брыксин, Екатерина Анатольевна Новикова,
Ирина Михайловна Муханова, Дмитрий Леонидович Колесниченко**

Самарский национально-исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара,
Россия, pia@ssau.ru[✉]

Аннотация. В работе представлен анализ современных техник получения газовых и жидких сред с заданной концентрацией аналитов хромато-десорбционным способом. Показаны возможности динамического и дискретного статического способа, подходы миниатюризации и автоматизации процесса. На примере жирных кислот (ЖК) представлены возможности использования монолитных хромато-десорбционных систем (МХДС) для получения стандартных жидких сред. В работе проведено сравнение степени извлечения ЖК из МХДС на основе различных полимерных материалов в режиме статической экстракции при температурах 25, 50 и 80°C и давлении 17-18 МПа. Показано, что извлечение ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы с погрешностью поддержания постоянных концентраций, не превышающей 10%, достигается при 5-6 погружении в экстракционную среду. Установлены диапазоны определяемых концентраций ЖК в *n*-октановых экстрактах, полученных в результате исследований МХДС в статическом режиме экстракции: 3-17 г/м³, 6-36 г/м³, 8-66 г/м³ для тетрадекановой кислоты, 3-29 г/м³, 6-58 г/м³, 10-90 г/м³ для пентадекановой кислоты, 4-32 г/м³, 8-69 г/м³, 12-99 г/м³ для гексадекановой кислоты, 4-42 г/м³, 10-89 г/м³, 15-143 г/м³ для октадекановой кислоты.

Сравнение результатов анализа растворов, полученных в результате исследований МХДС на основе различных полимерных материалов в статическом режиме, позволяет заключить, что с использованием МХДС на основе полиэфирной смолы обеспечивается возможность получения высококонцентрированных растворов ЖК в неполярных растворителях. Важно отметить, что для выхода МХДС на основе полиэфирной смолы на рабочий квазистационарный режим необходимо затратить больше времени по сравнению с образцами МХДС на основе эпоксидной смолы, где выход на плато квазистационарных концентраций наблюдался со 2, а не с 5-6 погружения. Для МХДС подобной конфигурации время стабильной работы, за счет слабой устойчивости к неполярному органическому растворителю и интенсивного извлечения ЖК, заметно сокращается.

Ключевые слова: газовая хроматография, хромато-десорбционные системы, стандартные газовые смеси, стандартные жидкие смеси, монолитные хромато-десорбционные системы.

Для цитирования: Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Брыксин А.С., Новикова Е.А., Муханова И.М., Колесниченко Д.Л. Получение стандартных газовых и жидких сред хромато-десорбционным способом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 858-884. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12565>

Original article

Preparation of standard gas and liquid media by chromato-desorption method

**Igor A. Platonov[✉], Irina N. Kolesnichenko, Alexander S. Bryksin,
Ekaterina A. Novikova, Irina M. Sukhanova, Dmitriy L. Kolesnichenko**

Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation,
pia@ssau.ru[✉]

Abstract. The paper presents an analysis of modern techniques for producing gas and liquid media with a given concentration of analytes by the chromato-desorption method. The possibilities of dynamic and discrete static methods, approaches to miniaturization and automation of the process are shown. Using the example of fatty acids (FA), the possibilities of using monolithic chromate desorption systems (MHDS) to produce standard liquid media are presented. The paper compares the degree of LC extraction from MHDS based on various polymer materials in the static extraction mode at temperatures of 25, 50 and 80°C and a pressure of 17-18 MPa. It is shown that the extraction of LC from MHDS based on polyester resin with an error of maintaining constant concentrations not exceeding 10% is achieved with 5-6 immersion in the extraction medium. Ranges of detectable concentrations of LC in n-octane extracts obtained as a result of MHDS studies in the static extraction mode have been established: 3-17 g/m³, 6-36 g/m³, 8-66 g/m³ for tetradecanoic acid, 3-29 g/m³, 6-58 g/m³, 10-90 g/m³ for Pentadecanoic acid, 4-32 g/m³, 8-69 g/m³, 12-99 g/m³ for hexadecanoic acid, 4-42 g/m³, 10-89 g/m³, 15-143 g/m³ for octadecanoic acid. A comparison of the results of the analysis of solutions obtained as a result of MHDS studies based on various polymer materials in a static mode allows us to conclude that using MHDS based on polyester resin makes it possible to obtain highly concentrated LC solutions in nonpolar solvents. It is important to note that in order for the MHDS based on polyester resin to reach the quasi-stationary operating mode, it is necessary to spend more time compared with the samples of MHDS based on epoxy resin, where the output to the plateau of quasi-stationary concentrations was observed from 2, rather than from 5-6 immersion. For MHDS of a similar configuration, the stable operation time is noticeably reduced due to its weak resistance to nonpolar organic solvent and intensive extraction of LC.

Keywords: gas chromatography, chromato-desorption systems, standard gas mixtures, standard liquid mixtures, monolithic chromato-desorption systems.

For citation: Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Bryksin A.S., Novikova E.A., Sukhanova I.M., Kolesnichenko D.L. Preparation of standard gas and liquid media by chromato-desorption method. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2024. 24(6): 858-884. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12565>

Введение

Во второй половине прошлого столетия в научно-технической литературе появился термин «анализ равновесного пара» (АРП), обозначающий новую технику химического анализа, основанную на использовании анализируемого объекта в качестве одной из фаз бинарной системы «жидкость-газ». Химический состав и физико-химические характеристики жидкой фазы определялись путем анализа газовой фазы, в которую переходит некоторая доля компонентов из жидкой фазы в процессе установления равновесного распределения [1]. Таким образом, анализируя газовую фазу, представлялось возможным получать информацию о качественном и количественном составе контактирующей с ней жидкой фазы, а также о физико-химических параметрах гетерогенных равновесных систем «жидкость-газ» [2]. В дальнейшем развитие методов АРП привело к модификации процесса отбора газа: вместо закрытых систем в статических условиях стали использоваться открытые системы

в динамических условиях, в которых анализировался газ, проходящий через неподвижный анализируемый раствор. Это изменение было особенно важным для дальнейшего развития АРП. Несомненными преимуществами АРП являлись возможность определения концентрации и коэффициентов распределения анализируемых компонентов в смесях с известными параметрами фазового распределения, а также возможность определения коэффициентов активности летучих органических соединений (ЛОС) в растворах. С технической точки зрения важным достоинством АРП стали возможность его автоматизации и простота аппаратного оформления [1].

К концу 1970-х годов, с развитием приборостроения и техник проведения анализа, термин АРП перестал в полной мере отражать все существующие приемы и методики осуществления анализа, поскольку появились уже такие понятия, как статические и динамические, равновесные или неравновесные условия проведения качественных и количественных



Рис 1. Классификация методов получения газовых смесей [13-18]

Fig. 1. Classification of methods for obtaining gas mixtures [13-18]

определений. В качестве удобного и достаточного эквивалента Б.В. Иоффе предложил термин «парофазный анализ» (ПФА, headspace analysis), определив его, как «совокупность методов и технических приемов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел путем анализа контактирующей с ними газовой фазы» [2]. Также нельзя оставить без внимания ряд отечественных научных коллективов под руководством А.Г. Виттенберга [1-3], Л.Н. Москвина [4-8], О.В. Родинкова [6-8], Б.В. Столярова [9, 10], В.Г. Березкина [10-12] и других выдающихся исследователей, внесших значительный вклад в развитие и совершенствование методов ПФА.

Кроме аналитических и физико-химических исследований, следует отметить метрологические приложения ПФА, а именно – возможность получения разбавленных газообразных и жидких растворов известного состава с заданной концентрацией веществ. К концу 1990-х годов, в связи со стремительным развитием аналитического приборостроения и с потребностью в измерении более низких концентраций летучих аналитов в различных средах, исследователям было необходимо внедрить в свою аналитическую практику инструмент, позволяющий создавать однородные и стабильные

в широком диапазоне концентраций целевых компонентов смеси, применяемые для калибровки и поверки аналитического оборудования, оценки правильности результатов химического анализа, ускоренной проверки и изучения механизмов различных реакций и процессов [2, 13]. Имея подробно описанные теоретические модели и закономерности равновесных и неравновесных процессов, исследователи применили накопленные знания и опыт для модифицирования традиционных способов, а также для создания новых, более экономичных и экологических способов приготовления стандартных газовых смесей (СГС).

На сегодняшний день способы создания СГС принято делить на статические и динамические, классификация которых представлена на рисунке 1 [13-18].

Несомненным достоинством статических способов приготовления СГС является простота аппаратного оформления, не требующая привлечения высококвалифицированного персонала для его осуществления. Однако, у этих способов имеется ряд недостатков, заключающихся, например, в адсорбции ЛОС на стенках сосуда (что делает их пригодными для создания преимущественно высококонцентрированных газовых смесей), а также в отсутствии возможности

проведения многоточечных калибровок без дополнительного разбавления.

Создание СГС динамическими способами позволяет нивелировать свойственные статическим способам адсорбционные потери анализов на стенках сосуда за счет варьирования параметров установления динамического равновесия в системе. Недостатки динамических способов создания СГС заключаются в высоких трудозатратах, сложности аппаратного оформления, и, главным образом, оценки вкладов неопределенности процедуры приготовления при определении аттестованного значения концентрации аналита [14].

Одним из перспективных и стремительно развивающихся динамических способов создания СГС является хромато-десорбционный, основанный на равновесном насыщении ЛОС потока инертного газа при его прохождении через трубчатую проточную систему, заполненную сорбентом с нанесенной на него малолетучей жидкостью, содержащей известное количество анализируемых веществ.

Принципиальная схема способа получения СГС хромато-десорбционным способом подробно представлена в работе [19]. Хромато-десорбционная система (ХДС) соединяется с регулятором расхода газа и помещается в термостат. ХДС заполнена носителем с известным количеством вещества. В качестве носителей используются неорганические, модифицированные инертные, полимерные и наноструктурированные сорбенты. Процесс получения стационарных потоков микроконцентраций ЛОС проводят в две стадии:

1) хромато-сорбционная – приготовление сорбента, заполнение и насыщение сорбента в трубчатом проточном контейнере ЛОС до равновесных значений или до «проскока» при температуре насыщения $T_{\text{нас}}$, превышающей рабочие температуры устройства;

2) хромато-десорбционная – равновесная десорбция ЛОС при температуре $T_{\text{дес}}$, равной или ниже $T_{\text{нас}}$.

Таким образом, варьируя температуру десорбции, регулируя величину константы распределения ЛОС в системе «жидкость-газ» или «газ-адсорбент», можно получать потоки газа, содержащие заданное количество ЛОС. Закономерности хромато-десорбционного способа хорошо описываются в рамках теории метода адсорбционного равновесного концентрирования [3, 20].

Преимуществами способа являются универсальность, экономичность, надежность, высокая производительность и возможность приготовления многокомпонентных газовых смесей в одном цикле эксплуатации, а также простота аппаратного оформления, что делает возможным использование хромато-десорбционного способа в полевых условиях. Использование хромато-десорбционного способа требует в 10 раз меньше реактивов и устраняет необходимость утилизации использованных растворов, что соответствует принципам «зеленой» химии [21].

Основные положения равновесного концентрирования были описаны учеными и систематизированы в работе [1]. Стоит отметить, что используемые в это время способы равновесного концентрирования применялись не для создания СГС, а для концентрирования и последующего хроматографического определения следовых количеств широкого спектра ЛОС в атмосферном воздухе, технических газах, природных, выхлопных и иных газовых средах. Данный способ концентрирования в дальнейшем получил развитие в методах твердофазной экстракции (ТФЭ). Пробоподготовка в большинстве случаев заключалась в пропускании анализируемого газа с аналитами через колонку-концентратор, после чего сконцентрированные компоненты элюировались в хроматографическую колонку [1]. Такие недостатки ТФЭ, как

сложность и длительность пробоподготовки, приводящие к потере ЛОС, послужили стимулом для развития более совершенного метода концентрирования – твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), отличительными особенностями которой являются высокая точность, прецизионность, селективность, универсальность, а также возможность автоматизации и миниатюризации.

Сравнение используемых техник реализации экстракционного процесса позволяет сформулировать принципиальные различия их практической значимости – хромато-десорбционный способ является равновесным динамическим способом получения СГС, включающим этап насыщения сорбента известным количеством ЛОС, в то время как способами ТФЭ и ТФМЭ осуществляется концентрирование изначально неизвестного количества ЛОС, в результате чего степень заполнения сорбента связана с содержанием определяемых компонентов в анализируемой смеси. Поскольку при реализации хромато-десорбционного способа известно количество сорбированного ЛОС, хромато-десорбционная стадия позволяет, варьируя условия процесса, регулировать степень десорбции ЛОС и генерировать потоки газа с известным количеством вещества в широких временных и количественных диапазонах. Десорбция с использованием ТФЭ и ТФМЭ предназначена для экспрессной и наиболее полной десорбции и количественного переноса ЛОС в аналитический прибор.

В начале 2000-х годов частный случай равновесного концентрирования – адсорбционное равновесное концентрирование – в отечественной литературе стал называться хромато-десорбционным. В работах [21-24] опубликованы данные о получении газовых потоков, содержащих известное количество микропримесей сложных эфиров, спиртов, ароматических и алифатических углеводородов

хромато-десорбционным способом с погрешностью получаемых концентраций не более 7%. Модификация процессов получения СГС хромато-десорбционным способом зарегистрирована в ряде патентов [25-27]. На сегодняшний день известны многочисленные варианты реализации хромато-десорбционного способа для получения как газовых так и жидких сред – ХДС на основе металлических или стеклянных сорбционных трубок для получения СГС [19, 21-24], хромато-десорбционные микросистемы (ХДМС) инъекционного типа для получения малых объемов СГС, отличительной особенностью которых является возможность использования как в динамическом, так и в дискретном статическом режиме, в зависимости от техники реализации процесса, при использовании ручного или автоматического отбора пробы [28-35], монолитные хромато-десорбционные системы (МХДС) для получения потоков стандартных жидких сред [36, 37]. Применение указанных систем позволяет решать широкий спектр аналитических и технических задач. В таблице 1 представлена классификация ХДС.

Получение стандартных газовых сред

Для получения постоянных потоков газов широко используются различные типы ХДС, сходных по принципу реализации процесса и отличающихся конфигурацией трубчатой проточной системы, способу насыщения и десорбции.

Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа. С практической точки зрения интерес представляют ХДМС, расширяющие область применения способа в тех случаях, когда невозможно применять динамические проточные системы ввиду отсутствия технической возможности коммутации прибора и оснащения дополнительной линией подготовки газа и системы термостатирования. Важным достоинством ХДМС инъекционного типа является возможность получения многоточечных калибровок без до

Таблица 1. Классификация ХДС

Table 1. CDS classification

Признак классификации	Особенности реализации		Литература
Агрегатное состояние среды	газ		[19, 21-35]
	жидкость		[36, 37]
Способ реализации	колоночный	Микрофлюидное исполнение	[35]
		капиллярно-трубчатое исполнение	[16,21-24]
	инъекционный		[28-35]
	монолитный		[36, 37]
	сорбционный		[21-27]
Способ насыщения	капельный		[28-35]
	газо-жидкостная		[21-27]
Тип наполнителя	газо-адсорбционная		[31,35]
	полимерный композит		[36, 37]
	непрерывный		[21-27]
Принцип действия	дискретный		[28-35]

полнительного разбавления потока и изменения температуры десорбции за счет варьирования условий подготовки. Система имеет вид медицинской иглы, заполненной сорбентом с известным количеством ЛОС. В качестве сорбентов использовались: MN-202, Al_2O_3 , Chromaton N-AW-DMCS/15% PMS-1000, Chromaton N-AW-DMCS/25% $CoCl_2$. Насыщение сорбента проводится капельным методом путем внесения избыточного количества анализа, затем система продувается инертным газом (объем газа 1.5 см^3 , время индукции 3 дискретных цикла).

Для ХДМС инъекционного типа реализовывался дискретный способ отбора пробы. Особенностью газовой экстракции с дискретным отбором равновесной газовой фазы является тот факт, что при удалении из системы некоторого количества газовой фазы и уменьшения общего запаса анализа, его концентрация заметно уменьшается и становится меньше равновесного значения – в системе нарушается установленное ранее фазовое равновесие. При этом механизм распределения летучего вещества в объеме сорбента аналогичен описанному в работах [32, 38] и соответствует системе с большим (более 25%) градиентом концентрации анализа в

начальной секции системы. При дискретном продувании ХДМС инертным газом осуществляется многократное перераспределение анализа в объеме сорбента, после чего на этапе эксплуатации достигается некоторый градиент концентрации анализа в начальной секции системы. Это обеспечивает буферный эффект, за счет которого поддерживается квазипостоянство состава газовой смеси на выходе системы.

Общий вид зависимости концентрации анализа на выходе из ХДМС от количества дискретных этапов отборов пробы имеет полиномиальный характер, представленный на рисунке 2. Чередующиеся линейные (2, 4) и экспоненциальные (1, 3, 5) участки кривой соответствуют этапам динамического равновесия в системе и этапам неравновесного состояния, когда происходит перераспределение летучего вещества и формируется новое буферное соотношение, обеспечивающее поддержание квазипостоянства состава с более низким по сравнению с предыдущей ступенью концентрацией целевого вещества. При этом преимущественно преобладают ламинарные условия потока газа в трубчатой сорбционной

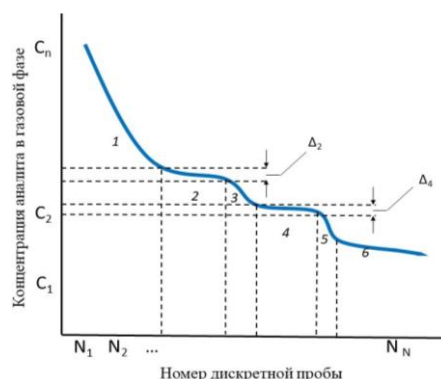


Рис. 2. Зависимость концентрации аналита на выходе из ХДС от количества дискретных этапов отбора пробы: 1, 3, 5 – экспоненциальные участки, соответствующие периоду установления равновесия в системе; 2, 4 – линейные участки, соответствующие периоду динамического равновесия; Δ_6 – участок истощения буферной емкости

Fig. 2. Dependence of the analyte concentration at the CDS outlet on the number of discrete sampling stages: 1, 3, 5 are exponential sections corresponding to the period of equilibrium in the system; 2, 4 are linear sections corresponding to the period of dynamic equilibrium; Δ_6 is the section tank depletion section

системе. Участок 6 соответствует условиям истощения буферной ёмкости, вследствие чего наблюдается постоянное экспоненциальное снижение концентрации аналита на выходе из ХДМС.

Таким образом, при неизменных условиях подготовки (температура десорбции, расход газа-экстрагента) обеспечивается возможность моделировать концентрацию ЛОС на выходе из системы и обеспечивать многоточечные калибровки в одном цикле эксплуатации путем управления стадией подготовки и варьирования объема пропущенного газа-экстрагента. Величина доверительного интервала Δ характеризует стабильность поддержания постоянства концентрации в равновесных условиях. Ресурс системы (продолжительность периода динамического равновесия) определяет количество последовательных воспроизводимых проб, с концентрацией постоянной в интервале Δ , не превышающем 10%.

Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа с автоматическим отбором пробы. Механизм перераспределения вещества в таких системах несколько отличен от упомянутых ранее в силу того, что забор пробы осуществляется путем аспирирования через ХДМС, и

перераспределение аналита в объеме сорбента происходит медленнее, установление равновесия и продвижение буферной зоны вдоль трубчатой сорбционной системы замедляется. Таким образом, период подготовки удлиняется за счет увеличения времени установления равновесия (на кривой зависимости концентрации аналита от количества дискретных этапов отбора пробы можно наблюдать более резкие экспоненциальные участки (рисунок 3), но период квазипостоянства концентраций (Δ_{b1} , Δ_{b2}) увеличивается на 2-3 дискретных ввода по сравнению с ХДМС инъекционного типа (Δ_{a1} , Δ_{a2}), вследствие более медленного истощения буферной зоны и более медленного ее продвижения вдоль трубчатой системы за счет преобладания турбулентного движения потока газа-экстрагента в пристеночном пространстве. В этом случае важную роль играют геометрические параметры системы, оптимальной конфигурацией является трубчатая система с разницей сечения не более 25%.

Получение стандартных жидких сред
Монолитные хромато-десорбционные системы.

Общие сведения о монолитных средах.
 Термином «монолит» в 1993 году впер-

вые был описан цельный функционализированный целлюлозный блок, используемый для разделения белков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Аналогично появилось и быстро стало стандартом выражение «монолитный», относящееся к жестким макропористым полимерам, приготовленным методом полимеризации в закрытой пресс-форме [39].

Монолиты представляют собой разделительную среду, созданную из единого блока вещества, полученного с помощью полимеризации. Перемещение вещества в монолитных материалах осуществляется за счет конвективного потока – движения жидкости (или газа) через поры. За счет этого скорость разделения веществ в таких материалах намного выше, чем в гранулированных стационарных фазах [40].

Обзор исследования и применения монолитных сред в хроматографии. Исследователи из Института макромолекулярной химии Чехословацкой академии наук были пионерами в разработке единой полимерной матрицы для эксклюзионной хроматографии [41]. Стремясь создать синтетическую альтернативу полисахаридам, популярной в то время разделительной среды для гель-фильтрации, в

1967 году был получен первый монолитный материал, образованный полимеризацией этиленгликольдиметакрилата. Монолитная стационарная фаза имела низкие характеристики эффективности разделения аналитов и оказалась трудно проницаемой для элюента [42]. Неудовлетворительные результаты исследования получившегося полимера могли быть связаны как с неподходящей пористостью структуры геля, так и забиванием колонки под действием гидростатического давления. Группе ученых в 2000 году удалось успешно разработать и применить монолитные полимерные колонки из гидрогеля для разделения энантиомеров, используя в качестве движущей силы электроосмос [43].

В начале 1970-х годов были проведены исследования по использованию полиуретановых пен в качестве монолитной матрицы, приготовленной полимеризацией *in situ*, для разделения алифатических углеводородов C_6 – C_9 [44], линейных C_6 – C_{14} , ароматических C_6 – C_8 и других полярных органических веществ [45], линейных C_3 – C_6 , ароматических C_6 – C_8 и хелатных комплексов металлов. Отличительной особенностью полиуретановых

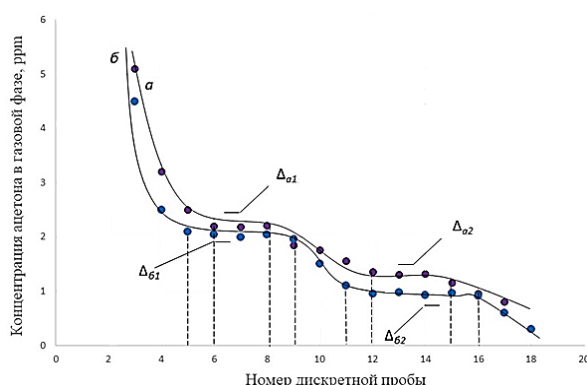


Рис. 3. Зависимость концентрации аналита на выходе из ХДС инъекционного типа (а) и ХДмС с автоматическим отбором пробы (б) от количества дискретных этапов отбора пробы: Δa_1 , Δa_2 – период динамического равновесия ХДмС инъекционного типа; Δb_1 , Δb_2 – период динамического равновесия ХДмС с автоматическим отбором пробы

Fig. 3. The dependence of the analyte concentration at the outlet of injection-type CDSs (a) and CDmS with automatic sampling (b) on the number of discrete sampling stages: Δa_1 , Δa_2 – the period of dynamic equilibrium of injection-type CDmS; Δb_1 , Δb_2 – the period of dynamic equilibrium of CDmS with automatic sampling

монолитных колонок являлась их стабильность при температурах до 200°C, что существенно ограничивало спектр их применения в газовой хроматографии [46].

Общий вид полимерной матрицы уже в достаточной степени напоминал монолиты, создаваемые в наше время – большое количество близких по размеру (пока ещё не пористых) шариков, связанных друг с другом полимерными цепочками. Полярность могла быть изменена либо добавлением модификатора в полимеризационную смесь, либо нанесением модифицирующей жидкости на поверхность уже готового полимера, что позволяло серьёзно повысить селективность, эффективность разделения и ёмкость системы. В некоторых конфигурациях удавалось достичь высокой степени адгезии монолита со стеклянной колонкой, однако полностью решить проблемы проникновения элюента в пространство между полимером и стенкой колонки, разрыва полимерных цепей и образования полостей в структуре полимера не удавалось. Данное обстоятельство тормозило развитие монолитных наполнителей и их использование в аналитических системах [40].

Полиуретановые монолиты находили применение и в жидкостной хроматографии (ЖХ). Исследования показали, что колонки были способны выдерживать давление до 10 МПа. Противодействие 0.2 МПа при скорости потока 4 см³/мин, определенное для подвижной фазы изопропанол:гептан, указывало на хорошую проницаемость монолита для элюента. Полиуретановые колонки отличались хорошей устойчивостью и малой степенью набухания в наиболее часто применяющихся в ЖХ растворителях [47].

Вскоре после этих исследований миру были представлены капиллярные колонки [48], особенностью которых стало нанесение слоя сорбента на стенки колонок при сохранении длинного пустого канала посередине капилляра. Такая конфи-

гурация, обеспечивая отличную проницаемость для газового потока и позволяя легко увеличить количество теоретических тарелок за счёт удлинения капилляра, в итоге быстро завоевала популярность среди учёных-хроматографистов, а исследования монолитных наполнителей отошли на задний план.

Интерес к монолитным колонкам был возрождён спустя почти 20 лет, в конце 1980-х годов.

Научный коллектив под руководством Хьертена, работавший со своей командой ещё с 1960-х годов над проблемой повышения скорости потока элюента через полимерный носитель, в 1989 году представил миру новую технологию изготовления наполнителей, с помощью которой у них получилось добиться ряда недостижимых ранее характеристик [49]:

- у исследователей появилась возможность изготовить с помощью полимеризации непрерывный монолитный материал с каналами, достаточно крупными для пропускания потока элюента под давлением;

- ученым удалось изготовить монолит на гелевой основе, подходящий для ионно-обменной хроматографии, непосредственно в хроматографической колонке;

- величина эффективности получаемых монолитных колонок практически не зависит от скорости потока элюента, что находится в резком контрасте с тем, что наблюдалось ранее для насадочных колонок.

Во второй половине 1980-х годов научный коллектив под руководством профессора Б.Г. Беленького очень подробно изучил градиентные методы хроматографического разделения белков с использованием стационарных фаз с различными химическими составами и геометрией колонок. Их работы привели к выводу, что для разделения белков в режиме градиентного элюирования требуется лишь определенное, часто довольно небольшое по длине пространство, из

чего можно заключить, что возможно создание очень коротких хроматографических систем. Однако теория требовала значительной доработки, которая и была произведена этой же группой учёных совместно с зарубежными коллегами. Помимо этого, учеными было проведено множество экспериментов по разделению протеинов с помощью ВЭЖХ, используя в качестве колонок тонкие дискообразные макропористые полимерные мембраны, синтезированные методом радикальной полимеризации глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата. Эти эксперименты показали, что такие колонки, применительно к ионообменной и гидрофобной хроматографии, имели разделительную способность, сопоставимые с насадочными колонками, при этом давление в них на два порядка ниже. Данный метод авторы назвали высокоэффективной мембранной хроматографией (ВЭМХ) [50-54].

Полное теоретическое обоснование процессов, происходящих в ходе полимеризации и хроматографирования по методу ВЭМХ, было представлено Т.Б. Тенниковой и др. в 1991 году [55]. В этой работе были описаны основные закономерности хроматографического разделения на колонках с монолитным наполнением, которые легли в основу последующих экспериментов и подтверждаются до сих пор.

В результате реакции глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата в 1992 году полимеризацией *in situ* был создан первый монолитный пористый стержень, в котором макропоры превалировали над микропорами, что положительно сказалось на способности полимерной матрицы оказывать низкое сопротивление потоку при повышении его скорости [56].

Основной проблемой изготовления монолитных колонок считалось образование каналов между полимерной основой и внутренними стенками колонки в результате сжатия полимерных цепей.

Исследователи решили эту проблему, проводя полимеризацию смеси в вертикальном положении. Обеспечив условия для медленной и равномерной полимеризации снизу-вверх, добавляемые порции раствора полимера заполняли пустоты, предотвращая появление каналов. Вычисления показали, что полученные экспериментальные образцы обладали 117 000 теоретических тарелок на метр, ВЭТТ составила 9 мкм, что превышало значения ВЭТТ для аналогичных колонок [55].

Во второй половине 2000-х годов ученым из Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН удалось синтезировать монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола. Синтезированные образцы, в зависимости от условий полимеризации, обладали широким диапазоном ВЭТТ – от 10 до 20 мкм. Группе исследователей удалось установить наиболее оптимальные температурные и временные условия получения монолитных колонок, а также определить оптимальное содержание мономера в исходной смеси [57]. С использованием экспериментальных образцов удалось разделить смесь тиомочевины, нитробензола, бензола, толуола и этилбензола.

Той же группой исследователей [58] была проведена работа по синтезу капиллярных монолитных колонок на основе этиленгликольметакрилата. Авторы установили, что количество мономера в исходной полимеризационной смеси не оказывает решающего воздействия на эффективность получаемых колонок, однако заметно меняет их импеданс (полное сопротивление колонки). Как и в работе [57], исследователи отмечают влияние температурных условий полимеризации на разделяющие свойства получаемых изделий. Величина ВЭТТ полученной колонки составляла 13,4 мкм для метилэтилкетона.

Таким образом, работы Ф. Швеца, С. Хьертена, Б.Г. Беленького, Т.Б. Тенниковой, А.Ю. Канатъевой, А.А. Курганова и

их коллег доказали, что монолитный полимерный наполнитель обладает многообещающим потенциалом и очевидными преимуществами.

Прочнее всего к настоящему моменту монолитные матрицы укрепились в качестве стационарных фаз в ЖХ и ВЭЖХ для разделения биологических макромолекул, в том числе белковых, с высокими показателями селективности и эффективности разделения. Монолитные стационарные фазы используются для разделения стандартных белков, изоформ белков [59], а также антител, олигонуклеотидов и крупных пептидов [60]. Монолитные стационарные фазы все чаще применяются в ионно-обменной, гидрофильной и газовой хроматографии (ГХ) для анализа ионных органических и неорганических соединений [61], малолетучих органических веществ [62].

Применение монолитных сред в качестве матрицы для доставки активных агентов с контролируемой скоростью высвобождения. Проектирование и разработка систем с контролируемым высвобождением (СКВ) активных агентов (АА) в последние годы является актуальной и развивающейся областью. Подобные системы широко применяются в фармацевтической промышленности [63], сельском хозяйстве [64], косметической промышленности [65], химии [66].

Среди множества типов матриц, применяемых для изготовления СКВ, особенно интересны монолитные системы, в которых скорость высвобождения АА контролируется диффузией [67].

В полимерных системах с контролируемой диффузией АА не образует химической связи с полимером, его высвобождение происходит в результате диффузии через полимерную мембрану или деградации полимера (рисунок 4) [69]. Полимерные системы представлены в основном диффузными мембранными системами либо монолитными системами (матрицами).

В мембранных системах АА находится внутри резервуара или капсулы, и продолжительность его диффузии наружу зависит от того, как долго АА поддерживается внутри системы в насыщенном состоянии до полного ее истощения. Одним из недостатков таких систем является кинетика высвобождения АА первого порядка, приводящая к уменьшению скорости высвобождения [69].

В монолитных системах АА растворен или гомогенно диспергирован в биодеструктурируемой полимерной матрице. Существует два основных подхода к приготовлению монолитных систем. Первый из них основан на смешивании раствора АА с раствором полимера, гомогенизации смеси, удалении растворителя и последующей полимеризации. Второй подход основан на механико-химической активации, позволяющей добавлять АА в виде порошка в полимерный носитель, избегая, таким образом, использования растворителей, удаление которых является дорогостоящей операцией. АА также могут внедряться в монолитные матрицы с использованием сверхкритических флюидов, поскольку их высокая проникающая способность положительно влияет на равномерное распределение АА в растворе полимера. Кроме того, сверхкритические флюиды позволяют очищать жидкий полимер от добавляемых ранее растворителей [70].

Чаще всего до использования монолитные системы хранятся в сухом состоянии без наличия какой-либо жидкой фазы в объеме изделия. В этом стеклообразном состоянии полимерного монолита АА находится в форме микро- и нанокристаллов, диффузия через ячейки полимерной сетчатой структуры не происходит. При контакте поверхности матрицы с экстрагентом начинаются процессы набухания, подвижность полимерных цепей увеличивается, и растворитель проникает в более глубокие слои полимера, высвобождая АА [70, 71].

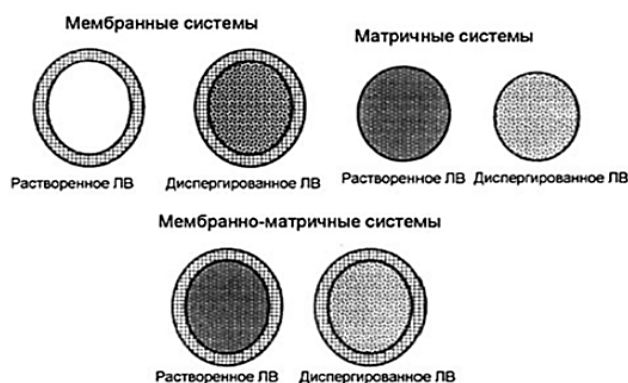


Рис. 4. Схематическое изображение трех типов диффузных систем контролируемой доставки АА на полимерной основе [69]

Fig. 4. Schematic representation of three types of diffuse polymer-based controlled AA delivery systems [69]

Монолитные системы широко применяются в фармацевтической промышленности в качестве матрицы для доставки лекарственных веществ (ЛВ). В качестве биоразлагаемой полимерной основы используются полимолочная кислота (PLA), сополимеры молочной и гликолевой кислот (PGLA), поли(ϵ -капролактоны) (PCL), полимеры акриловой и метакриловой кислот, а также насыщенных сульфокислот [72-75]. Поли(α -гидроксикислоты) были в числе первых материалов, используемых для систем с контролируемым высвобождением ЛВ. Таблетированные формы ЛВ с полимерным монолитным покрытием широко используют при изготовлении пероральных лекарственных форм [76]. Так, разработаны PLA-таблетки с антимикробным [77, 78], противовоспалительным [79], противоопухолевым [80], гормональным [81] действием.

В настоящее время пленки полиоксикислот, содержащие ЛВ, успешно применяются в качестве рассасывающихся шовных материалов в хирургии и в процессах ангиогенеза при создании кровеносных сосудов. PLA-пленки с тетрациклином используют для периодонтальной терапии [75], с гентамицином – для локальной обработки при костных инфекциях, а с дексаметазоном – как покрытие для стентов [77].

Результаты исследования PLA-пленок с иприфлавоном и гвайфенезином показали, что содержание ЛВ в полимере оказывает влияние на скорость его высвобождения. При содержании гвайфенезина в пленке в небольших количествах скорость высвобождения ЛВ лимитируется скоростью биодеструкции PLA. При высоких концентрациях гвайфенезина в монолите наблюдается залповое высвобождение ЛВ, что приводит к увеличению пористости матрицы и увеличению скорости высвобождения ЛВ за счет ускорения биодеструкции полимера [82].

Исследователями в работе [83] было установлено, что химический состав и условия полимеризации биоразлагаемых монолитных материалов также влияют на кинетику высвобождения ЛВ из монолитных сред. Монолиты, изготовленные в форме таблеток и содержащие в качестве ЛВ теофиллин, синтезировались методом свободнорадикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) с гидроксипропилкрахмалом (HS) (HSMMA), карбоксиметилкрахмалом (CS) (CSMMA), гидроксипропилцеллюлозой (HC) (HSMMA). Полученные образцы высушивались либо в вакуумной печи (OD), либо с использованием установки для сублимационной сушки (FD). Установлено, что за время исследования скорости высвобождения ЛВ в воде, составлявшее

12 часов, из матриц, высушенных с использованием FD, высвобождалось 56-61% теофиллина, в то время как образцы, высушенные в OD, высвободили от 71% (HSMMA, CSMMA) до 100% (НСММА) теофиллина.

Сшитые полимерные системы на основе поли(2-гидроксиэтилметакрилат-сометил-метакрилат) и поливинилового спирта были исследованы как потенциальные матрицы для контролируемого высвобождения теофиллина, триамтерена, окспренолола, буфломедила, витамина В12, декстрана, инсулина и миоглобина. Установлено, что скорость высвобождения снижалась с увеличением молекулярной массы исследуемых соединений [84].

Исходя из вышесказанного можно заключить, что химический состав полимера, условия и технологический процесс полимеризации, пористость готового изделия, физико-химические параметры АА, диффузионность АА, протекание процессов набухания и эрозии полимерной монолитной основы являются наиболее важными механизмами изменения скорости высвобождения АА [85].

Важно отметить, что монолитные материалы в основном исследуются и используются учеными при атмосферных условиях. Сегодня особенно актуально применение подобных систем с сохранением эксплуатационных характеристик в экстремальных условиях, где на монолиты оказывается воздействие повышенных значений температуры и давления. Подобные условия встречаются в нефте- и газодобывающей промышленности, где монолиты находят свое применение как твердые носители индикаторных веществ (трассеров) при физико-химическом анализе эффективности разработки месторождений нефтегазового промысла.

Применение монолитных сред в контроле за разработкой нефтегазовых месторождений. При разработке нефтяных и нефтегазовых месторождений возни-

кают проблемы, заключающиеся в неравномерной выработке запасов из пластов из-за различной проницаемости отдельных слоёв, а также в непостоянстве притока из различных пластовых зон вследствие каких-либо изменений проводимости внутри слоёв. Поэтому в целях оценки эффективности принятой системы разработки залежей и для принятия мер по обеспечению наиболее полной выработки, осуществляется контроль за разработкой нефтяных залежей, который включает в себя гидродинамические, промыслово-геофизические и физико-химические методы [86].

К последним относится индикаторный метод контроля, под которым ещё 10-15 лет назад понимали исключительно контроль за распределением нагнетаемой воды, меченой искусственным индикатором, ранее в жидкости не присутствовавшим [87]. В наше время контроль ведётся не только за водным распределением, но и за объёмами притока нефти и газа из отдельных пластовых зон. Однако сущность метода не изменилась и, как и раньше, состоит в добавлении заранее известного количества индикаторного вещества (трассера) в поток нагнетаемой в пласт жидкости или в саму конструкцию скважины, с последующей регистрацией момента появления и/или концентрации трассера в потоке жидкости, поступающей из скважин.

Выделяют два типа индикаторных исследований по месту ввода и выхода индикатора: односкважинный трассерный тест (single well tracer test, SWTT) и межскважинный трассерный тест (interwell tracer test, IWTT) [88]. Первый может выполняться как закачкой трассеров в рабочую скважину, так и вводом трассеров в составе твёрдой матрицы во время сооружения конструкции скважины. Впоследствии индикаторы вымываются потоком жидкости на поверхность, где их содержание определяется методами аналитической химии. Во втором типе тестов индикатор вводится в некоторую скважину

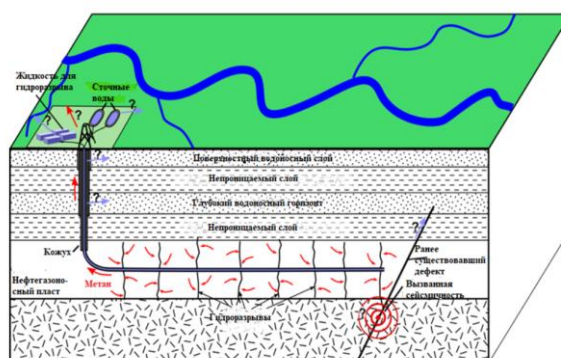


Рис. 5. Схематическое изображение МГРП для месторождения «сланцевого газа» [78]

Fig. 5. Schematic representation of a MHFF for a shale gas field [78]

(по одному виду трассера на скважину) и регистрируется на выходе из другой. Теоретическое описание оценки результатов таких исследований приведено в работе [89].

Монолитные матрицы нашли своё место в этих методах относительно недавно, и их использование является перспективным в том типе односкважинных исследований, где трассеры служат показателями нефтеотдачи пласта. Этот метод наиболее широко применяется там, где при разработке месторождения (обычно, скважины горизонтального типа) производится многостадийный гидравлический разрыв пласта (МГРП), суть которого заключается в поочередном создании хорошо проводящей трещины в целевой зоне породы под действием высокого давления накачиваемой в неё жидкости. Затем жидкость откачивается, а трещины заполняются нефтью из пласта [90]. Такие трещины позволяют повысить интенсивность работы нефтегазовых скважин или вернуть нефтеносность скважинам, добыча на которых перестала быть технически возможной или экономически рентабельной.

На рисунке 5 в качестве примера изображена схема горизонтальной скважины для добычи сланцевого природного газа с проведённым МГРП [91].

Технология используемого при МГРП индикаторного метода заключается во внедрении индикаторных веществ в твёрдые (полимерные) матрицы на этапе их

изготовления, затем эти матрицы закрепляют в конструкции оборудования скважины, выполняют МГРП и вводят скважину в режим эксплуатации. При контакте с целевой жидкостью индикаторные компоненты начинают выделяться из матрицы и двигаются вместе с потоком пластового флюида. Содержание индикаторов, определяемое по отбираемым пробам, а также интервал времени или объём флюида, требуемые для вымывания индикаторного вещества, говорят о величинах притока из той или иной пластовой зоны [92].

Стоит отметить, что во многих работах авторы не указывают названия веществ и класс, к которому они относятся. За последние 15-20 лет образовалось большое количество коммерческих компаний, предоставляющих услуги в области мониторинга нефтяных месторождений. Это, в свою очередь, привело к тому, что названия веществ-маркеров засекречены и являются коммерческой тайной.

Лишь в последние годы в открытом доступе появляются научные работы [93-95], в которых исследователи приводят информацию об используемых полимерных матрицах и способах изготовления экспериментальных образцов, названия веществ, используемых в качестве индикаторов, условия проведения лабораторных исследований экспериментальных образцов. Закономерности высвобождения индикаторов из монолитных систем

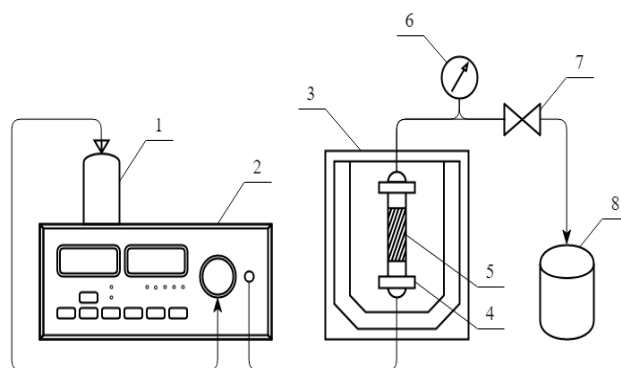


Рис. 6. Схема установки для экстракции. 1 – сосуд с экстрагентом; 2 – насос высокого давления; 3 – термостат; 4 – экстрактор; 5 – образец; 6 – манометр; 7 – кран тонкой регулировки; 8 – сосуд для приёма экстракта [37].

Fig. 6. Scheme of the extraction unit. 1 – a vessel with an extractant; 2 – a high-pressure pump; 3 – a thermostat; 4 – an extractor; 5 – a sample; 6 – a manometer; 7 – a fine-adjustment valve; 8 – a vessel for receiving the extract [37].

аналогичны механизмам высвобождения АА из СКВ [96, 97].

Обобщая информацию по существующим методам контроля за добычей нефти и газа и применимости полимерных монолитов в них, можно сделать вывод о том, что, несмотря на заметный объём поставленных экспериментов в лабораторных и «полевых» условиях, в области исследований эффективности гидроразрыва пластов и нефтеотдачи из полученных пластовых зон не хватает устоявшейся методики подбора индикаторных веществ и материала матрицы для них, подходящей под наибольшее число задач и возможностей той или иной нефтедобывающей компании на том или ином месторождении, особенно в сегменте российской научной литературы.

В конце 2010-х годов на кафедре химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева начались исследования по изучению возможности получения потоков органических и водных сред с известным содержанием аналита с использованием МХДС. В период с 2019 по 2022 год результаты исследований нашли отражение в ряде патентов, описывающих принципы и аналитические пути создания жидких сред известного состава [98-100].

Для исследования экспериментальных образцов была спроектирована и изготовлена экстракционная установка (рисунок 6), позволяющая проводить лабораторные исследования МХДС при различных режимах экстракции. Принцип работы данной установки заключается в подаче экстрагента из сосуда с помощью насоса высокого давления в экстрактор, находящийся внутри термостата. Экстрагируемые вещества увлекаются из экстрактора потоком подвижной фазы и попадают в сосуд для приёма экстракта. Экстрактор представляет собой колонку известного объема из нержавеющей стали с известным количеством исследуемого образца в виде МХДС. Несомненным преимуществом данной установки является простота эксплуатации, позволяющая быстро изменять режим работы установки – для осуществления статической экстракции необходимо открутить капилляр и заглушить выход из экстрактора. Изготовленная установка позволяет проводить экстракцию в широком диапазоне температур, давлений, и скоростей потока экстрагента статическим и динамическим способами.

Для проведения статической экстракции необходимо поместить исследуемый образец в известный объём экстрагента на фиксированное количество времени

при контролируемых параметрах давления и температуры, по истечении которого МХДС помещается в новую порцию растворителя и вновь выдерживается в течение аналогичного промежутка времени с контролем температурных и барометрических условий экстракции. Необходимо повторять эту процедуру до выхода концентраций аналита на квазистационарное плато.

Процесс динамической экстракции сводится к непрерывному пропусканию вдоль поверхности МХДС потока экстрагента с известной скоростью при одновременном контроле давления и температуры в экстракционной установке.

Первые экспериментальные образцы МХДС были получены с использованием в качестве полимерной основы двухкомпонентной эпоксидной смолы, в которую добавляли аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный гидрофобный диоксид кремния. Массовая доля аналитов по отношению к массе готового изделия составляла $20 \pm 1\%$. Изучались характеристики извлечения из МХДС нескольких предельных жирных кислот (ЖК) [36,37]. В качестве экстрагента использовали неполярный органический растворитель *n*-октан.

Эпоксидная смола в качестве матрицы была выбрана ввиду дешевизны, доступности и простоты приготовления. Очевидно, что список претендентов на роль монолитной основы включает, но не ограничивается эпоксидной смолой. Выбор матрицы должен основываться на анализе ряда характеристик, к которым могут относиться температурные и барометрические условия экстракции, устойчивость матрицы к воздействию растворителя, время нахождения образца в экстрагенте, скорость потока элюента. Выбор ЖК обусловлен их доступностью, химической и термической стабильностью при условиях эксперимента, высокой растворимостью в неполярных органических растворителях.

Целью настоящего исследования являлось сравнение степени высвобождения ЖК из МХДС на основе различных полимерных материалов в режиме статической экстракции.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выступали МХДС, изготовленные полимеризацией эпоксидной и полиэфирной смол. В исследуемых образцах органорастворимый аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный адсорбент, равномерно распределён в объеме МХДС. Исследовалась возможность получения растворов с известным содержанием тетрадекановой (C14), пентадекановой (C15), гексадекановой (C16) и октадекановой (C18) кислот в *n*-октане – малолетучем органическом растворителе, имеющего высокую растворимость по отношению к исследуемым ЖК.

Процесс изготовления экспериментальных образцов с использованием различных материалов матрицы и характеристики получаемых МХДС приведены в работе [36]. Массовая доля аналита в МХДС $20 \pm 1\%$. Масса образцов 1.50 ± 0.10 г.

Экстракция органорастворимых аналитов из МХДС в режиме статической экстракции заключалась в помещении полимерных образцов (без перемешивания жидкой фазы) десять раз на 24 часа в *n*-октан в объеме 100 см^3 (с обновлением *n*-октана после каждого погружения) при температурах 25, 50 и 80°C и давлении 17-18 МПа.

Полученные экстракты анализировали методом газовой хроматографии в соответствии с режимом, представленным в работе [36].

Обсуждение результатов

Результаты хроматографического анализа октановых экстрактов ЖК, полученных в режиме статической экстракции

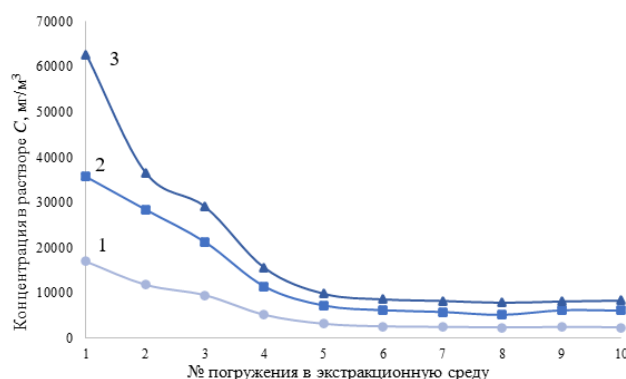


Рис. 7. Зависимость концентрации тетрадекановой кислоты в н-октаноле от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 7. Dependence of the concentration of tetradecanoic acid in n-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (the total error for parallel measurements is 10%)

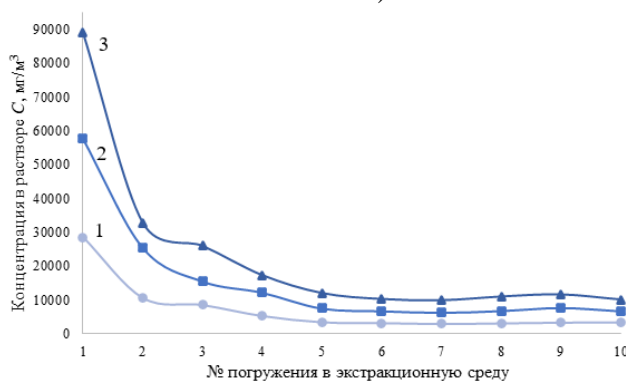


Рис. 8. Зависимость концентрации пентадекановой кислоты в н-октаноле от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 8. Dependence of the concentration of pentadecanoic acid in n-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (total error for parallel measurements of 10%)

при исследовании МХДС на основе полиэфирной смолы при температурах 25, 50 и 80°C, представлены на рисунках 7-10.

Полученные данные позволяют заключить, что при первых погружениях в экстракционную среду интенсивное выделение ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы связано с проникновением н-октана в приповерхностные поры и каналы полимерной матрицы. Аналогичное залповое высвобождение анализов при первых погружениях наблюдалось при исследовании МХДС на основе эпоксидной смолы [36]. Далее, по мере растворения матрицы и проникновения экстрагента в более глубокие слои, поры и каналы полимера, в работу включается

внутренний объем МХДС, обеспечивающий буферный эффект. Со временем скорость высвобождения ЖК из МХДС, лимитируемая растворимостью полимерной матрицы и аналитов в экстрагенте, коэффициентом диффузии и константой распределения ЖК в системе «н-октан-нанодисперсный адсорбент», снижается до некоторого постоянного уровня.

Установлено, что высвобождение ЖК из МХДС с погрешностью поддержания постоянных концентраций, не превышающей 10%, достигается после 5-6 погружений в экстракционную среду.

Как видно из представленных зависимостей (рис.7-10), повышение температуры экстрагента приводит увеличению

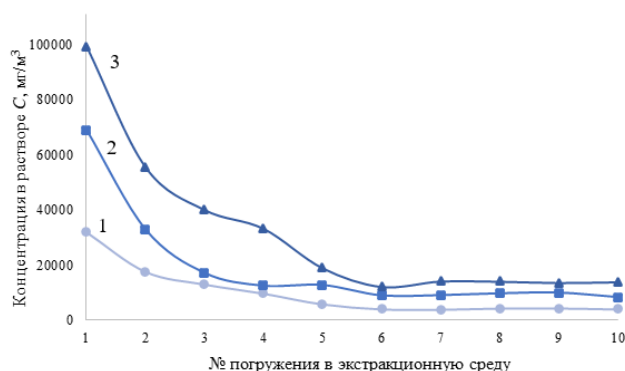


Рис 9. Зависимость концентрации гексадекановой кислоты в *n*-октано от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 9. Dependence of hexadecanoic acid concentration in *n*-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (cumulative error for parallel measurements of 10%)

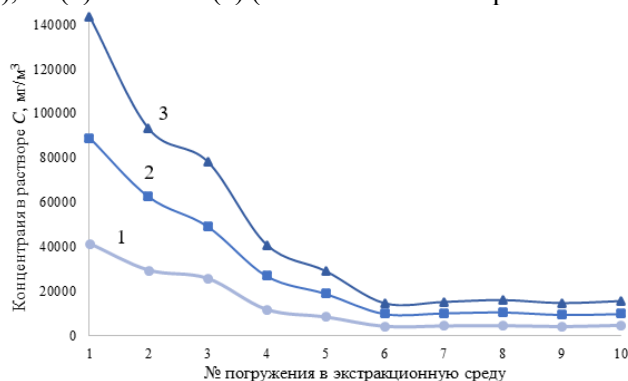


Рис 10. Зависимость концентрации октадекановой кислоты в *n*-октано от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 10. Dependence of the concentration of octadecanoic acid in *n*-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (cumulative error for parallel measurements of 10%)

степени извлечения аналитов, что обусловлено снижением вязкости и поверхностного натяжения растворителя и, как следствие, улучшением его проникновения в поры и пространство между матричными частицами. Кроме того, проведение экстракции при более высоких температурах увеличивает растворимость матрицы и аналита в экстрагенте.

Проведение статической экстракции в условиях повышенных температур (50 и 80°C) по сравнению с экстракцией в стандартных условиях (25°C) увеличивает содержание ЖК в экстрактах более чем в 2 и 3 раза соответственно.

Представленная на рисунке 11 гистограмма, иллюстрирующая количество

выделившейся тетрадекановой кислоты из МХДС на основе эпоксидной [36] и полиэфирной смолы при температурах 25, 50 и 80°C, позволяет сравнить степень извлечения аналитов из МХДС на основе различных полимерных материалов.

Сравнение результатов испытаний образцов МХДС из полиэфирной смолы с аналогичными МХДС из эпоксидной позволяет заключить, что МХДС на основе полиэфирной смолы выделяют аналит в экстракционную среду гораздо интенсивнее, что, вероятно, связано со слабой устойчивостью полимерной основы по отношению к *n*-октану, поскольку условия проведения эксперимента и стадии

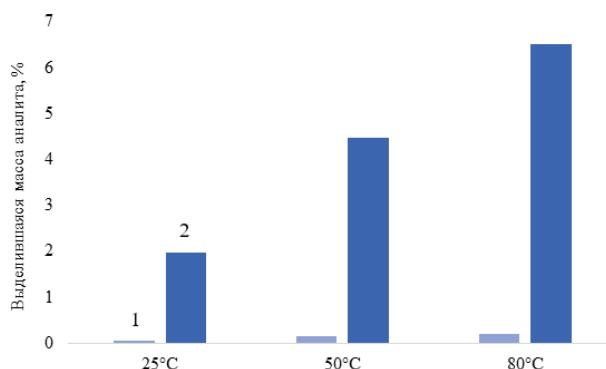


Рис 11. Выделившаяся масса тетрадекановой кислоты в процессе статической экстракции из МХДС на основе эпоксидной (1) [36] и полиэфирной (2) смолы при 25, 50 и 80°C
 Fig. 11. The released mass of tetradecanoic acid during static extraction from MHDS based on epoxy (1) [36] and polyester (2) resins at 25, 50 and 80°C.

изготовления образцов были идентичные.

Выход на плато квазистационарных концентраций ЖК, выделяющихся из МХДС на основе полиэфирной смолы, наступает на 3-4 погружения позже, чем для аналогичных образцов из эпоксидной смолы, для которых постоянство выделения ЖК в экстрагент наблюдалось со 2 погружения [36], в связи с более широким временным интервалом, необходимым для достижения равновесия.

По результатам хроматографического анализа экстрактов, полученных в статическом режиме экстракции МХДС на основе полиэфирной смолы, установлен следующий порядок расположения ЖК по мере увеличения содержания аналита в экстрагенте: тетрадекановая, пентадекановая, гексадекановая, октадекановая кислота. Приведенный порядок отличается от аналогичного порядка для образцов МХДС на основе эпоксидной смолы: гексадекановая, пентадекановая, тетрадекановая, октадекановая кислота [36].

Количество выделившейся тетрадекановой кислоты из МХДС на основе полиэфирной смолы на 2 порядка превышает количество ЖК, выделившейся из МХДС на основе эпоксидной смолы. Например, количество выделившейся тетрадекановой кислоты составляет 0.14% от общего содержания данного компонента в

МХДС, в то время как из МХДС на основе полиэфирной смолы за время эксперимента выделилось около 4.7% аналита. Аналогичные закономерности получены для остальных исследуемых ЖК.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что использование образцов МХДС на основе полиэфирной смолы позволяет получать более высококонцентрированные растворы ЖК в *n*-октане по сравнению с МХДС на основе эпоксидной смолы. В то же время, в связи со слабой устойчивостью полиэфирной смолы к экстрагенту, период поддержания постоянства концентраций в получаемых экстрактах будет иметь существенно более узкий временной диапазон.

Заключение

Таким образом, в работе проведено сравнение степени высвобождения ЖК из МХДС на основе различных полимерных материалов в режиме статической экстракции при температурах 25, 50 и 80°C. Показано, что высвобождение ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы с погрешностью поддержания постоянных концентраций, не превышающей 10%, достигается при 5-6 погружении в экстракционную среду.

Установлено, что повышение температуры экстракции приводит к увеличению

содержания ЖК в экстрактах, что сокращает время, в течение которого изготовленные МХДС будут работать стабильно.

Сравнение результатов анализа растворов, полученных в результате статических испытаний МХДС на основе различных полимерных материалов, позволяет заключить, что с использованием МХДС на основе полиэфирной смолы обеспечивается возможность получать высококонцентрированные растворы ЖК в неполярных растворителях. Важно отметить, что для выхода МХДС на основе полиэфирной смолы на рабочий квазистационарный режим необходимо затратить больше времени, также для подобной конфигурации МХДС время стабильной работы, за счет слабой устойчивости к неполярному органическому растворителю и, следовательно, интенсивного высвобождения ЖК, заметно сокращается.

Установлены диапазоны определяемых концентраций ЖК в экстрактах, полученных в результате статической экстракции МХДС на основе полиэфирной

смолы при температурах 25, 50 и 80°C: 25, 50 и 80°C: 3-17 г/м³, 6-36 г/м³, 8-66 г/м³ для тетрадекановой кислоты, 3-29 г/м³, 6-58 г/м³, 10-90 г/м³ для пентадекановой кислоты, 4-32 г/м³, 8-69 г/м³, 12-99 г/м³ для гексадекановой кислоты, 4-42 г/м³, 10-89 г/м³, 15-143 г/м³ для октадекановой кислоты.

Процент выделившегося количества ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы на 2 порядка превышает количество выделившихся ЖК из МХДС на основе эпоксидной смолы. Полученные результаты могут быть использованы для создания растворов с известным содержанием целевого вещества статическим способом.

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. Vitenberg A.G., Ioffe B.V. *Gazovaja ekstrakcija v khromatograficheskom analize: Parofaznyj analiz i rodstvennye metody*. Leningrad, Himija Publ., 1982, 280 p. (In Russ.)

2. Vitenberg A.G. Staticheskij parofaznyj gazohromatograficheskij analiz. *Fiziko-himicheskie osnovy i oblasti primeneniya*, *Russian Journal of General Chemistry*, 2003; 47(1): 7-22. (In Russ.)

3. Vitenberg A.G., Equilibrium model in the description of gas extraction and headspace analysis, *Journal of analytical chemistry*, 2003; 58(1): 2-15. <https://doi.org/10.1023/A:1021873828994>.

4. Moskvina L.N., Nikitina T.G. Membrane methods of substance separation in analytical chemistry, *Journal of analytical chemistry*, 2004; 59(1): 2-16. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000011661.47796.b2>

5. Vakh C., Pochivalov A., Andruch V., Moskvina L., Bulatov A. A fully automated

effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction procedure: liquid chromatographic determination of ofloxacin in human urine samples, *Analytica Chimica Acta*, 2016; 907: 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.004> (In Russ.)

6. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis, *Journal of Chromatography A*, 1996; 725(2): 351-359. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00991-4](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00991-4)

7. Moskvina L.N., Rodinkov O.V., Kartuzov A.N. Hromatomembrannyj metod razdelenija veshhestv i ego analiticheskie vozmozhnosti, *Journal of analytical chemistry*, 1996; 51(8): 835. (In Russ.)

8. Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration, *Russian chemical reviews*, 2016;

85(2): 115-138. <https://doi.org/10.1070/RCR4551>

9. Stoljarov B.V., Karcova L.A. Sravnitel'naja jeksperimental'naja ocenka poljarnosti i selektivnosti nepodvizhnyh faz v gazovoj hromatografii s pomoshh'ju konstant Rorshnajdera-Mak-Rejnl'dsa i na osnove termodinamicheskikh harakteristik, *Journal of analytical chemistry*, 1984; 39(5): 883. (In Russ.)

10. Makarov E.D., Stolyarov B.V., Bychinskaya I.V., Zenkevich I.G., Berezkin V.G. New design of a sorption device for the preconcentration of organic impurities and their subsequent determination by gas chromatography, *Journal of analytical chemistry*, 2005; 60(1): 6-11. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0003-3>

11. Přikryl P., Ševčík J., Kubinec R., Jurdáková H., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V. Comparison of needle concentrator with SPME for GC determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in aqueous samples, *Chromatographia*, 2006; 64(1-2): 65-70. <https://doi.org/10.1365/s10337-006-0800-3>

12. Jurdáková H., Kubinec R., Jurčišinová M., Krkošová Z., Blaško J., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V.G. Gas chromatography analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using newly designed needle trap device in aqueous samples, *Journal of Chromatography A*, 2008; 1194(2): 161-164. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.04.065>

13. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvina L.N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures, *Journal of analytical chemistry*, 2018; 73(2): 109-127. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020090>

14. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Mukhanova I.M. Poluchenie gazovykh smesei izvestnogo sostava dinamicheskimi metodami, *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 2017; 17(3): 378-387. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/391>. (In Russ.)

15. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures, *Trends Anal. Chem.*, 2014; 62: 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.013>

16. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media, *Trends Anal. Chem.*, 2010; 29(5): 419-429. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.02.003>

17. Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namiesnik J. Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2005; 35(1): 31-35. <https://doi.org/10.1080/10408340590947916>

18. Fijalo C., Dymerski T., Gebicki J., Namiesnik J. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2016; 46(5): 361-373. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.953672>

19. Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N. Hromato-desorbtsionnyj sposob poluchenija potoka gaza, soderzhashhego mikroprimesi letuchih soedinenij, *Himija i himicheskaja tehnologija*, 2007; 50(8): 22-24. (In Russ.)

20. Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A. Gas-chromatographic headspace analysis: metrological aspects, *Journal of analytical chemistry*, 2011; 66(5): 438-457. <https://doi.org/10.1134/S106193481103018X>

21. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K., Hromato-desorbtsionnyj sposob prigotovlenija graduировочnyh gazovyh smesej letuchih organicheskikh soedinenij, *Metrologija*, 2016; 4: 29-36. (In Russ.)

22. Berezkin V.G., Platonov I.A., Lepskij M.V., Ismagilov D.R., Onuchak L.A. Dinamicheskij sposob poluchenija parogazovyh potokov letuchih organicheskikh soedinenij v inertnom gaze, *Vestnik SamGU*, 2002; S: 115-123. (In Russ.)

23. Berezkin V.G., Platonov I.A., Ismagilov D.R., Onuchak L.A. Dinamicheskij sposob poluchenija parogazovyh smesej s postojannymi koncentracijami letuchih organicheskikh soedinenij v uslovijah

kontakta gazovoj fazy s regeneriruemym potokom zhidkogo rastvora, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006; 6(4): 591-595. (In Russ.)

24. Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N. Poluchenie potokov mikro-koncentracij letuchih organicheskikh soedinenij, *Jekologija i promyshlennost' Rossii*, 2007; 12: 48-49. (In Russ.)

25. Berezkin V.G., Platonov I.A., Arutjunov Ju.I., Smygina I.N., Nikitchenko N.V. Patent RF, no. 2324173, 2008. (In Russ.)

26. Berezkin V.G., Platonov I.A., Arutjunov Ju.I., Smygina I.N., Nikitchenko N.V. Patent RF, no. 2324174, 2008. (In Russ.)

27. Berezkin V.G., Platonov I.A., Arutjunov Ju.I., Kolesnichenko I.N., Nikitchenko N.V. Patent RF, no. 2465584, 2012. (In Russ.)

28. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Platonov V.I., Lobanova M.S., Miheenkova A.Je. Mikroanaliticheskie sistemy dlja opredelenija jendogennyh biomarkerov v vydyhaemom vozduhe, *Sovremennaja nauka: aktual'nye problemy i puti ih reshenija*, 2016; 1(23): 41-46. (In Russ.)

29. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lobanova M.S., Miheenkova A.Je. Hromato-desorbcionnye mikrosistemy dlja kolichestvennogo opredelenija biomarkerov serdechno-sosudistyh zabolevanij v vydyhaemom vozduhe, *Sovremennaja nauka: aktual'nye problemy i puti ih reshenija*, 2017; 1(32): 14-16. (In Russ.)

30. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lobanova M.S., Miheenkova A.Je. Analiticheskie mikrosistemy dlja koncentririvanija sledovyh kolichestv veshhestv iz prob vydyhaemogo vozduha, *Sovremennaja nauka: aktual'nye problemy i puti ih reshenija*, 2017; 1(32): 17-18. (In Russ.)

31. Kolesnichenko I.N., Anikina M.A., Platonov I.A. Optimizacija uslovij nasyshhenija i predpodgotovki hromato-desorbcionnyh mikrosistem dlja poluchenija gazovyh smesej acetona, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020; 20(4): 426-433. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2949>. (In Russ.)

32. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Pavlova L.V., Lobanova M.S., Mikheenkova A.E. Preparation of calibration gas mixtures by the chromatodesorption method for increasing the accuracy of quantitative determination of biogenic pentane in expired air, *Measurement techniques*, 2017; 60(8): 848-852. <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1281-5>

33. Pavlova L.V., Platonov I.A., Nikitchenko N.V., Kolesnichenko I.N. Prime-nenie parofaznogo analiza dlja poluchenija obshhego obraza list'ev jevkalipta prutovidnogo, *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2016; 3: 135-146. (In Russ.)

34. Pavlova L.V., Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A. Corbcionnye mikrotrubki kak obrazcy sostava letuchih organicheskikh soedinenij na primere romashki aptechnoj, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018; 18(5): 736-744. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/600> (In Russ.)

35. Platonov I.A., Novikova E.A., Kolesnichenko I.N., Karsunkina A.S., Margarjan A.Je. Issledovanie sorbcionnyh processov v hromato-desorbcionnyh sistemah na osnove nanostrukturirovannogo polimernogo sorbenta Polisorb-1, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2023; 23(4): 495-503. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11543>. (In Russ.)

36. Platonov I. A., Muhanova I. M., Kolesnichenko I. N., Bryksin A. S. Izuchenie vozmozhnosti poluchenija postojannyh koncentracij organorastvorimyh analitov v organicheskikh sredah v processe jekspluatcii monolitnyh hromato-desorbcionnyh system, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021; 23(2): 158-170. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11140> (In Russ.)

37. Platonov I.A., Bryksin A.S., Muhanova I.M., Kolesnichenko I.N. Sravnitel'naja ocenka raboty monolitnyh hromato-desorbcionnyh sistem v staticheskom i dinamicheskom rezhimah jekstrakcii, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(4): 504-513.

<https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11544> (In Russ.)

38. Vitenberg A.G., Dobryakov Y.G., Gromysh E.M. Preparation of stable gas mixtures with microconcentrations of volatile substances in vapor-phase sources at elevated pressures, *Journal of analytical chemistry*, 2010; 65(12): 1284-1290. <https://doi.org/10.1134/S1061934810120142> (In Russ.)

39. Noel R., Sanderson A. Materials for Selective Separations and Other Technologies, *Cellulosics*, 1993; p. 24.

40. Svec F., Tennikova T.B., Deyl Z. Monolithic materials: preparation, properties and applications. Amsterdam. Elsevier, 2003, 780 p.

41. Viklund C., Svec F., Fréchet J.M.J., Irgum K. Monolithic, "Molded", Porous Materials with High Flow Characteristics for Separations, Catalysis, or Solid-Phase Chemistry: Control of Porous Properties during Polymerization, *Chem. Mater.* 1996; 8(3): 744-750. <https://doi.org/10.1021/cm950437j>

42. Kubín M., Špaček P., Chromeček R. Gel permeation chromatography on porous poly(ethylene glycol methacrylate), *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1967; 32(11): 3881-3887. <https://doi.org/10.1135/cccc19673881>

43. Végvári A., Földesi A., Hetényi C., Kocnegarova O., Schmid M.G., Kudirkaite V., Hjertén S. A new easy-to-prepare homogeneous continuous electrochromatographic bed for enantiomer recognition, *Electrophoresis*, 2000; 21(15): 3116-3125. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(20000901\)21:15<3116::AID-ELPS3116>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1522-2683(20000901)21:15<3116::AID-ELPS3116>3.0.CO;2-5).

44. Ross W.D., Jefferson R.T. In Situ-Formed Open-Pore Polyurethane as Chromatography Supports, *Journal of Chromatographic Science*, 1970; 8(7): 386-389. <https://doi.org/10.1093/chromsci/8.7.386>

45. Schnecko H., Bieber O. Foam filled columns in gas chromatography, *Chromatographia*, 1971; 4(3): 109-112. <https://doi.org/10.1007/BF02311199>

46. Ross W.D., Hileman F.D., Sievers G.G., Hess G.G. In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns, *Analytical Chemistry*, 1973; 45(7): 1126-1130. <https://doi.org/10.1021/ac60329a029>

47. Lynn T.R., Rushneck D.R., Cooper A.R. High Resolution-Low Pressure Liquid Chromatography, *Journal of Chromatographic Science*, 1974; 12(2): 76-79. <https://doi.org/10.1093/chromsci/12.2.76>

48. Dandeneau R.D., Zerenner E.H. An investigation of glasses for capillary chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography*, 1979; 2(6): 351-356. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240020617>

49. Hjertén S., Liao J.-L., Zhang R. High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds, *Journal of Chromatography A*, 1989; 473: 273-275. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)91309-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)91309-8)

50. Janča J., Pokorný S., Vilenchik L.Z., Belenkii, B.G. Concentration effects in gel permeation chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1981; 211(1): 39-44. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)81171-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)81171-1)

51. Tennikova T.B., Horák D., Švec F., Kolár J., Čoupek J., Trushin S. A., Belenkii, B.G. Hydrolysed macroporous glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymer sorbent for size-exclusion high-performance liquid chromatography of synthetic polymers and biopolymers, *Journal of Chromatography A*, 1988; 435: 357-362. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)82196-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)82196-8)

52. Tennikova T.B., Horák D., Švec F., Tennikov M. B., Kever E.E., Belenkii B.G. Hydrolyzed macroporous glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymer with narrow pore size distribution, *Journal of Chromatography A*, 1989; 475(2): 187-194. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)89674-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)89674-6)

53. Mal'tsev V.G., Nasledov D.G., Trushin S.A., Tennikova T.B., Vinogradova L.V., Volokitina I.N., Belenkii, B.G. High-



- performance liquid chromatography of proteins on short capillary columns, *Journal of High Resolution Chromatography*, 1990; 13(3): 185-189. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240130310>
54. Belenkii B.G., Tennikova T.B., Svec F. High-Performance Membrane Chromatography. A Novel Method of Protein Separation, *Journal of Liquid Chromatography*, 1990; 13(1): 63-70. <https://doi.org/10.1080/01483919008051787>
55. Tennikova T.B., Bleha M., Švec F., Almazova T.V., Belenkii B.G. High-performance membrane chromatography of proteins, a novel method of protein separation, *Journal of Chromatography A*, 1991; 555(1-2): 97-107. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)87170-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)87170-3)
56. Svec F., Frechet J.M.J. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media, *Analytical Chemistry*, 1992; 64(7): 820-822. <https://doi.org/10.1021/ac00031a022>
57. Viktorova E.N., Kanat'eva A.YU., Korolev A.A., Kurganov A.A. Divinylbenzene-based monolithic capillary columns in capillary liquid chromatography, *Russian journal of physical chemistry A*, 2007; 81(3): 428-432. <https://doi.org/10.1134/S0036024407030247>
58. Viktorova E.N., Korolev A.A., Ibragimov T.R., Kanat'eva A.Y., Kurganov A.A. Monolithic capillary columns based on ethylene glycol dimethacrylate for separation of polymers by molecular mass, *Polymer science, Series A*, 2013; 55(3): 204-211. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13030085>
59. Liang Y., Zhang L., Zhang Y. Recent advances in monolithic columns for protein and peptide separation by capillary liquid chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012; 405(7): 2095-2106. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6570-x>
60. Eeltink S., Wouters S., Dorés-Sousa J.L., Svec F. Advances in organic polymer-based monolithic column technology for high-resolution liquid chromatography-mass spectrometry profiling of antibodies, intact proteins, oligonucleotides, and peptides, *Journal of Chromatography A*, 2016; 1498: 8-21. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.01.002>
61. Kanatyeva A.YU., Kurganov A.A., Viktorova E.N., Korolev A.A. Monolithic stationary phases in liquid and gas chromatography, *Russian chemical reviews*, 2008; 77(4): 373-379. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003754>
62. Zolotov Yu.A. Osnovy analiticheskoi khimii. M., Vysshaya shkola Publ., 2004, pt. 1, 361 p. (In Russ.)
63. Adepu S., Ramakrishna S. Controlled Drug Delivery Systems: Current Status and Future Directions, *Molecules*. 2021; 26(19): 5905-5953. <https://doi.org/10.3390/molecules26195905>
64. Wang L, Liu X. Sustained Release Technology and Its Application in Environmental Remediation: A Review, *Environmental Research and Public Health*. 2019; 16(12): 2153-2166. <https://doi.org/10.3390/ijerph16122153>
65. Dai Y.-Q., Qin G., Geng S.-Y., Yang B., Xu Q., Wang J.-Y., Photo-responsive release of ascorbic acid and catalase in CDBA-liposome for commercial application as a sunscreen cosmetic, *RSC Adv*. 2012; 2(8): 3340-3346. <https://doi.org/10.1039/c2ra01171a>
66. Xue Y., Tian J., Tian W., Gong P., Dai J., Wang X., Significant fluorescence enhancement of spiropyran in colloidal dispersion and its light-induced size tunability for release control, *J. Phys. Chem. C*. 2015; 119(35): 20762-20772. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06905>
67. Grigor'eva M.V. Polimernye sistemy s kontroliruemyym vysvobozhdeniem biologicheskii aktivnykh soedinenij, *Biotehnologija*. 2011; 4(2): 9-23.
68. Laaksonen T.J., Laaksonen H.M., Hirvonen J.T., Murtomäki L. Cellular automata model for drug release from binary matrix and reservoir polymeric devices, *Biomaterials*. 2009; 30(10): 1978-1987. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.028>

69. Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S., Kankane S. Responsive polymers in controlled drug delivery, *Progress in Polymer Science*. 2008; 33(11): 1088-1118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.005>
70. Grassi M., Grassi G. Mathematical Modelling and Controlled Drug Delivery: Matrix Systems, *Current Drug Delivery*. 2005; 2(1): 97-116. <https://doi.org/10.2174/1567201052772906>
71. Grassi M., Lapasn R., Priel S. Modeling of drug release from a swellable matrix, *Chemical Engineering Communications*. 1998; 169(1): 79-109. <https://doi.org/10.1080/00986449808912722>
72. Hersel U., Dahmen C., Kessler H. RGD modified polymers: biomaterials for stimulated cell adhesion and beyond, *Biomaterials*. 2003; 24(24): 4385-4415. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00343-0](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00343-0)
73. Ross A., Klee D., Schuermann K., Höcher H. Development of a temperature sensitive drug release system for polymeric implant devices, *Biomaterials*. 2003; 24(24): 4417-4423. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00342-9](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00342-9)
74. Wei G., Pettway G.J., McCauley L.K., Ma P.X. The release profiles and bioactivity of parathyroid hormone from poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres, *Biomaterials*. 2004; 25(2): 345-352. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00528-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00528-3)
75. Park Y.J., Lee Y.M., Park S.N., Lee J.Y., Ku Y., Chung C.P., Lee S.J. Enhanced guided bone regeneration by controlled tetracycline release from poly(L-lactide) barrier membranes, *J Biomed Mater Res*. 2000; 51(3): 391-397. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20000905\)51:3<391::aid-jbm13>3.0.co;2-9](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20000905)51:3<391::aid-jbm13>3.0.co;2-9)
76. Lee P.I. Kinetics of drug release from hydrogel matrices, *Journal of Controlled Release*. 1985; 2: 277-288. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(85\)90051-3](https://doi.org/10.1016/0168-3659(85)90051-3)
77. Zilberman M. Dexamethasone loaded bioresorbable films used in medical support devices: Structure, degradation, crystallinity and drug release, *Acta Biomaterialia*. 2005; 1(6): 615-624. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.06.007>
78. Gangadharam P.R.J., Ashtekar D.R., Farhi D.C., Wise D.L. Sustained release of isoniazid in vivo from a single implant of a biodegradable polymer, *Tubercle*. 1991; 72(2): 115-122. [https://doi.org/10.1016/0041-3879\(91\)90038-t](https://doi.org/10.1016/0041-3879(91)90038-t)
79. Ammoury N., Devissaguet J.-P., Dubrasquet M., Benita S. Jejunal Absorption, Pharmacological Activity, and Pharmacokinetic Evaluation of Indomethacin-Loaded Poly(d,l-Lactide) and Poly(Isobutyl-Cyanoacrylate) Nanocapsules in Rats, *Pharmaceutical Research*. 1991; 8(1): 101-105. <https://doi.org/10.1023/A:1015846810474>
80. Ichihara T., Sakamoto K., Mori K., Akagi M. Transcatheter arterial chemoembolization therapy for hepatocellular carcinoma using polylactic acid microspheres containing aclarubicin hydrochloride, *Cancer Research*. 1989; 49: 4357-4362.
81. Ike O., Shimizu Y., Ikada Y., Watanabe S., Natsume T., Wada R., Hyon S.H., Hitomi S. Biodegradation and antitumour effect of adriamycin-containing poly(L-lactic acid) microspheres, *Biomaterials*. 1991; 12(8): 757-762. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90026-7)
82. Tarantili P.A., Koumoulos H. Sustained release of guaifenesin and ipriflavone from biodegradable coatings, *European Polymer Journal*. 2008; 44(2): 444-452. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.014>
83. Ferrero C., Bravo I., Jimenez-Castellanos M.R. Drug release kinetics and fronts movement studies from methyl methacrylate (MMA) copolymer matrix tablets: effect of copolymer type and matrix porosity, *Journal of Controlled Release*. 2003; 92(1-2): 69-82. [https://doi.org/10.1016/s0168-3659\(03\)00301-8](https://doi.org/10.1016/s0168-3659(03)00301-8)
84. Brazel C.S., Peppas N.A. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers,



- Polymer*. 1999; 40(12): 3383-3398. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00546-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00546-1)
85. Blagoeva R., Nedev A. Monolithic Controlled Delivery Systems: Part I. Basic Characteristics and Mechanisms, *Bioautomation*. 2006; 4: 80-88.
86. Arbuzov V.N. Jekspluatatsiya neftyanyh i gazovyh skvazhin. Chast' 1: ucheb. Posobie. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2011, 200 p. (In Russ.)
87. Ipatov A.I., Kremenskiy M.I. Geofizicheskiy i gidrodinamicheskiy kontrol' razrabotki mestorozhdeniy uglevodorodov. Moscow, NIC «Reguljarnaja i haoticheskaja dinamika»; Institut komp'yuternyh issledovaniy, 2006, 780 p. (In Russ.)
88. Anisimov L.A., Kilyakov V.N., Vorontsova I.V. The Use of Tracers for Reservoir Characterization, Proceedings of the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, March 15-18, 2009, Manama, Bahrain International Exhibition Center. p. 8. <https://doi.org/10.2118/118862-ms>
89. Khaledialidusti R., Kleppe J. A comprehensive framework for the theoretical assessment of the single-well-chemical-tracer tests, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017; 159: 164-181. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.027>
90. Prud'homme A. Hydrofracking: What Everyone Needs to Know. Oxford University Press, 2013, p. 208.
91. Montgomery M. Fracking and contamination risk Available at: <https://www.rcinet.ca/en/2014/12/17/fracking-and-contamination-risk/> (accessed 29 September 2024).
92. Mukhametshin I. R., Nukhaev M. T., Semikin D. A. Monitoring lateral wells with multi-stage fracturing using the chemical markers embedded in completion equipment (Russian), *OIJ*, 2018; 3: 46-49. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-3-46-49>
93. Li H., Liu Z., Li Y., Luo H., Cui X., Nie S., Ye K. Evaluation of the Release Mechanism of Sustained-Release Tracers and its Application in Horizontal Well Inflow Profile Monitoring, *ACS Omega*. 2021; 6(29): 19269-19280. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02748>
94. Wang C., Li X., Cheng X., Chen Z., Wang T., Xing Z., Dong X., Yang X., Dai F., Zhang K. Oilfield sustained-release tracers based on different binding forms and their controlled-release mechanism, *Geoenery Science and Engineering*. 2024; 232(A): 212440. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212440>
95. Jing C., Wang Q., Ma R., Deng Q., Qi A., Wang J., Lin J., Xu J. Study on sustained-release kinetics of intelligent tracer for water search in horizontal wells, *Geoenery Science and Engineering*. 2023; 227: 211861. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211861>
96. Sackett C.K., Narasimhan B. Mathematical modeling of polymer erosion: Consequences for drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*. 2011; 418(1): 104-114. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.11>
97. Li S., Shen Y., Li W., Hao X. A common profile for polymer-based controlled releases and its logical interpretation to general release process, *J Pharm Pharm Sci*. 2006; 9(2): 238-244.
98. Platonov I.A., Marilov S.V., Nikishin I.A., Arutjunov Ju.I., Minahmetov R.A., Efimov E.G., Bryksin A.S., Labaev M.Ju. Patent RF, no. 202679, 2021. (In Russ.)
99. Platonov I.A., Nikishin I.A., Minahmetov R.A., Chertenkov M.V. Patent RF, no. 212021, 2022. (In Russ.)
100. Platonov I.A., Nikishin I.A., Minahmetov R.A., Chertenkov M.V. Patent RF, no. 213332, 2022. (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – д.т.н., профессор, заведующей кафедрой химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.Н. Колесниченко – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

А.С. Брыксин – аспирант кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Е.А. Новикова – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.М. Муханова – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Д.Л. Колесниченко – аспирант кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

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

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

A.S. Bryksin – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: 79376442669@yandex.ru

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

I.M. Mukhanova – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: mim042004@mail.ru

D.L. Kolesnichenko – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: irniks@mail.ru

Статья поступила в редакцию 05.11.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 05.11.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



Original article

Selecting initial values for iterative fitting of chromatographic peaks with exponentially modified Gaussian function

Mikhail D. Khrisanfov^{1,2✉}, Andrey S. Samokhin^{1,2}

¹Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russian Federation,
khrisanfovMike@gmail.com✉

²Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

Abstract. Various mathematical functions are used to describe shapes of chromatographic peaks. Some of these functions, such as exponentially modified gaussian, polynomially modified gaussian or parabolic variance gaussian are based on the normal distribution, and some are not. These functions have from 4 to 9 parameters that need to be iteratively optimized to fit the model function to the experimental data. Many of these functions are numerically unstable, therefore choosing an optimal initial guess of their parameters becomes crucial for successful fitting. The most commonly employed approaches are based on empirical equations relating the basic peak shape parameters (asymmetry value, width at 10% of peak height) and the parameters of the model function. Additionally, the algorithms for calculating the basic peak shape parameters are not thoroughly described in the literature.

Exponentially modified gaussian (EMG) was used as a model function in this work as it is a *de facto* standard in chromatography. Implementations of EMG in Python programming language libraries were listed. The numerical instability of SciPy implementation was investigated for symmetrical peaks and its probable causes were discussed. It was shown that Kalambet's approach to calculating EMG (based on using several equations depending on the shape of the chromatographic peak) did not show such instability.

Approaches to calculate base peak parameters were discussed. Algorithms to find the apex coordinates, left and right halfwidths and width at selected peak height (10% to 50% of the peak maximum) were described.

It is widely known that the relation between the basic peak shape parameters and the parameters of the EMG function is not linear. The empirical equations that approximate these relations were suggested by Foley and Dorsey in the 1980s. We suggested using interpolation by splines instead. This approach significantly improved accuracy in estimating the model function parameters and allowed broadening the range of usable peak shape values. Splines can be calculated once and knots together with spline coefficients can be saved for future use. In most of the articles and manuals width and halfwidths of the peak are calculated at 10% of the height. Alternative heights (10% to 50%) to calculate basic peaks parameters were tested. It was concluded that parameters of the EMG function can be calculated without significant difference in accuracy at different heights (from 10 to 30%) for noise-free peaks. For noisy data (S/N=100) 30-35% of the peak height can be considered as an alternative.

Keywords: chromatographic peak shape, exponentially modified gaussian, EMG, gas chromatography, GC, liquid chromatography, HPLC.

Acknowledgments: this research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (№ 124041900012-4). The authors acknowledge support from M.V.Lomonosov Moscow State University Program of Development for providing access to the Pegasus HT (LECO) mass spectrometer.

For citation: Khrisanfov M.D., Samokhin A.S. Selecting initial values for iterative fitting of chromatographic peaks with exponentially modified gaussian function. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 885-895. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12566>

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12566

Выбор начальных значений для итерационной аппроксимации хроматографических пиков экспоненциально модифицированной гауссианой

Михаил Дмитриевич Хрисанфов^{1,2✉}, Андрей Сергеевич Самохин^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, khrisanfovMike@gmail.com✉

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Аннотация. Для описания формы хроматографического пика используют различные математические функции, часть из которых основаны на функции нормального распределения: экспоненциально-модифицированная гауссиана, полиномиально-модифицированная гауссиана, гауссиана с параболической дисперсией и другие. Эти функции задаются 4-9 параметрами, которые подбираются итерационно в процессе нелинейной оптимизации. В случае низкой вычислительной устойчивости (характерной для большинства таких функций) выбор начального приближения существенно влияет на сходимость и возможность получения адекватного результата при проведении аппроксимации. Известные подходы к нахождению начальных приближений основаны на использовании эмпирических уравнений, связывающих параметры функций с базовыми параметрами хроматографического пика (коэффициент асимметрии, ширина пика на 10% высоты). При этом описанию алгоритмов расчета этих базовых параметров уделяется недостаточно внимания.

Для моделирования формы пика использовали экспоненциально-модифицированную гауссиану из-за ее широкого применения в хроматографии. В работе рассмотрели реализации этой математической функции, доступные в популярных библиотеках языка Python. Обнаружено, что реализация функции из библиотеки SciPy может обладать численной нестабильностью в случае симметричных пиков. Показано, что подход к расчету экспоненциально-модифицированной гауссианы, предложенный Каламбетом и основанный на использовании нескольких уравнений в зависимости от формы пика, лишен этих недостатков.

Рассмотрены подходы к расчету базовых параметров формы для дискретных пиков. Предложены и описаны алгоритмы для расчета координат точки максимума пика, левой и правой полуширины и ширины пика на заданной высоте (от 10% до 50% от максимума пика).

Известно, что связь базовых параметров пика с параметрами экспоненциально-модифицированной гауссианы является нелинейной. Эмпирические уравнения, описывающие эти связи были предложены Фоли и Дорси в 1980-х. Для описания этих зависимостей нами предложено использовать интерполяцию сплайнами. Показано, что такой подход позволяет точнее описать зависимости и расширить диапазоны допустимых значений параметров. Расчеты сплайна можно провести единожды и сохранить опорные точки сплайна и коэффициенты для дальнейшего использования.

В большинстве работ и методических документах ширина и полуширины хроматографического пика рассчитываются на высоте 10%. Нами рассмотрены альтернативные значения в диапазоне от 10% до 50% высоты пика. Показано, что для пиков без шума расчет ширины и полуширин можно проводить в относительно широком диапазоне высот (от 10 до 30%) без существенного влияния на рассчитанные из них значения параметров экспоненциально-модифицированной гауссианы. Для пиков с отношением сигнал/шум 100 можно использовать 30-35% высоты пика как альтернативный вариант для расчетов.

Ключевые слова: форма хроматографического пика, экспоненциально модифицированная гауссиана, ЭМГ, газовая хроматография, ГХ, жидкостная хроматография, ВЭЖХ.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы № 124041900012-4. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Для цитирования: Хрисанфов М.Д., Самохин А.С. Выбор начальных значений для итерационной аппроксимации хроматографических пиков экспоненциально модифицированной гауссианой // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 885-895. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12566>

Introduction

Peak shapes in chromatography are a complex result of different physical and physico-chemical processes within the column. Some of these effects are well-studied and can be accounted for and others are more random and specific to a certain column or

detector. That is why it is considered impossible to introduce an ideal analytical function to describe peak profiles obtained experimentally [1]. Gaussian function is the simplest one and it has been used to describe chromatographic peaks for decades. Gaussian function is symmetrical which significantly simplifies calculations, but gives only

rough approximation because most chromatographic peaks are either tailing or fronting. Exponentially modified gaussian (EMG) function is asymmetrical and therefore it is better suited to real practice. It was first suggested in 1972 [2] and has been widely used in chromatography since. Afterward, many other functions have been suggested. Most of them such as polynomially modified Gaussian (PMG) [3], parabolic variance Gaussian (PVG) [4] and parabolic-Lorentzian-Gaussian (PLG) [5,6] are based on the Gaussian and some like Li [7,8] and Pap-Papai [9] are not. These more modern functions are not as widely used as EMG due to several reasons. Firstly, there are plenty of these functions and it is not easy to choose one when EMG is a *de facto* standard in chromatography. Secondly, there are almost no implementations of these functions available in popular libraries or software. And finally, most of these functions have more parameters which results in additional complexity.

There are plenty of articles describing approximation functions for chromatographic and other peaks. Front and back half widths at a particular height and apex coordinates are usually used to get initial guesses for further nonlinear optimization or to get final fit in earlier works [3,6,10]. However, there is a lack of materials explaining how these basic parameters of a chromatographic peak can be estimated. In the original article [11] Foley and Dorsey suggested estimating parameters of EMG (σ_G , τ , and μ) from basic peak shape parameters (A_{10} , B_{10} , W_{10}) using empirical equations. The original approach was based on graphical measurements of basic peak parameters; it looks outdated nowadays. The authors of a more recent paper [12] suggested using linearly modified Gaussian as a model function for characterizing the shape of chromatographic peaks. Empirical equations based on basic peak shape parameters were used to estimate initial parameters similarly to the approach by Foley and Dorsey. In papers on peak shapes in chromatography width and half widths are

often calculated at 10% of the peak height; it is often chosen by default because it has been used so widely since the 1980s that it became a *de facto* standard value. Basic algorithms, e.g. calculating width at certain height or finding the coordinates of the apex, are often omitted or referred to as software functions or common routines. While common chromatography processing suites are able to do these things automatically, we found a detailed explanation of the algorithms used only for software from Agilent [13]. In this work we try to give these basic operations the attention they deserve while suggesting some solutions to the problems that arise along the way.

In general, to fit real data with EMG, PMG, PVG, and all other functions mentioned in the previous paragraph a nonlinear optimization is required. In this regard, selection of good initial parameters is important because it ensures and speeds up the convergence of iterative fitting. EMG has only four parameters. Moreover, currently proposed equations for EMG calculation are numerically stable [14]. Therefore, even naive and straightforward approaches work well in most cases even when initial guesses are suboptimal. However, as was mentioned earlier, more parameters in fitting functions (e.g., PMG, PVG and PLG) and worse numerical stability increase the chance of failure during nonlinear optimization. There are two approaches to resolve the convergence issue: improving the initial guess or tightening tolerances (lower and upper bounds) for optimized parameters.

This work is focused on exploring relations between the EMG parameters and basic peak shape parameters and applying these relations to model data. Only a few experimental peaks were fitted to demonstrate the approach in order to avoid discussing more complex related problems such as subtracting the baseline and defining peak boundaries.

Experimental

Software and libraries. Python 3.12 and the following libraries were used to carry out

Table 1. Basic parameters of a chromatographic peak.

Таблица 1. Параметры хроматографического пика

Description	Designation/Symbol
left halfwidth at xx% height	A_{xx} (A_{10} at 10%)
right halfwidth at xx% height	B_{xx} (B_{10} at 10%)
width at xx% height	W_{xx} (W_{10} at 10%)
time coordinate of the apex	t_R or $apex.X$
intensity coordinate of the apex	$apex.Y$
asymmetry factor at xx% height	$f_{asym,xx} = \frac{B_{xx}}{A_{xx}}$
tailing factor at xx% height	$T_{xx} = \frac{A_{xx} + B_{xx}}{2A_{xx}}$
asymmetry ratio at xx% height	$r_{asym,xx} = \frac{B_{xx} - A_{xx}}{A_{xx} + B_{xx}}$

the research: NumPy (array routines, math functions) [15], SciPy (special functions, statistical distributions, curve fitting) [16], Pandas (import/export of csv files, data manipulation routines) [17], Matplotlib (plotting) [18], and Seaborn (plotting) [19]. All source code and interactive Jupyter Notebooks [20] are available on GitHub [21].

Basic peak parameters and EMG parameters. We chose EMG as the model function to calculate all the relations because it is the most studied and widely used function to describe chromatographic peaks. Another important factor was that, while EMG may be not the most accurate compared to some modern functions, it has only four parameters with clearly defined physical meaning [11, 14]:

$$EMG(x) = h * \frac{\sigma_G}{\tau} * \sqrt{\frac{\pi}{2}} * e^{\left(\frac{\sigma_G^2}{2\tau^2} - \frac{x-\mu}{\tau}\right)} * \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} * \left(\frac{\sigma_G}{\tau} - \frac{x-\mu}{\sigma_G}\right)\right) \quad (1)$$

Where the EMG parameters are height (h), scale (σ_G), mean (μ or t_G), exponential decay (τ). These parameters correspond to key aspects of chromatographic peaks: analyte concentration, peak width, retention time and peak asymmetry, respectively. In addition, two derived parameters are also often used: the shape parameter (also known as the fundamental ratio [11]) $K = \frac{\tau}{\sigma}$ and the standard deviation $\sigma_{EMG} = \sqrt{\tau^2 + \sigma_G^2}$.

Basic parameters of a chromatographic peak extracted from raw data are presented in Table 1. There are some alternative suggestions [22,23] to calculate asymmetry value as a ratio of the areas of left and right parts of a chromatographic peak. Nevertheless, we did not use this approach and preferred to calculate the standard asymmetry factor of a peak.

There are several implementations of EMG distribution function in Python libraries (Tensorflow: `tfp.distributions.ExponentiallyModifiedGaussian` [24], SciPy: `sp.stats.exponnorm` [16]). SciPy implementation showed some instability for $K < 10^{-4}$, see Results and Discussion for more information. We also implemented a version of the computationally stable EMG function by Kalambet et al. [14] and used it in this work.

Relations between EMG parameters and basic peak shape parameters. Full width of the EMG peak was defined as $6 * \sigma_{EMG}$, similarly to the $6 * \sigma_G$ Gaussian full peak width (99.73% of the whole area). In this work there were two types of peaks used: (i) theoretical (continuous) peaks with unlimited number of points, as all EMG parameters for these peaks are known, and therefore $EMG(x)$ can be calculated for any x , (ii) discrete peaks with 10 and 100 points per full width with and without noise. To model noisy data, normally distributed random values (mean=0, std=S/N) were added to model

data. The signal-to-noise ratio (S/N) was set at 100 for this work.

The following basic peak shape parameters were calculated: apex coordinates ($apex.X$ and $apex.Y$), left and right half-widths (A_{10} , B_{10}) and width (W_{10}) at 10% of the peak height, and asymmetry-related values (f_{asym} , T , r_{asym}).

Two parameters were varied in a mesh grid pattern, each of the parameter's intervals was split into 100 points using geometric progression: σ – [0.001;10], K – [0.0001;10]. The relations were initially tested to work for K up to 30 and σ up to 25. Later choosing such extreme ranges was deemed unnecessary because quite more moderate values of σ and K values are usual for gas and liquid chromatography.

Calculation of basic peak parameters for continuous EMG function. Firstly, the coordinates of apex point ($apex.X$ and $apex.Y$) were calculated using a default minimization routine from SciPy applied to $y(x) = -1 * EMG(x)$ function. Secondly, the peak was split into left and right halves. For each of the halves the X coordinates corresponding to 10% peak height ($left_{10}.X$ and $right_{10}.X$) were calculated by applying root finding routine (`scipy.optimize.brentq`) to $y(x) = EMG(x) - 0.1 * apex.Y$ function. Half-widths were calculated the following way: $A_{10} = apex.X - left_{10}.X$, $B_{10} = right_{10}.X - apex.X$, $W_{10} = right_{10}.X - left_{10}.X$. Asymmetry ratio and tailing factor were then calculated using their definitions.

Approaches to calculation of basic peak parameters for the discrete peaks. Due to the discrete nature of experimental data, the simplest approach is to consider only discrete X coordinates corresponding to available nodes. For example, $apex.X$ and $apex.Y$ can be found just as coordinates of the node having the highest Y coordinate. It is a straightforward approach which is implemented in many software products. Nevertheless, there are some limitations: precision is limited to the size of the quantization step (i.e., distance between nodes) and presence of noise

can lead to unexpected results (e.g., a chromatographic peak can have a few local maxima because of high noise level). To estimate peak shape parameters with precision better than quantization step one must perform approximation or interpolation [25].

Calculation of apex coordinates for the discrete peaks. To approximate the top part of a peak ($apex.X$ and $apex.Y$ coordinates) the following algorithm was used: firstly, a data point with the maximum height y_{max} was selected. Secondly, all data points with height more than $0.85 * y_{max}$ were selected. This selection had 3 or more points only for peaks with more than 50 points per full width which is not always the case in gas chromatography. For peaks with less than 3 data points selected, the region was expanded by adding one point to the left and one to the right. Finally, parabola was used to approximate the top of the peak. It was an important step because it allowed for more precise estimation of the $apex.X$ (time) coordinate of the misshapen peak. For example, even when the top of the experimental peak was split because of noise or the top of the peak was misshapen due to low number of points, etc.

Calculation of halfwidths for the discrete peaks. The following algorithm was used to calculate halfwidths of a chromatographic peak for each of the sides at a given height ($10% * apex.Y$ is the default): if 3 or 2 points were present on one side (from the first data-point to the apex) they were interpolated with parabola or line respectively. If there were more than 3 experimental points on one side of the peak then the points in the range [height – $10% * apex.Y$; height + $10% * apex.Y$] were chosen. The lower bound could not be less than $5% * apex.Y$. For example, for 10% of the peak height the interval would be [$5% * apex.Y$; $20% * apex.Y$] and for 30% it would be [$20% * apex.Y$; $40% * apex.Y$]. If there were less than 3 points in the selected range then the range was expanded stepwise towards the $apex.X$ and away from it until there were 3 points se-

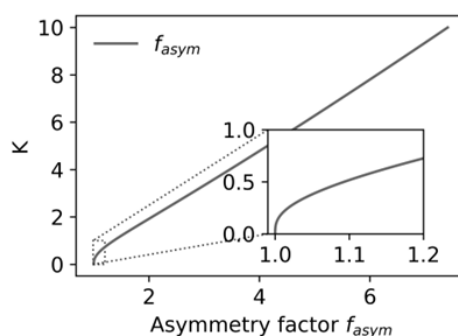


Fig. 1. K vs $f_{asym,10}$ relation.

Рис. 1. Зависимость K от $f_{asym,10}$

lected. The selected points were approximated with a parabola. Approximation was necessary to precisely calculate the X coordinate at a certain height and also helped to reduce the effects of noise. While more complex functions could be used, parabola was sufficient to describe the front and tail of a peak and was more robust because it is linear with respect to the coefficients.

Interpolation of relations between basic peak parameters and EMG parameters. Continuous peaks were used to calculate some relations between EMG parameters and basic peak shape parameters: f_{asym} vs K , σ/W_{10} vs f_{asym} , $(apex.X - \mu)/\sigma$ vs f_{asym} . Neither of these relations were fully linear or could be precisely described with low-degree polynomials in a wide range of values. Therefore splines (sp.intepolate.Akima1DInterpolator) were used to get some parameters of EMG function.

GC/MS analysis. GC/MS analysis was performed using an Agilent 7890A gas chromatograph (Agilent) coupled with a Pegasus HT mass spectrometer (LECO). Separation of the model mixture of organic compounds (containing 5-methyl-2-hexanone and cyclohexanone) was carried out on a Varian VF-5ms column (30 m×0.25 mm×0.25 μ m) in isothermal mode at 40°C.

Results and discussion

Choosing the best EMG implementation.

The first step for estimation of EMG parameters from basic peak shape parameters is to study relations between the former and the latter. Continuous EMG peaks calculated for a range of shape parameters (K) were used

for the task. We found out that SciPy implementation of EMG function is numerically unstable when shape parameter K is close to 0 ($K < 10^{-4}$) and the peak is mostly Gaussian. Fitting chromatographic peaks is not a common task for users of SciPy library; we did not come across any efforts to improve stability for extreme conditions. EMG profiles calculated using SciPy and Kalambet's implementations are shown in Fig. S1. One can see that in the case of the SciPy library, profiles are not smooth because of numerical instability. The main underlying reason for this instability seemed to be a numerical overflow in an exponential part of the EMG implementation in SciPy. At the same time, our implementation based on Kalambet's approach [14] had only some minor irregularities for $K < 10^{-4}$ region but they are quite a bit less severe and did not result in any problems in our calculations. Therefore, it was chosen for this work.

K vs T/f_{asym} relation. The shape parameter K is used in SciPy to define the shape of the EMG peak. It is the most important parameter of the EMG function, because changing all other parameters can be considered as linear transformations of the original profile: scaling (when height or width is changed) and translation (when peak $apex.X$ is changed). Other EMG parameters are easier to calculate when K is known. K is proportional to both asymmetry factor [26] and tailing factor; however, these relations are not linear (see Fig.1). Both curves are monotonously increasing and have two parts: non-linear profile (for K from 0 to around 1) and mostly linear one (at higher K values). At the

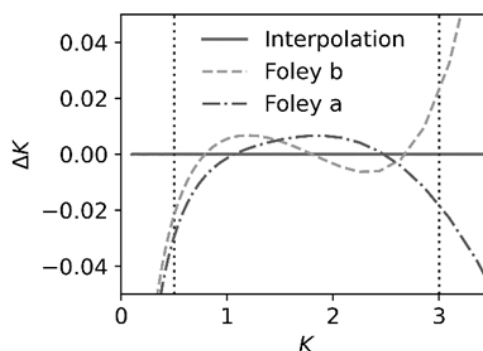


Fig. 2. Errors of K estimated using interpolation with splines and empirical equations proposed by Foley et al. [11] (equations 5a and 5b in the original article, equations 2 and 3 in this article).

Рис. 2. Погрешности оценки K с использованием сплайнов и эмпирических уравнений, предложенных Foley et al. [11] (уравнения 5a и 5b в оригинальной статье, уравнения 2 и 3 в этой статье).

same time, r_{asym} vs K relation has an S-like curve, that is why it is not used in this work.

Comparison with Foley approximation functions. Approximation functions suggested by Foley et al. (5a and 5b) [11] are sufficiently accurate for $f_{asym,10}$ in [1.09; 2.76] (K in [0.49; 2.99]), however, this range is quite narrow and restricted. For example, it does not include symmetrical peaks and highly distorted peaks with $f_{asym,10} \geq 3$ which can be sometimes observed when eluting conditions are suboptimal. Foley et al. proposed the following empirical equations:

$$K = \frac{\tau}{\sigma_G} = \frac{W_{10}^2}{\sqrt{1.764 * f_{asym,10}^2 - 11.15 * f_{asym,10} + 28} - \sigma_G^2} \quad (2)$$

$$K = \frac{\tau}{\sigma_G} = \frac{t_R^2 * (f_{asym,10} + 1.25)}{\sqrt{41.7 * (t_R / W_{10})^2 - \sigma_G^2}} \quad (3)$$

It is possible to both increase accuracy of estimation and extend the usable range of f_{asym} inputs by interpolation with splines. As can be seen from Fig. 2, even inside the region proposed by Foley and Dorsey, interpolation with splines shows much smaller error. It requires calculation of relations between parameters of EMG and basic parameters in a wider range of asymmetry values to avoid extrapolation. However, in ideal conditions interpolation with splines can be inherently more precise than approximation

with low-degree polynomials due to the high precision of calculated data points.

Akima smooth continuously differentiable cubic spline interpolation was used in this work (scipy.interpolate.Akima1DInterpolator). It contained 200 knots for $f_{asym,10}$ ranging from 1.0 to 7.4 (K from 0.0 to 10.0). The end number for $f_{asym,10}$ was chosen to suit $K=10$ and the range can be further extended up to $f_{asym,10}=20$ ($K=30$) without any problem. However, such an expansion seems to be counterproductive as peaks with such extreme tailing are rare.

σ/W_{10} vs K relation. The EMG parameter K describes the overall shape of the peak. The width of the peak at 10% of its height (W_{10}) is proportional to the σ parameter of the EMG function. Therefore, a σ/W_{10} vs K relation can be used to estimate the σ EMG parameter when W_{10} and K have been already calculated. The relation can be simplified by omitting conversion from f_{asym} to K and using σ/W_{10} vs f_{asym} relation instead (see Fig.3).

$\Delta\mu/\sigma$ vs $f_{asym,10}$ relation. Distance between the $apex.X$ coordinate and the μ parameter can also be estimated when the σ and f_{asym} parameters are known. This relation is represented by the following equation [11], where t_G is μ and t_R is $apex.X$ coordinate and the function $f(B_{10}/A_{10})$ is a parabola:

$$t_G = t_R - \sigma_G * f(B_{10}/A_{10}); \quad (4)$$

$$\Delta\mu = t_R - t_G = \sigma * f(f_{asym}) \quad (5)$$

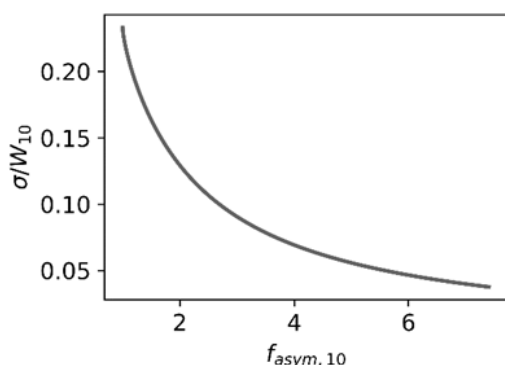


Fig. 3. σ/W_{10} vs $f_{asym,10}$ relation
Рис. 3. Зависимость σ/W_{10} от $f_{asym,10}$

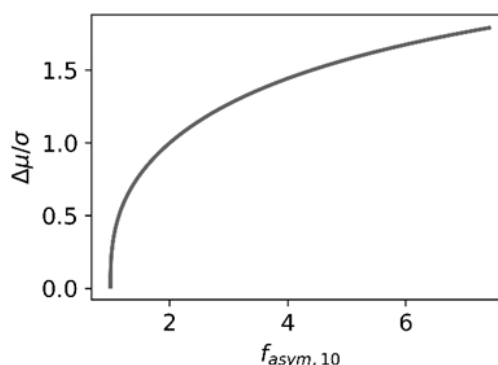


Fig. 4. $\Delta\mu/\sigma$ vs $f_{asym,10}$ relation
Рис. 4. Зависимость $\Delta\mu/\sigma$ от $f_{asym,10}$

While the $\sigma_G * f(B_{10}/A_{10})$ part can be transformed either into the function of K , it unnecessarily complicates the calculations by adding an additional step. Therefore, the $\Delta\mu/\sigma$ vs f_{asym} , (see Fig.4) was the relation interpolated by splines (where $\Delta\mu = apex.X - \mu$).

Estimating the height. It is known that an apex of the EMG lies on the unmodified Gaussian function [14] (as exponential component equals 1 in this point). Therefore, the h parameter of the EMG can be calculated from the $apex.X$ coordinate and the equation of the unmodified Gaussian.

Approximation of a model peak. The first step to apply the described approach for peak fitting is to obtain basic parameters of a chromatographic peak. It is supposed that the peak in question is tailing. If the peak is fronting, it can be mirrored with the following equation $x_{new} = 2\mu - x_{old}$.

Final pipeline looks as follows. A_{xx} , B_{xx} , W_{xx} , $f_{asym,xx}$ and peaks apex point coordinates ($apex.X$, $apex.Y$) are calculated. Then pre-calculated splines are used to estimate all other parameters: K is estimated from f_{asym} via a spline, σ is estimated from W_{xx} and $f_{asym,xx}$ via a spline, τ is calculated from K and σ by definition, h is calculated from unmodified Gaussian and $apex.X$, $apex.Y$ coordinates, μ is calculated from $apex.X$ coordinate, σ , and $f_{asym,xx}$.

Choosing height to calculate width and halfwidths. While calculating width at 10% of the peak height is the most common approach and some arguments provided in the original paper hold mostly true [11], there is

no prohibition to use other values. Going lower is not an option in most cases due to prevalence of noise, which leads to poor fitting results. Choosing a higher point is definitely an option when signal to noise ratio is too low. However, there is a tradeoff: the higher the point to measure the halfwidth – the steeper slope in K vs $f_{asym,xx}$ relation and therefore estimation of K becomes very sensitive for errors in measuring $f_{asym,xx}$ (Fig. 5a).

Calculation of EMG parameters was tested at heights from 10% to 50% with a step of 5% for 10 K values geometrically spaced from 0.1 to 3. Relative difference $\delta y = \frac{\Sigma(abs(\hat{y}-y))}{\Sigma y}$ was calculated, averaged among all K values and used as a metric of goodness of fit, where \hat{y} are Y coordinates calculated from the initial estimate for K , σ , τ , h and y are values of the original continuous EMG function which was used to calculate discrete chromatographic profiles. It was discovered that this metric was comparable for parameters calculated at 10-30% of height for noise free peaks (Fig. 5b, 5c). The results were worse for 40% and higher values. It could be explained by inherent instability caused by a greater slope of $f_{asym,xx}$ vs K relation. For noisy data ($S/N = 100$), the lowest values of δy were observed for about 30-35% of peak height. Therefore, it can be considered as an alternative point to calculate the basic peak shape parameters and estimate the EMG parameters.

Approximation of experimental GC/MS data. Two compounds were selected to

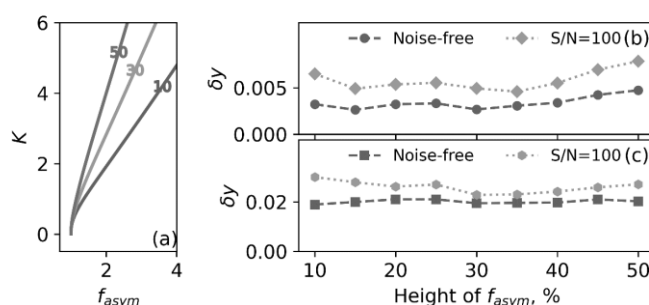


Fig. 5. K vs $f_{asym,xx}$ relation (a) for asymmetry factor calculated at different heights (10-50%). Relative difference δy between original EMG profiles and profiles calculated from initial estimates obtained from width and halfwidths corresponding to different heights (b, c). The lower δy , the better initial estimates. Discrete peaks with 100 (b) and 10 (c) points per full width were used. Both noise-free data and peaks with signal-to-noise 100 were considered.

Рис. 5. Зависимость K от $f_{asym,xx}$ (a) для фактора асимметрии, рассчитанного на разных значениях высоты пика (10-50%). Относительная разность δy (b, c) между исходной кривой ЭМГ и кривыми, рассчитанными из начальных приближений, полученных из ширины и полуширин на разных значениях высоты пика. Чем меньше δy , тем лучше начальные приближения. Рассматривали дискретные пики с 100 (b) и 10 (c) точками на полную ширину пика, содержащие (отношение сигнал-шум – 100) и не содержащие шум.

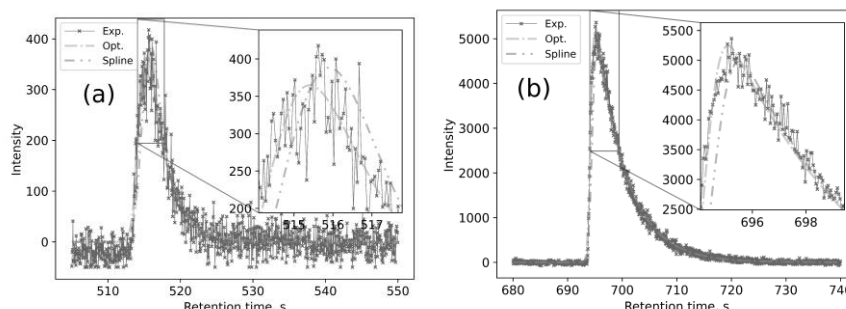


Fig. 6. Extracted ion chromatograms corresponding to the molecular ions of 5-methyl-2-hexanone (a) and cyclohexanone (b). “Exp” represents discrete experimental data points. “Spline” corresponds to the initial values for iterative fitting found using the proposed approach. “Opt” shows the final results obtained by iterative fitting of the experimental data points with the EMG function.

Рис. 6. Хроматограммы по заданным значениям m/z , отвечающие молекулярным ионам 5-метил-2-гексанона (a) и циклогексанона (b). Функция ЭМГ, отвечающая начальным значениям параметров, полученных с использованием предложенного подхода, обозначена как “Spline”. Функция ЭМГ, полученная после проведения итерационной аппроксимации экспериментальных данных, обозначена как “Opt”.

demonstrate the performance of the proposed approach using real GC/MS data. Extracted ion chromatograms corresponding to the molecular ions of 5-methyl-2-hexanone ($m/z = 114$) and cyclohexanone ($m/z = 98$) are shown in Fig. 6. In the case of 5-methyl-2-hexanone, the main challenge was the low signal-to-noise ratio, which was only 18. This could create some difficulties in finding the apex and estimating half-widths. The other example (Fig. 6b) displays a highly

asymmetrical peak of cyclohexanone ($f_{asym,10} \approx 7$ and $K \approx 10$). The empirical equations from the article by Foley et al. [11] cannot be applied here as the K value is outside of the supported range (i.e., 0.5 to 3). Despite all these challenges, the initial values for iterative fitting were correctly found using the approach proposed in this work, and the experimental data were correctly described even without performing iterative fitting (Fig. 6).

Conclusions

A spline-based approach for estimating EMG parameters from basic peak shape parameters (A_{xx} , B_{xx} , W_{xx} , $apex.X$, $apex.Y$) was suggested. It is based on finding some relations between EMG parameters and basic peak shape parameters: f_{asym} vs K , σ/W_{xx} vs $f_{asym,xx}$, $(apex.X - \mu)/\sigma$ vs $f_{asym,xx}$. The use of spline interpolation (instead of empirical equations described in the literature) allowed us to expand the range of suitable peak shapes ($f_{asym,10}$ in [1.00; >20]) and increase accuracy. The full algorithm to estimate EMG peak shape from the recorded peak was described in detail, including finding peak $apex.X$ and $apex.Y$ coordinates along with peak halfwidths at certain height. It is also available as a Jupyter notebook [21]. Additionally, it was shown that for relatively

low signal to noise ratios ($S/N = 100$) it may be beneficial to estimate initial EMG parameters from width and halfwidths calculated at greater peak heights (30-35% of peak height).

Data availability

Source code for the algorithms and figures for the article are available in our GitHub repository at <https://github.com/mkhrisanfov/peak-shape-calculation>

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work presented in this paper.

References

1. Di Marco V.B., Bombi G.G. Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks. *Journal of Chromatography A*. 2001; 931(1-2): 1-30.
2. Grushka Eli. Characterization of exponentially modified Gaussian peaks in chromatography. *Anal. Chem. American Chemical Society*, 1972; 44(11): 1733-1738.
3. Torres-Lapasió J.R., Baeza-Baeza J.J., García-Alvarez-Coque M.C. A Model for the Description, Simulation, and Deconvolution of Skewed Chromatographic Peaks. *Anal. Chem.* 1997; 69(18): 3822-3831.
4. Baeza-Baeza J.J., García-Alvarez-Coque M.C. Prediction of peak shape as a function of retention in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2004; 1022(1-2): 17-24.
5. Caballero R.D., García-Alvarez-Coque M.C., Baeza-Baeza J.J. Parabolic-Lorentzian modified Gaussian model for describing and deconvolving chromatographic peaks. *Journal of Chromatography A*. 2002; 954(1-2): 59-76.
6. Baeza-Baeza J.J., Ortiz-Bolsico C., García-Alvarez-Coque M.C. New approaches based on modified Gaussian models for the prediction of chromatographic peaks. *Analytica Chimica Acta*. 2013; 758: 36-44.
7. Li J. Development and Evaluation of Flexible Empirical Peak Functions for Processing Chromatographic Peaks. *Anal. Chem.* 1997; 69(21): 4452-4462.
8. Li J. Comparison of the capability of peak functions in describing real chromatographic peaks. *Journal of Chromatography A*. 2002; 952(1-2): 63-70.
9. Pap T.L., Pápai Zs. Application of a new mathematical function for describing chromatographic peaks. *Journal of Chromatography A*. 2001; 930(1): 53-60.
10. Pápai Z., L. Pap T. Determination of chromatographic peak parameters by nonlinear curve fitting using statistical moments. *Analyst. Royal Society of Chemistry*, 2002; 127(4): 494-498.
11. Foley J.P., Dorsey J.G. Equations for calculation of chromatographic figures of merit for ideal and skewed peaks. *Anal. Chem.* 1983; 55(4): 730-737.
12. Baeza-Baeza J.J., García-Alvarez-Coque M.C. Characterization of chromatographic peaks using the linearly modified Gaussian model. Comparison with the bi-



Gaussian and the Foley and Dorsey approaches. *Journal of Chromatography A*. 2017; 1515: 129-137.

13. Evaluating System Suitability - CE, GC, LC and A/D ChemStation - Revisions: A.03.0x-->A.08.0x.

14. Kalambet Y., Kozmin Y., Mikhailova K., Nagaev I., Tikhonov P. Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function. *J. Chemometrics*. 2011; 25(7): 352-356.

15. Harris C.R., Harris C.R., Millman K.J., Van Der Walt S.J., Gommers R., Virtanen P., Cournapeau D., Wieser E., Taylor J., Berg S., Smith N.J., Kern R. Array programming with NumPy. *Nature. Nature Publishing Group*, 2020.; 585(7825): 357-362.

16. Virtanen P. et al. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nat Methods. Nature Publishing Group*, 2020; 17(3): 261-272.

17. The pandas development team. pandas-dev/pandas: Pandas. Zenodo, 2024.

18. Hunter J.D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering*. 2007; 9(3): 90-95.

19. Waskom M.L. seaborn: statistical data visualization. *Journal of Open Source Software*. 2021; 6(60): 3021.

20. Granger B.E., Pérez F. Jupyter: Thinking and Storytelling With Code and Data. *Computing in Science & Engineering*. 2021; 23(2): 7-14.

21. mkhrisanfov/peak-shape-calculation [Electronic resource]. URL: <https://github.com/mkhrisanfov/peak-shape-calculation> (accessed: 14.05.2024).

22. Zenkevich I.G., Makarov A.A., Pavlovskii A.A. New approaches to the calculation and interpretation of asymmetry factors of chromatographic peaks. *J Anal Chem*. 2017; 72(7): 710-718.

23. Mallard W.G., Reed J. AMDIS – USER GUIDE. National Institute of Standards and Technologies, 2019.

24. TensorFlow Developers. TensorFlow. Zenodo, 2024.

25. Samokhin A.S., Kalambet Yu.A. Opredelenie parametrov funktsii razvertki kvadropol'nogo mass-spektrometra: 2. *Analitika i kontrol'*. 2018; 22(2): 168-176. (In Russ.)

26. Barber W.E., Carr P.W. Graphical method for obtaining retention time and number of theoretical plates from tailed chromatographic peaks. *Anal. Chem*. 1981; 53(12): 1939-1942.

Информация об авторах / Information about the authors

М.Д. Хрисанфов – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, м.н.с лаборатории “умных” методов химического анализа Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

А.С. Самохин – к.х.н, м.н.с. лаборатории масс-спектрометрии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, м.н.с лаборатории “умных” методов химического анализа Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

M.D. Khrisanfov – PhD student at analytical chemistry division, chemistry department, Lomonosov Moscow State University, junior researcher at laboratory of “smart” methods of chemical analysis, Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation, e-mail: khrisanfov-mike@gmail.com

A.S. Samokhin – PhD, junior researcher at laboratory of mass-spectrometry, chemistry department, Lomonosov Moscow State University, junior researcher at laboratory of “smart” methods of chemical analysis, Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 20.08.2024; одобрена после рецензирования 26.09.2024; принята к публикации 16.10.2024.

The article was submitted 20.08.2024; approved after reviewing 26.09.2024; accepted for publication 16.10.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 539.19+539.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12567

Теоретический расчет параметров метода трехпараметрической характеристики хроматографических фаз II. Параметр водородной связи и характеристика гидрофильности

Елена Александровна Зайцева[✉], Анатолий Михайлович Долгонос

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

zaitceva@geokhi.ru[✉]

Аннотация. Селективность разделения в газовой хроматографии определяется природой неподвижной фазы. В рамках предложенной авторами ранее модели межмолекулярных взаимодействий и разработанного на ее основе теоретического метода трехпараметрической характеристики хроматографических неподвижных жидких фаз делается количественная оценка способности молекул к участию в дисперсионных, диполь-дипольных взаимодействиях и в водородных связях. Метод доказал свою эффективность при описании свойств неподвижных фаз различных классов. Свойства неподвижных фаз и молекул сорбатов описываются двумя характеристиками селективности: полярностью и гидрофильностью, которые могут быть рассчитаны по прямой задаче по структурной формуле вещества и по обратной задаче по экспериментальным данным в виде индексов удерживания Ковача или констант Роршнайдера-МакРейнольдса; применяемая модель внутренне непротиворечива, оба способа расчета равны в равной степени. Удобным и наглядным способом классификации неподвижных фаз по методу трехпараметрической характеристики является карта селективности, которая в сочетании с принципом подобия свойств применяется для выбора наиболее селективной к заданным сорбатам неподвижной фазы; этот выбор может быть сделан без проведения экспериментов.

Предлагаемая работа раскрывает определения параметров вероятности образования водородной связи и гидрофильности, это вторая часть серии статей, посвященных определению параметров используемого метода. Основным инструментом для описания межмолекулярных взаимодействий послужила разработанная ранее в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН теория обобщенных зарядов. С ее помощью выводятся ключевые характеристики предлагаемого метода – обобщенные заряды и вероятность образования водородной связи. Энергия водородной связи впервые оценивается теоретически как произведение минимально возможной энергии электронной связи между гидридом донора и атомом акцептора, обусловленной свойствами соответствующих гидридов, на вероятность ее возникновения, которая зависит от структуры взаимодействующих молекул. В работе даны определения и выражения для энергии водородной связи, и вероятности ее образования (параметра Н-связи) и гидрофильности. Представлены результаты детального расчета параметров водородной связи и гидрофильности для веществ разных классов, включающих в себя газохроматографические неподвижные фазы.

Ключевые слова: газовая хроматография, неподвижная фаза, гидрофильность, энергия адсорбции, межмолекулярные взаимодействия, водородная связь.

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

Для цитирования: Зайцева Е.А., Долгонос А.М. Теоретический расчет параметров метода трехпараметрической характеристики хроматографических фаз. II. Параметр водородной связи и характеристика гидрофильности // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 896-910. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12567>

Original article

Theoretical calculation of the parameters of the three-parameter chromatographic phase characterization method II. Hydrogen bond parameter and hydrophilicity characteristic

E.A. Zaitceva[✉], A.M. Dolgonosov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, zaitceva@geokhi.ru[✉]

Abstract. The selectivity of separation in gas chromatography is determined by the nature of the stationary phase. The authors previously proposed a model of intermolecular interactions and a theoretical method of three-parameter characterization of stationary phases in liquid chromatography based on it. These were applied to quantify the ability of molecules to participate in dispersion and dipole-dipole interactions and hydrogen bonds. The method has proved to be effective in describing the properties of stationary phases of various classes. The properties of stationary phases and sorbate molecules are described by two selectivity characteristics: polarity and hydrophilicity, which can be calculated from the direct problem using the structural formula of the substance and from the inverse problem using the experimental data in the form of Kovacs retention indices or Rorschneider-McReynolds constants. The chosen model was internally consistent, and both calculation methods were equal. A convenient and illustrative way to classify stationary phases using the three-parameter characteristic method was the selectivity map, which, combined with the principle of similarity of properties, was used to choose the most selective stationary phase for a given sorbate. This choice did not require experimentation.

The proposed work reveals the definitions of the parameters of the probability of hydrogen bonding and hydrophilicity. This is the second part of a series of articles dedicated to determining the parameters of the chosen method. The main tool used to describe intermolecular interactions was the theory of generalised charges developed earlier in the laboratory of sorption methods of GEOKHI RAS. Using this theory, the key characteristics of the proposed method were determined – generalized charges and the probability of formation of a hydrogen bond. For the first time, the hydrogen bond energy was theoretically estimated as the product of the minimum possible energy of the electronic bond between the donor hydride and the acceptor atom, explained by the properties of the corresponding hydrides, by the probability of its occurrence, which depended on the structure of the interacting molecules. The paper provides definitions and expressions for the hydrogen bond energy, as well as the probability of its formation (the H-bond parameter) and hydrophilicity. We presented the results of a detailed calculation of the hydrogen bond parameters of substances of different classes, including gas chromatographic stationary phases.

Keywords: gas chromatography, stationary phase, hydrophilicity, adsorption energy, intermolecular interactions, hydrogen bonding.

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: Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Theoretical calculation of the parameters of the three-parameter chromatographic phase characterization method. II. Hydrogen bond parameter and hydrophilicity characteristic. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 896-910. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12567>

Введение

Анализ литературных источников не дает четкого представления о природе водородной связи (Н-связи). Известны признаки ее образования [1], однако для количественного описания Н-связи применяются противоположные по смыслу модели: с одной стороны, квантовомеханическая модель связи, образованной за счет смещения плотности неподеленных электронных пар, а с другой стороны, классическая модель электростатической связи. Л. Полинг [2] считал, что, согласно существовавшим тогда квантовохимическим представлениям, Н-связь может

быть только электростатической природы. Следуя Полингу, под Н-связью понимают любое взаимодействие, где между двумя электроотрицательными атомами присутствует атом водорода. Эта трактовка водородной связи используется в полуэмпирических моделях описания межмолекулярных взаимодействий (ММВ) [3-9], в частности, в компьютерных программах молекулярного моделирования.

Опровержением электростатической трактовки природы Н-связи является смещение ИК спектра гидрида в длинноволновую область из-за его участия в реальной Н-связи [1]. В противоположность этому доказано, что электростатическая

связь дает смещение пика гидрида в коротковолновую область спектра; она обозначается как «blue-shifting H-bond», для которой введена своя терминология – неклассическая или неправильная Н-связь [3-4].

Развиваемая А. М. Долгоносовым теория обобщенных зарядов (ТОЗ) [10-17] дает представление о водородной связи как об одноэлектронной связи и выводит соответствующие количественные соотношения. С ее помощью показано, что энергия водородной связи не может быть слабее некоторой величины, являющейся границей области существования Н-связи, делящей классы веществ по способности к водородному связыванию [18].

На основе ТОЗ разработана модель межмолекулярных взаимодействий, которая представляет полную энергию сорбции в хроматографической системе как сумму независимых вкладов от неполярного, полярного взаимодействий и образования Н-связи. Эта модель включена в разрабатываемый авторами метод трехпараметрической характеристики жидких неподвижных фаз в газовой хроматографии [19-30], с помощью которого вещества, участвующие во взаимодействии в хроматографической системе, описываются двумя характеристиками – полярностью и гидрофильностью, которые получают как отношения трех независимых молекулярных дескрипторов: обобщенного заряда, квадрата дипольного момента и вероятности образования Н-связи. Характеристика гидрофильности фазы является отношением ее параметра Н-связи к обобщенному заряду. Способы расчета обобщенных зарядов были описаны в предыдущей статье этой серии.

Целью настоящего сообщения является теоретический расчет по молекулярной структуре вклада Н-связи в энергию взаимодействия органических и кремнийорганических веществ, используемых в качестве газохроматографических неподвижных фаз и вычисление их характеристики гидрофильности.

Теоретическая часть

Условия образования и существования водородной связи. Водородная связь вносит отдельный вклад в энергию, независимый от других видов межмолекулярного взаимодействия [1]. Образование Н-связи характеризуется выполнением трех строгих условий – механического, электростатического и квантового [18, 28, 31].

Механическое ограничение заключается в том, что энергией Н-связи является энергия электрона атома водорода. Это следует из того, что удаление этого электрона приведет к разрыву Н-связи, а работа, затрачиваемая на разрыв связи, по определению, является величиной ее энергии. Для образования и стабильности Н-связи необходимо, чтобы абсолютная величина потенциальной энергии электрона $|U|$ была больше кинетической энергии T_{\max} – это условие гарантирует, что электрон водорода не покинет область связи: его полная энергия отрицательна, и электрон находится в потенциальной яме:

$$|U| \geq T_{\max}. \quad (1)$$

В отличие от теоремы вириала, здесь сравниваются абсолютные, а не усредненные, величины $|U|$ и T_{\max} энергий, чтобы исключить случай, когда электрон покинет область связи.

Электростатическое условие состоит в том, что составляющие полной энергии электрона подчиняются теореме вириала для финитного движения частицы в кулоновском поле: $2T = -U$, поэтому полная энергия равна $E = T + U = \frac{U}{2}$, откуда в соответствии с (1) следует неравенство для энергии водородной связи:

$$|E| \geq \frac{1}{2} T_{\max}. \quad (2)$$

Учет квантовой природы электрона позволяет записать соотношение. неопределенностей Гейзенберга $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \hbar$

(произведение неопределенностей импульса в направлении связи и координаты вдоль связи величина порядка постоянной Планка) в форме Вейля:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3)$$

Размер области между ядрами электроотрицательных атомов r , в которой распределяется плотность электрона водорода, принимается за неопределенность координаты Δx : $\Delta x = r$.

Импульс электрона связан с кинетической энергией выражением

$$T = \frac{p^2}{2m}, \quad (4)$$

где p – импульс, m – масса электрона. В связи с изотропностью движения электрона величина квадрата импульса $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ в среднем равномерно распределена между направлениями, т.е. имеет место связь между средними величинами

$$p_x^2 = \frac{p^2}{3} = \frac{2mT}{3} \leq \frac{4m|E|}{3} \quad (5)$$

(подставлены выражения (2,4)). Вектор импульса электрона, совершающего движение в ограниченной области, изменяется в различных направлениях, поэтому за величину среднеквадратичной неопределенности вдоль связи можно принять величину p_x ; тогда согласно (3,5):

$$\frac{\hbar^2}{4r^2} \leq (\Delta p_x)^2 = p_x^2 \leq \frac{4m|E|}{3}, \quad (6)$$

откуда получим нижнюю оценку для энергии водородной связи E_H :

$$|E| \geq \frac{3}{16} \frac{\hbar^2}{mr^2} \approx E_H \quad (7)$$

Выражение в правой части (7) является нижним порогом для зависимости энергии от длины химических связей, создаваемых электронами: ни ковалентные связи, ни водородная связь не могут иметь меньшую энергию разрыва [18, 28] (для ковалентных связей указанный порог умножается на число электронов связи).

Вероятность образования Н-связи. Сближение молекул адсорбата и неподвижной фазы происходит под действием

таких «широкоугольных» сил, как дисперсионные и электростатические силы. При этом узкая направленность Н-связи, связывающей отдельные фрагменты молекул, приводит к тому, что ее образование происходит с некоторой вероятностью n_{H12} . С учетом теплового движения молекул такая вероятность становится коэффициентом у энергии Н-связи при расчете вклада Н-связи в энергию взаимодействия молекул.

Обе молекулы, задействованные в Н-связывании, имеют электроотрицательные атомы, которые являются донорными или акцепторными по отношению к протону. Для образования Н-связи необходимо, чтобы молекулы расположились в пространстве так, чтобы все три атома – донорный, водород и акцепторный – последовательно находились в узком конусе, построенном на оси гидрида, как показано на рисунке 1а справа. Такое положение молекул приводит к резкому скачку энергии ММВ, что характеризует попадание системы в «потенциальный колодец» на низинном участке потенциальной ямы (см. рисунок 1б); попадание системы в такой «колодец» имеет случайный характер.

Для описания способности молекулы к образованию Н-связи используются понятия гидридных чисел d_H и a_H , являющихся, соответственно, донорным гидридным числом и акцепторным гидридным числом. Электроотрицательные атомы в гидридах являются донорными атомами. Донорные атомы, за исключением очень специфичных случаев (см. [18]), практически всегда способны быть акцепторами, например, атом кислорода (О) у воды или спиртов. Акцепторами также могут быть электроотрицательные атомы, не связанные ковалентно с водородом, поэтому справедливо неравенство: $a_H \geq d_H$. Гидридные числа нормированы таким образом, что вероятность образования одной Н-связи между двумя молекулами (с индексами «1» и «2») равна сумме их произведений:

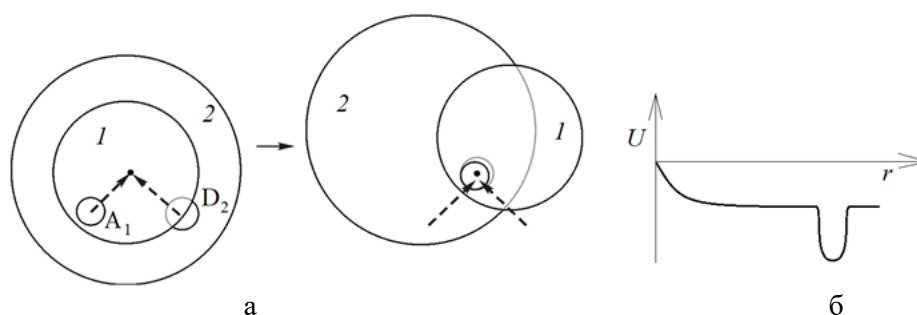


Рис. 1. а – Сечения молекул (1 и 2) с атомами (у молекулы 1 акцептор A_1 , у молекулы 2 донор D_2), создающими Н-связь, и независимые движения молекул относительно центра дисперсионного взаимодействия (показано стрелками), которые требуется осуществить для попадания системы двух молекул в потенциальный колодец [31]; б – График зависимости от координаты на касательной плоскости для потенциальной энергии ММВ с потенциальным колодцем, образующимся при водородном связывании.

Fig. 1. a – Cross sections of molecules (1 and 2) with atoms (molecule 1 has acceptor A_1 , while molecule 2 has donor D_2) creating an H-bond and independent movements of molecules in relation to the centre of the dispersion interaction (shown by arrows), which must be performed for a system of two molecules to be confined into a potential well [31]; b – A graph of dependence on the coordinate on the tangent plane for the potential energy of the IMI with a potential well formed during hydrogen bonding.

$$n_H = d_{H1}a_{H2} + a_{H1}d_{H2} \quad (8)$$

Здесь учтены два взаимно дополнительных варианта, в которых молекулы составляют донорно-акцепторные пары.

Каждый член суммы (8) представляет собой произведение вероятностей соответствующих групп и атомов занять нужное положение на оси связи. В работе [31] дан алгоритм, осуществляющий попадание донорного атома одной молекулы и акцепторного атома другой молекулы в центр взаимодействия, что проиллюстрировано на рис.1. Каждое из указанных случайных перемещений реализуется с вероятностью, пропорциональной отношению линейных размеров водородно-связываемого атома и его молекулы. В соответствии с формулой (8) эта схема позволяет выразить гидридные числа через размеры атомов и молекул: числа d_H^2 и a_H^2 являются долей внешней поверхности молекулы, занимаемой соответствующими атомами. Как известно из предыдущей статьи настоящей серии, одним из свойств обобщенных зарядов является их пропорциональность площади проекции молекулы или ее фрагмента на плоскость,

разделяющую взаимодействующие молекулы, поэтому мы можем связать квадраты гидридных чисел с отношением обобщенных зарядов соответствующих фрагментов и молекул. На основе этих взаимосвязей выведено выражение для вероятности образования Н-связи между отдельной молекулой вещества «1» и молекулами жидкой фазы вещества «2» [31]:

$$n_H = \frac{\sqrt{Q_{(a)1}Q_{(d)2}} + \sqrt{Q_{(d)1}Q_{(a)2}}}{2(Q_{(a)1}Q_{(d)1})^{1/4} \sqrt{Q_{(mol)2}}}, \quad (9)$$

где введены обозначения: Q – обобщенный заряд (ОЗ), a – индекс акцепторной группы d индекс донорной группы, mol – индекс молекулы. Несимметричность знаменателя в (9) отражает различие в степени свободы вращения одиночной молекулы и молекулы конденсированной среды.

В газовой хроматографии взаимодействие между молекулами сорбата (индекс «i») и неподвижной фазы (НФ) (индекс «sp») образуется не более одной Н-связи. Это объясняется тем, что из-за кратного роста энергии образование более чем одной Н-связи может привести к необратимой сорбции. Исключением являются НФ

на основе ионных жидкостей, которые из-за особенностей строения могут образовывать одновременно несколько Н-связей [29].

Из формулы (9) для частного случая сорбатов, у которых роль акцепторов выполняют донорные атомы, т.е. $a_i = d_i$, следует:

$$n_H = n_{Hsp} = \frac{\sqrt{Q_{(d)sp}} + \sqrt{Q_{(a)sp}}}{2\sqrt{Q_{(mol)sp}}}. \quad (10)$$

Формула (10) определяет параметр водородного связывания для неподвижной фазы через вероятность образования Н-связи между НФ и молекулой воды или низкомолекулярного спирта.

Важный и довольно распространенный случай имеет место для неподвижных фаз, лишенных донорных групп на поверхности, т.е. представляющих собой вещества с нулевым (или близким к нулю) донорным числом d_{Hsp} . Подстановка в (9) $Q_{(d)sp} \approx 0$ даст:

$$n_H = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{(d)i}}{Q_{(a)i}} \right)^{1/4} \left(\frac{Q_{(a)sp}}{Q_{(mol)sp}} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

В этом случае вероятность n_H можно представить как произведение независимых характеристик молекул сорбата и фазы:

$$n_H = n_{Hi} n_{Hsp}, \quad (12)$$

которые имеют смысл условных вероятностей участия в Н-связи молекулы сорбата в качестве донора, $n_{Hi} = (Q_{(d)i}/Q_{(a)i})^{1/4}$, и НФ в качестве акцептора,

$$n_{Hsp} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{(a)sp}}{Q_{(mol)sp}} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Формула (13) представляет собой частный случай формулы (10) для параметра НФ, молекулы которой не содержат донорных групп.

В модели ММВ, на основе которой разработан метод трехпараметрической характеристики НФ, мы используем оценку по (7) для энергии Н-связи с учетом вероятности образования связи в форме (12):

$$\Delta E_H = -n_H E_H \approx -c n_H r^{-2}, \quad (14)$$

где $c = \frac{3h^2}{16m}$ – теоретическая константа.

Энергия ММВ и метод трехпараметрической характеристики. Предлагаемая авторами статьи модель ММВ строится на выражении для полной энергии сорбции молекулы в газохроматографической системе в следующем общем виде [21-23]:

$$U = U_{np} + U_{dp} + \Delta E_H \quad (15)$$

где U_{np} – энергия неполярного взаимодействия, зависящая от обобщенных зарядов и имеющая вид потенциала Леннард-Джонса с теоретическими коэффициентами, U_{dp} – энергия полярного взаимодействия, зависящая от дипольных моментов, являющаяся суммой ориентационного и индукционного взаимодействий; все энергии (U_{np} , U_{dp} , ΔE_H) зависят от расстояния r между центрами взаимодействующих молекул.

Решением уравнения (15) является нахождение равновесного расстояния r_{eq} и приведенной энергии $u = U/U_{np}$ (относительно вклада неполярного взаимодействия). Метод трехпараметрической характеристики (ТПХ) характеризует жидкие фазы таким же образом, что и отдельные молекулы, а теоретическое обоснование метода позволяет связать характеристики взаимодействующих объектов с их структурой.

В методе ТПХ выведены математические определения характеристик веществ, названные в рамках метода *полярность* и *гидрофильность*, описывающие сорбаты и НФ по трем взаимно независимым параметрам, связанным с соответствующими вкладами в общую энергию сорбции (15) – ОЗ (Q), дипольным моментам (μ) и вероятностью образования Н-связи (n_H). С учетом факторизации выражений, входящих в энергию ММВ, т.е. разделения параметров, относящихся к молекулам сорбата и к жидкой фазе, искоемые характеристики неподвижных фаз (Q_{sp} , μ_{sp} , n_{Hsp}) могут быть найдены из структурной формулы. В таком случае

вместо термина «вероятность образования Н-связи», когда требуется указывать оба взаимодействующих объекта, более правильно говорить о параметре Н-связи для НФ (n_{Hsp}). Возможность расчета характеристик НФ по структурной формуле – это предмет, так называемой, *прямой* задачи. Получение характеристик НФ по ее структуре без использования экспериментальных параметров, качественно отличается метод ТПХ от существующих методов описания свойств НФ [24]. В случае, когда состав НФ неизвестен, для получения ее характеристик в рамках метода ТПХ решается *обратная* задача моделирования, которая позволяет использовать эмпирические характеристики, полученные известными методами Роршайндера, Мак-Рейнольдса и др., либо непосредственно по данным хроматографического эксперимента [22, 27, 30].

Согласно ТПХ, характеристика гидрофильности вещества w – это отношение параметра Н-связи к обобщенному заряду:

$$w = \frac{n_H}{Q}. \quad (16)$$

Определение по молекулярной структуре параметров Н-связи и гидрофильности для ряда веществ, применяющихся в газовой хроматографии в качестве НФ, дано ниже.

Методика расчета. Общая схема. В первой статье настоящей серии было показано, что участок поверхности жидкой фазы, эффективно взаимодействующий с молекулой адсорбата, ограничен полусферой экранирования. При учете не только дисперсионных, но и других межмолекулярных связей, этот участок должен содержать соответствующие им атомы и функциональные группы. Назовем такой объект характерным молекулярным фрагментом (ХМФ) жидкой фазы. Расчет свойств жидкой фазы, взятой в качестве газохроматографической неподвижной фазы, производится по структурной формуле ее ХМФ.

1) Определение характерного молекулярного фрагмента. Проще всего определяется ХМФ для низкомолекулярных жидкостей (молекулы которых содержат не более 6-8 атомов С): берется отдельная молекула в случайном расположении у поверхности фазы. Для более крупных молекул, берется участок молекулярной цепи, помещающийся в полусферу экранирования и включающий в себя максимальное число функциональных групп. Часто в случае, когда молекулы неподвижных фаз представляют собой длинные полимерные цепочки, в качестве ХМФ выбирают одно или несколько мономерных звеньев полимера, соответствующих куновскому сегменту [25, 32].

2) Определение доноров и акцепторов Н-связи для органических веществ. Донорными являются гидроксидные или амидные группы, а акцепторными являются атомы азота и кислорода в группах, как содержащих, так и не содержащих водород. Такие электроотрицательные атомы часто находятся в центре ХМФ, занимая наиболее выгодную позицию внутри потенциального колодца. Следует, однако, учитывать, что в отличие от молекул сорбатов, свободно вращающихся в газовой фазе и подходящих к поверхности НФ в наиболее выгодной позиции, положение молекул жидкой фазы имеет пространственные ограничения. Например, в полиэтиленгликоле (ПЭГ) вероятность нахождения акцепторного атома О на поверхности фазы $1/6$, из-за чего величина n_H , полученная для обособленного ХМФ при усреднении по положению на поверхности НФ атомов кислорода делится на 6 [25].

В случае силоксановых фаз большой размер атомов кремния сильно ограничивает для атома кислорода в мостике $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ возможность участия в водородном связывании. Эта способность сильно зависит от природы заместителей: алкильные заместители полностью исключают образование Н-связей поверхностью силоксановой фазы,

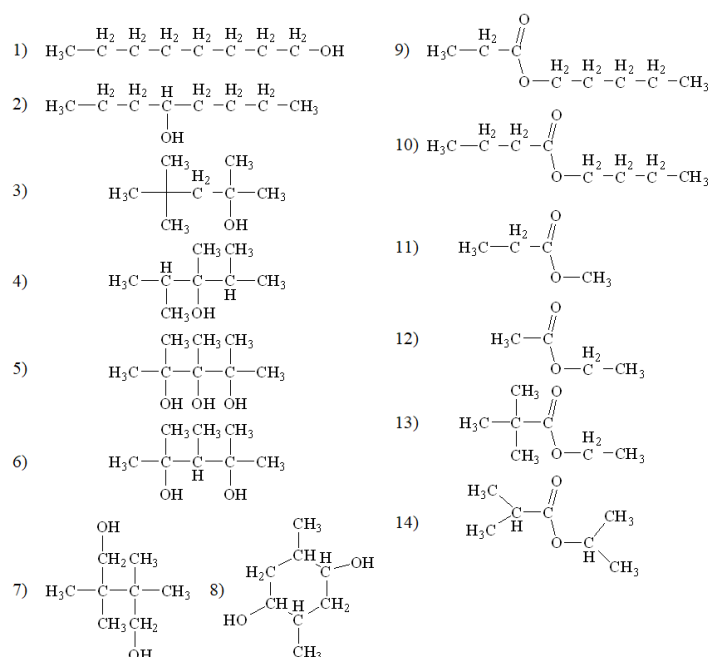


Рис. 2. Структурные формулы спиртов и сложных эфиров с характеристиками, представленными в таблице 1

Fig. 2. Structural formulas of alcohols and esters with the characteristics presented in Table 1

напротив, более компактные, планарные фенильные группы обеспечивают частичное участие силоксанового кислорода в Н-связях, в случае цианопропилсилоксановой фазы образование Н-связей идет только за счет акцепторных цианопропильных групп.

3) Расчет ОЗ по методу статьи [33] для параметров ХМФ: $Q_{(d)sp}$, $Q_{(a)sp}$, $Q_{(mol)sp}$. Обобщенный заряд рассчитывается через электронный объем: $Q = V^{3/4}$. Для небольших молекул и фрагментов внутри полусферы экранирования электронный объем равен сумме по σ -электронам связей с коэффициентом 1 и π -электронам с коэффициентом 1.41: $V = N_{\sigma} + N_{\pi}\sqrt{2}$. Молекулы с третичными и четвертичными атомами углерода, как было показано в работах [33, 34], не помещаются в соответствующую полусферу экранирования. Имеет место приближенное правило: величину N_{σ} следует уменьшить на $m_3 + 3m_4$, где m_3, m_4 – число третичных и четвертичных атомов углерода, соответственно.

4) Расчет параметра Н-связи НФ по формуле (10).

Обсуждение результатов

Расчет параметра Н-связи простых молекул спиртов и сложных эфиров. На рисунке 2 показан ряд молекул, на примере которых удобно объяснить алгоритм расчета.

1) Характерный молекулярный фрагмент. Все молекулы, представленные на рисунке 2, в силу своей компактности, выбираются в качестве ХМФ.

2) Доноры и акцепторы Н-связи. У спиртов один тип функциональных групп, отвечающий за образование Н-связи, группа –ОН, являющаяся донором, как уже говорилось.

3) Обобщенный заряд гидроксильной донорной группы (–ОН) равен: $Q_d = 3^{3/4} = 2.28$. ОЗ молекулы *n*-октанола (№1 на рис.2) равен $Q_{mol} = 52^{3/4} = 19.36$.

4) Расчет n_H по формуле (10) для *n*-октанола: $n_H = \frac{\sqrt{Q_d + \sqrt{Q_d}}}{2\sqrt{Q_{mol}}} = \frac{2\sqrt{2.28}}{2\sqrt{19.36}} = 0.343$.

Таблица 1. Обобщенные заряды молекул, параметры Н-связи и характеристики гидрофильности спиртов и сложных эфиров

Table 1. Generalised charges of molecules, H-bond parameters, and hydrophilicity characteristics of alcohols and esters

№	Q_{mol}	n_H	w
1	19.36	0.343	0.018
2	19.08	0.346	0.018
3	17.66	0.359	0.020
4	17.95	0.356	0.020
5	17.95	1.069	0.060
6	18.24	0.707	0.039
7	18.24	0.707	0.039
8	18.24	0.707	0.039
9	19.59	0.215	0.011
10	19.59	0.215	0.011
11	12.43	0.269	0.022
12	12.43	0.269	0.022
13	17.89	0.225	0.013
14	17.89	0.225	0.013

Параметр гидрофильности (16) $w = \frac{0.343}{19.36} = 0.018$.

Аналогично рассчитываются сложные эфиры, у которых присутствуют 2 акцепторных атома кислорода: $-O-$ и $=O$. Для эфирной акцепторной группы $-O-$ значение ОЗ: $Q_a = 2^{3/4} = 1.68$, а для кислорода карбонильной группы $=O$ $Q_a = 2.41^{3/4} = 1.93$. Обобщенный заряд линейной молекулы пентилпропионата (№9 на рис.2) $Q_{mol} = 52.82^{3/4} = 19.59$. Параметр n_H для жидкого пентилпропионата вычисляется как $n_H = \frac{\sqrt{Q_d} + \sqrt{Q_a}}{2\sqrt{Q_{mol}}} = \frac{\sqrt{0} + \sqrt{1.68 + 1.93}}{2\sqrt{19.59}} = 0.215$. Гидрофильность пентилпропионата, вычисленная по (16), равна $w = \frac{0.215}{19.59} = 0.011$.

В таблице 1 приведены результаты расчета характеристик для жидких спиртов и сложных эфиров с углеродным числом 8, представленных на рисунке 2.

Расчет параметра Н-связи длинноцепочечных молекул и неподвижных фаз.

1) Характерный молекулярный фрагмент. В случае «простых» неподвижных фаз, таких как, например, ПЭГ, ХМФ является мономерное звено $-[CH_2CH_2O]_n-$, подробный теоретический расчет характе-

ристик селективности, в том числе и параметра n_H , дан в работе [25]; в работе [29] представлен аналогичный расчет для фаз на основе ионных жидкостей, где в качестве ХМФ выступают катионы и анионы ионной жидкости целиком. Подобные фазы не вызывают трудностей на этом этапе.

Интересен и сложен случай, например, фазы №23 в таблице 3 (рисунок 3а). Одна часть фазы – циклодекстрин – представляет собой крупную молекулу с повторяющимися звеньями, вторая – полимер. Очевидно, что циклодекстрин будет вносить основной вклад в величину параметра n_H . Согласно [35-36] структура НФ № 23 представлена на рисунке 3а.

Для оценки точечного взаимодействия между фазой и молекулой сорбата надо выделить часть циклодекстрина, ограниченную полусферой экранирования [33]. Радиус экранирования $r_s = 0.346$ нм, соответственно, выделяется повторяющийся фрагмент, размером ≈ 0.7 нм. ХМФ является участок циклодекстрина, представленный на рисунке 3б; всего таких участков в данном циклодекстрине $n=7$.

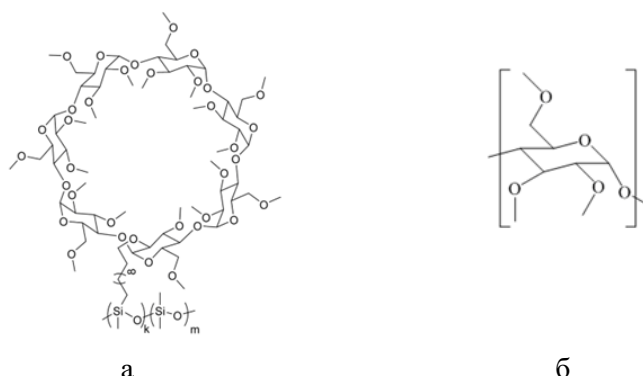


Рис. 3. Структура неподвижной β -DEX 120 [35] (а) и ее характерный молекулярный фрагмент (б)

Fig. 3. The structure of the stationary β -DEX 120 [35] (a) and its characteristic molecular fragment (b)

2) Доноры и акцепторы Н-связи. У представленного фрагмента имеются 5 акцепторных атомов $-O-$ и отсутствуют донорные группы.

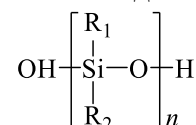
3) Обобщенный заряд одной акцепторной группы $Q_a = 1.68$, соответственно, суммарный ОЗ всех акцепторов в ХФМ будет равен $\sum Q_a = 5 \cdot 1.68$, ОЗ ХМФ $Q_{mol(sp)} = 20.745$ [33].

4) Расчет n_H по формуле (10) $n_H = \frac{\sqrt{Q_{(d)sp} + \sqrt{Q_{(a)sp}}}}{2\sqrt{Q_{(mol)sp}}} = \frac{\sqrt{5 \cdot 1.68}}{2\sqrt{20.75}} = 0.318$. Такая величина n_H гарантирует, что Н-связь с данным фрагментом будет образовываться. Однако, учтем содержание циклодекстрина и полимера (poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane, $n_H = 0.181$) в НФ – 20 и 80%, соответственно. Таким образом, можно скорректировать величину $n_H = 0.208$. Проверить корректировку можно, решив обратную задачу и рассчитав параметр гидрофильности из экспериментальных данных в виде констант МакРейнольдса [22], взятых из [37]. Согласно обратной задаче, величина гидрофильности $w_{sp} = 0.029$, с учетом $Q_{mol(sp)} = 7.530$ взятым из [33], экспериментальная величина $n_H = 0.218$, что достаточно близко к полученному теоретическому значению.

Вторым примером можно выбрать полисилоксановые (ПСО) фазы (№№ 2-6, 14-16, 21-25), у которых оценку n_H можно сделать подобно ПЭГ-фазам [25].

Т.к. молекулярная масса (M) ПСО-НФ может варьироваться от 10000 до 60000 [38] мы не будем останавливаться на конкретной НФ, а рассчитаем n_H для предельного случая $M \rightarrow \infty$ [25].

Общую формулу фаз, на основе ПСО, можно представить в виде:



где R_1 и R_2 – группы-заместители, например, $-\text{CH}_3$ или $-\text{C}_6\text{H}_5$.

Общее число связей зависит от конкретных заместителей, у полидиметилсилоксана (фаза №18) число связей $N_b = 10n + 2$, из них число Si-C связей $2n$, Si-O $2n-1$, О-Н 2, С-Н $6n$.

Обобщенный заряд мономера равен $20^{3/4}$,

ОЗ акцепторной части $(2(n-1) + 2 \cdot 3)^{3/4}$,

ОЗ донорной части полимера $(2 \cdot 3)^{3/4}$, ОЗ

молекулы полимера равен $(20n + 4)^{3/4}$.

Подстановка величин ОЗ в формулу (11)

даст зависимость вероятности участия ПСО

в Н-связи с сорбатом – донором Н-связи от

массы полимера $n_H = \frac{3^{3/8} + (n+2)^{3/8}}{2(10n+2)^{3/8}}$. В пре-

деле $M \rightarrow \infty$ получим величину: $n_H = 0.5 \cdot$

$10^{-3/8} = 0.211$. Величина гидрофильно-

сти будет равна $w = \frac{0.211}{8.080} = 0.026$

Таблица 2. Обобщенные заряды, параметры Н-связи и гидрофильности веществ
Table 2. Generalised charges, H-bond and hydrophilicity parameters

№	Название фазы	Q	n_H	w
1	2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosan	14.01	0	0.000
2	100% Cyanopropyl Polysiloxane	7.51	0.102	0.014
3	bis(cyanopropylsiloxane)-co-methyl-silarylene	7.59	0.113	0.015
4	poly(80% biscyanopropyl/ 20% cyanopropylphenyl siloxane	7.58	0.119	0.016
5	stabilized poly(90% biscyanopropyl/ 10% cyanopropylphenyl siloxane)	7.57	0.121	0.016
6	poly(biscyanopropyl siloxane)	7.64	0.123	0.016
7	Cholesterol	6.70	0.119	0.018
8	Brassicasterol	6.79	0.124	0.018
9	Campesterol	6.62	0.124	0.019
10	Molinate	7.04	0.141	0.020
11	Vernam	6.63	0.134	0.020
12	Propyl(propoxy)silane	7.56	0.158	0.021
13	S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat	6.59	0.139	0.021
14	(50% cyanopropylphenyl)methylpolysiloxane	7.27	0.169	0.023
15	poly(50% diphenyl/ 50% dimethylsiloxane)	7.13	0.168	0.024
16	poly(50% n-octyl/50% methylsiloxane)	7.37	0.177	0.024
17	poly(3,3,3-Trifluoropropylmethylsiloxane)	7.04	0.177	0.025
18	poly(dimethylsiloxane)	8.08	0.211	0.026
19	poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	7.09	0.181	0.026
20	β -DEX 110 (10% permethylated β -cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/ 65% dimethylsiloxane)	7.59	0.195	0.026
21	terpinen-4-ol	6.46	0.168	0.026
22	poly(50% phenyl/50% methylsiloxane)	7.29	0.194	0.027
23	poly(20% diphenyl/80% dimethylsiloxane)	7.05	0.194	0.028
24	β -DEX 120 (20% permethylated β -cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/ 65% dimethylsiloxane)	7.53	0.208	0.028
25	poly(5% diphenyl/95% dimethylsiloxane)	7.01	0.207	0.030
26	20% permethylated gamma-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	7.56	0.229	0.030
27	Phenmedipham	7.44	0.235	0.032
28	tert-Butyl 3-(((tert-butyl dimethylsilyl)oxy)methyl)-4- oxopiperidine-1-carboxylate	7.41	0.259	0.035
29	3-Glycidoxypolytrimethoxysilane	7.58	0.268	0.035
30	Artemisinin	6.79	0.284	0.042
31	Hexazinone	6.70	0.303	0.045
32	4,4'-Dichloroazoxybenzene	8.91	0.406	0.046
33	(2,3,7,8 / 1,4,7,8 / 1,2,3,4 / 1,2,3,7 / 1,2,3,8) Tetrachlorodibenzo-P-dioxin	8.49	0.387	0.046
34	poly(14% cyanopropylphenyl/86% dimethylsiloxane)	7.07	0.324	0.046
35	(2R,3R)-3-((R)-1-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-4-oxoazetidin-2-yl acetate	7.30	0.359	0.049
36	trifluralin	7.21	0.361	0.050
37	Triethoxy(p-tolyl)silane	7.43	0.373	0.050

Продолжение табл. 2				
38	Heptachlor epoxide	7.41	0.383	0.052
39	Triethoxy(perfluorophenyl)silane	7.42	0.388	0.052
40	Atrazin	6.53	0.347	0.053
41	Propazin	6.33	0.337	0.053
42	Dieldrin	7.37	0.402	0.055
43	Oxadiazon	6.81	0.372	0.055
44	Triethoxy(propyl)silane	7.10	0.406	0.057
45	Endrin aldehyde	7.18	0.426	0.059
46	Endosulfan sulfate	7.56	0.467	0.062
47	Endosulfan	7.47	0.471	0.063
48	Silyl[(6-O-tert-butyl dimethyl)-2,3,-di-O-acetyl)- β -cyclodextrin	7.67	0.492	0.064
49	Simazin	6.73	0.437	0.065
50	trimethoxy(propyl)silane	7.09	0.474	0.067
51	Dodecafluoroheptylpropyltrimethoxysilane	6.95	0.508	0.073

(при значении $Q_{sp} = 8.080$ в пределе $M \rightarrow \infty$).

Аналогичным образом рассчитаны все фазы на основе полисилоксана. Результаты расчета для некоторых НФ и молекул, взятых из предыдущей статьи этого цикла [33], представлены в таблице 2 в порядке увеличения значения гидрофильности w (16).

Для большей части молекул, представленных в таблице 2, параметры n_n и w являются прогнозом, для ПСО-фаз №№ 2, 6, 14, 18, 21-23 и др. рассчитанные величины согласуются с результатами экспериментального расчета параметра гидрофильности по обратной задаче со средней точностью 13% [21-22, 27-28, 30, 38].

Заключение

Межмолекулярное взаимодействие, возникающее в процессе газожидкостной хроматографии между сорбатом и неподвижной фазой, включает в себя помимо широкоугольных дисперсионных и электростатических взаимодействий узконаправленные водородные связи. Вклад водородной связи в энергию ММВ определяется произведением энергии Н-связи на вероятность ее образования. Энергия Н-связи по модулю ограничена снизу величиной, определяемой квантовомеханиче-

ским поведением электрона связи. Вероятность образования Н-связи между электроотрицательными атомами донорной и акцепторной групп взаимодействующих молекул связана с отношениями площадей этих групп и молекул, что в свою очередь зависит от отношения их обобщенных зарядов. Метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз, развиваемый авторами, использует приведенную энергию ММВ, полученную путем деления равновесной величины энергии на вклад в нее дисперсионных сил. В этом методе водородная связь отвечает за так называемую характеристику гидрофильности фазы, равную отношению ее параметра Н-связи (описанному в настоящей статье) к обобщенному заряду (описанному в первой статье цикла). Приведены результаты расчета параметров Н-связи и гидрофильности для некоторых веществ, в том числе применяемых в качестве хроматографических неподвижных фаз. Характеристики, полученные путем теоретического расчета по структурной формуле, позволили построить ряд гидрофильности неподвижных фаз.

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. Sokolov N.D. Vodorodnaya svyaz', Uspekhi Fizicheskikh Nauk (Soviet Physics-Uspekhi), 1955; 57: 205. (In Russ.)
2. Pauling L. Nature of forces between large molecules of biological interest, *Nature*, 1948; 161: 707-709. <https://doi.org/10.1038/161707a0>
3. Hobza P. Theoretical studies of hydrogen bonding, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 2004; 100: 3-27. <https://doi.org/10.1039/B313660B>
4. Hobza P., Havlas Z. Blue-shifting hydrogen bonds. *Chemical Reviews*, 2000; 100(11): 4253-4264. <https://doi.org/10.1021/cr990050q>
5. Chopra P., Chakraborty Sh. Computational study of red- and blue-shifted C-H...Se hydrogen bond in Q₃C-H...SeH₂ (Q = Cl, F, H) complexes. *Chemical Physics*, 2018; 500: 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.11.010>
6. Qingzhong Li, Haiping Liu, Xiulin An, Baoan Gong, Jianbo Cheng. Effect of methyl group on the cooperativity of CH...O blue-shifted hydrogen bond in HCHO-HCHO-HCHO cyclic complex. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2008; 861(1-3): 14-17. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.04.002>
7. Guoqun Liu, Lin Ping, Hui Li. C-H...O hydrogen bond in chloroform-tri-formylmethane complex: Blue-shifted or red-shifted? *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007; 66(3): 643-645. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.004>
8. San-Chi Wang, Prabhat K. Sahu, Shyi-Long Lee. Intermolecular orbital repulsion effect on the blue-shifted hydrogen bond. *Chemical Physics Letters*, 2005; 406(1-3): 143-147. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.02.070>
9. Bushuev Yu.G. Strukturnye svoystva zhidkosti s razlichnymi tipami mezhmolekulyarnykh vzaimodeystvii po dannym komp'yuternogo modelirovaniya /Diss... dokt.khim.nauk, Ivanovo, 2001. 345 p. (In Russ.)
10. Dolgonosov A.M. Model' statsionarnogo neodnorodnogo elektronnoy gaza, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2000; 45: 897-903.
11. Dolgonosov A.M. Determination of the size and energy of atoms within the framework of a multicomponent electron gas model, *Rus. J. Phys. Chem.*, 2000; 74: 324-334.
12. Dolgonosov A.M. Teoriya obobshchennykh zaryadov dlya mezhatomnykh vzaimodeystvii, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2001; 75: 1659-1666. (In Russ.)
13. Dolgonosov A.M. Obobshchennyi zaryad v opisani adsorbtsii v oblasti Genri, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2002; 76: 993-998. (In Russ.)
14. Dolgonosov A.M. Effekt ekranirovaniya v mezhatomnykh vzaimodeystviyakh, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2002; 76: 2015-2019. (In Russ.)
15. Dolgonosov A.M. O razlichii vesovykh mnozhitel' dlya σ -elektrona i dlya π -elektrona v raschetakh mezhatomnykh vzaimodeystvii, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2003; 77: 764-767.
16. Dolgonosov A.M. Zavisimost' atomnogo radiusa i potentsiala ionizatsii ot atomnogo nomera soglasno teorii mnogokomponentnogo elektronnoy gaza, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008; 82: 2079-2084. (In Russ.)
17. Dolgonosov A.M. Model Elektronnoy Gaza i Teoriya Obobshchennykh Zaryadov Dlya Opisaniya Mezhatomnykh Vzaimodeystviy i Adsorbtsii (Electron Gas Model and Theory of Generalized Charges for Description of Interatomic Interactions). M., LIBROKOM, 2009. (In Russ.)
18. Dolgonosov A.M. Understanding hydrogen bonding in terms of the theory of generalized charges, *Journal of Structural Chemistry*. 2019; 60(11): 1693-1702.
19. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoy fazy v gazovoy khromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy. I. Sluchaj otsutstviya vodorodnykh svyazej.

Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy, 2014; 14(4), 578-590. (In Russ.)

20. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoj fazy v gazovoy khromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodejstvij. II. Sluchaj vodorodnykh svyazej. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2015; 15(3): 321-332. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/280> (In russ.)

21. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Teoreticheskaya ocenka kharakteristik selektivnosti gazochromatograficheskikh nepodvizhnykh faz. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2018, 18(5), 676-689. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/594>

22. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Trekhpametricheskaya model' mezhmolekulyarnykh vzaimodejstvij kak osnova dlya klassifikatsii i vybora nepodvizhnykh faz dlya gazovoy khromatografii. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2019; 19(5): 525-541. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1167> (In Russ.)

23. Dolgonosov A.M. Polyarnost' i gidrofil'nost' — fundamental'nye nezavisimyye kharakteristiki khromatograficheskikh nepodvizhnykh faz. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2015; 15(3): 312-320. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/279> (In Russ.)

24. Zaitceva E.A. Obzor metodov klassifikatsii nepodvizhnykh faz v gazovoy hromatografii. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2020; 20(2): 175-196. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2772> (In Russ.)

25. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. A model of intermolecular interaction associated with hydrogen bond formation and its application to the characterization of the selectivity of chromatographic phases on the example of polyethylene glycols. *Journal of Structural Chemistry*, 2020; 61: 1233.

26. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Factors determining the selectivity of stationary phases for geometric isomers of fatty

acids in gas-liquid chromatographic analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020; 75; 1599.

27. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Selectivity map of stationary phases: a graphical method for systematizing and searching for conditions for the gas chromatographic separation of polar substances. *Journal of Analytical Chemistry*, 2021; 76: 898.

28. Zaitceva E.A. Metod opisaniya selektivnosti zhidkikh nepodvizhnykh faz v analiticheskoy khromatografii polyarnykh organicheskikh soyedineniy i ikh izomerov. Dis. ... kand. khim. nauk. Moskva: Institut geokhimii i analiticheskoy khimii im. V.I. Vernadskogo RAN. 2021. P. 123 http://www.geokhi.ru/The-sis/2021/Kandidatskie/Zaitceva/Dissertatsiya_Zaitceva_EA.pdf (last accessed 29.06.2022)

29. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A. Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2022; 22(5): 598-611. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10681>

30. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Method for the Selection of Polar Stationary Phases for Gas-Liquid Chromatography based on the Theory of Intermolecular Interaction, In: V.P. Kolotov, N.S. Bezaeva (eds) *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Sciences*. Springer, Cham. 2023, 495. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_29.

31. Dolgonosov A.M. A model of hydrogen bond formation between the molecules in vapor and liquid, *Journal of Structural Chemistry*. 2020; 61(7): 1045-1058. <https://doi.org/10.1134/S0022476620070069>

32. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. *Statisticheskaya fizika makromolekul*. M., Nauka. 1989. 344 p. (In Russ.)

33. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Theoretical calculation of the parameters of the three-parameter chromatographic phase characterization method I. Dispersion forces

parameter – generalized charge.
Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy. 2024; 24(2): 209-226. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12126> (In Russ.)

34. Dolgonosov A.M. The surface tension coefficients and critical temperatures of uniform nonpolar liquids from a priori calculations within the framework of the theory of generalized charges. *Russian Chemical Bulletin*, 2016; 65(4); 952-963.

35. Rahul Patil, Choyce A Weatherly, Daniel W. Armstrong. Chiral Gas Chromatography In book: Chiral Analysis. May 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64027-7.00012-4>

36. Daniel W. Armstrong, Yubing Tang,

Timothy Ward, and Molly Nichols. Derivatized Cyclodextrins Immobilized on Fused-Silica Capillaries for Enantiomeric Separations via Capillary Electrophoresis, Gas Chromatography, or Supercritical Fluid Chromatography. *Anal. Chem.* 1993; 65; 1114-1117.

37. Eve Yiwen Zhou, Kang Le, and Daniel W. Armstrong. Determination and Use of Rohrschneider-McReynolds Constants for Chiral Stationary Phases Used in Capillary Gas Chromatography. *Anal. Chem.* 1995; 67: 849-857.

38. Suresh Seethapathy, Tadeusz Górecki. Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 2012; 750: 48-62.

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

E.A. Zaitceva – Ph.D., Senior scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, email: zaitceva@geokhi.ru, ORCID: 0000-0002-3257-5656],

A.M. Dolgonosov – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, ORCID: 0000-0002-9102-8046, email: amdolgo@mail.ru

Статья поступила в редакцию 23.07.2024; одобрена после рецензирования 18.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 23.07.2024; approved after reviewing 18.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12568

Сравнительная оценка методов определения эмиссии CO₂ из почвы

Алина Ринатовна Камалова^{1✉}, Полина Александровна Курынцева¹,
Александр Сергеевич Гордеев¹, Наталья Викторовна Данилова¹,
Владимир Игоревич Платонов², Светлана Юрьевна Селивановская¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, akhtjamovaalina07@gmail.com[✉]

²Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

Аннотация. Точная количественная оценка выбросов углекислого газа из почвы имеет решающее значение для понимания глобального углеродного цикла и прогнозирования последствий изменения климата. Целью настоящей работы является сравнение трех методов оценки эмиссии CO₂ из почвы (методом закрытой камеры с использованием ИК-анализатора, с помощью мобильного газового хроматографа «ПИА», а также стационарным газовым хроматографом, предполагающим отбор проб почвы и их инкубирование в лабораторных условиях), позволяющие оценивать нетто-выбросы в различных экосистемах. В работе анализируются сходимость и воспроизводимость результатов измерений, а также обсуждаются особенности применения приборов. Сличительные испытания проводились методом стандарта, при использовании в качестве стандарта почвы, экспонированной в оранжерейных условиях при постоянных температуре, влажности и освещении. При измерении газоанализатором Wohler CDL 210 использовалась заводская калибровка. Описаны процессы подготовки к проведению анализа, время измерений, необходимое дополнительное оборудование, определены такие статистические показатели как дисперсия (σ^2), среднее квадратическое отклонение (σ) и коэффициент вариации (CV). На основе полученных данных установлено, что наибольшие средние значения респираторной активности почвы (0.1653 г C/м²·ч) были зафиксированы для лабораторного газового хроматографа (ГХ), что может быть связано с дополнительной аэрацией и нарушением почвенной структуры при отборе проб. В случае с портативным ГХ, полученные средние значения были минимальными (0.0077 г C/м²·ч) с более высокой точностью, но меньшей воспроизводимостью в отдельных точках измерения. ИК-анализатор продемонстрировал средние значения, сопоставимые с лабораторным ГХ (0.0224 г C/м²·ч), но показал меньшую точность и более высокие значения CV, что указывает на меньшую сходимость результатов. Наибольшие статистически значимые различия были выявлены между лабораторным и портативным ГХ, тогда как различия между портативным ГХ и ИК-анализатором не были статистически значимы ($p > 0.05$). Этот факт подтверждает, что методы с использованием закрытых камер дают сопоставимые результаты и позволяют получить более предметную фактическую информацию.

Ключевые слова: парниковые газы, эмиссия CO₂, углерод, камера, газовая хроматография, инфракрасный газоанализатор, портативный газовый хроматограф.

Благодарности: исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 23-26-00275.

Для цитирования: Камалова А.Р., Курынцева П.А., Гордеев А.С., Данилова Н.В., Платонов В.И., Селивановская С.Ю. Сравнительная оценка методов определения эмиссии CO₂ из почвы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 911-923. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12568>

Original article

Comparative assessment of methods for determining CO₂ emissions from soil

Alina R. Kamalova^{1✉}, Polina A. Kuryntseva¹, Alexandr S. Gordeev¹,
Natalya V. Danilova¹, Vladimir I. Platonov², Svetlana Yu. Selivanovskaya¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation, akhtjamovaalina07@gmail.com[✉]

²Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation

Abstract. Accurate quantification of carbon dioxide emissions from the soil is crucial for understanding the global carbon cycle and predicting the effects of climate change. The purpose of this work is to compare three methods for estimating CO₂ emissions from the soil (using an indoor camera method using an IR analyzer, using a mobile gas chromatograph "PIA", as well as a stationary gas chromatograph, involving soil sampling and incubation in laboratory conditions), which make it possible to estimate net emissions in various ecosystems. The paper analyzes the convergence and reproducibility of measurement results, as well as discusses the application features of the devices. Comparative tests were carried out using the standard method, using soil exposed in greenhouse conditions at constant temperature, humidity and lighting as a standard. When measuring with the Wohler CDL 210 gas analyzer, the factory calibration was used. The processes of preparation for the analysis, the measurement time, the necessary additional equipment are described, such statistical indicators as variance (σ^2), mean square deviation (σ) and coefficient of variation (CV) are determined. Based on the data obtained, it was found that the highest average values of soil respiratory activity (0.1653 g/m²·h) were recorded for the laboratory gas chromatograph (GC), which may be due to additional aeration and disruption of the soil structure during sampling. In the case of portable GC, the average values obtained were minimal (0.0077 g/m²·h) with higher accuracy, but less reproducibility at individual measurement points. The IR analyzer demonstrated average values comparable to laboratory GC (0.0224 g/m²·h), but showed lower accuracy and higher CV values, indicating less convergence of the results. The greatest statistically significant differences were found between laboratory and portable GC, while the differences between portable GC and IR analyzer were not statistically significant ($p > 0.05$). This fact confirms that methods using closed chambers provide comparable results and allow for more substantive factual information

Keywords: greenhouse gases, CO₂ emissions, carbon, chamber, gas chromatography, infrared gas analyzer, portable gas chromatograph.

Acknowledgments: the study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 23-26-00275.

For citation: Kamalova A.R., Kuryntseva P.A., Gordeev A.S., Danilova N.V., Platonov V.I., Selivanovskaya S.Yu. Comparative assessment of methods for determining CO₂ emissions from soil. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 911-923. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12568>

Введение

Изменения запасов углерода в почве, вызванные такими факторами, как изменение землепользования и глобальное потепление, могут существенно повлиять на концентрацию CO₂ в атмосфере и баланс парниковых газов [1,2]. В связи с этим, актуальной задачей является верификация углеродных единиц, накопленных компонентами агроэкосистем, путем применения надежных методов расчета углекислого газа [3,4]. Кроме того, увеличиваются и требования к большей стабильности и точности измерений с помощью аналитического оборудования и вспомогательных устройств [5].

Исследования показывают, что выбросы CO₂ зависят от множества факторов, влияющих на точность измерений [4,6]. На данный момент не существует обширной классификации методов анализа газового состава почв, все они основаны на разных физических принципах [7]. Однако имеется несколько основных подходов к измерению эмиссии CO₂ из почвы, которые можно разделить на полевые [8-11] и лаборатор-

ные методы [12,13]. Исследователи выделяют оптические методы, такие как Рамановская спектроскопия [14], инфракрасная спектроскопия [15], масс-спектрометрия [16], газовая хроматография [17] и др. для измерения потоков газа. При этом данных о полевом применении портативных ГХ-устройств для анализа почвенного дыхания практически отсутствуют.

Для количественной оценки CO₂, используется традиционный метод, такой как титрование с NaOH [18,19]. Однако этот метод не подходит для долгосрочных измерений (месяцы, недели) и требует много времени. Поэтому инструментальные методы являются наиболее эффективными.

Одним из широко используемых полевых методов является метод закрытой камеры, при котором камера размещается на поверхности почвы и скорость накопления CO₂ внутри камеры измеряется с течением времени с помощью инфракрасных газоанализаторов [10,20-24] или на газовом хроматографе [25]. Однако многочисленные исследования показывают, что биологический фактор оказывает существенное влияние на качество формируемого потока

в камере, его концентрацию и динамику изменения во времени. Причем эти изменения могут быть обусловлены не только фактором наличия биологического компонента в исследуемой зоне, но и конструктивными особенностями самой проточной камеры [26]. В частности, чистота измерений выбросов CO_2 зависит от глубины установки трубы, как указано в Bekin и др. [27]. В работе Görges и др. [26] отмечается, что активность корневой системы растений в месте примыкания камер разных производителей может отличаться, что неизбежно приводит к искажениям измерений эмиссии.

Еще одним важным аспектом анализа CO_2 из почвы являются методы пробоподготовки [21]. Существующие подходы могут не полностью отражать всю сложность динамики CO_2 в почве, что приводит к потенциальным погрешностям и неточностям в результатах [6]. Кроме того, проблемой является и неоднородность свойств почвы, которые могут значительно различаться даже в пределах небольшой площади [28]. Для ее решения исследователями была подчеркнута необходимость более комплексных методов отбора проб, которые могут учитывать вертикальное распределение органического углерода в почве и его стабильность в различных типах почв и экосистемах [29].

Измерение респираторной активности (РА) почвы на газовом хроматографе осуществляется по стандартизированной методике (ISO 16072:2002), что позволяет обеспечить определенный уровень надежности и сопоставимости данных. Пробоподготовка может дополняться в лаборатории с дальнейшей валидацией. В случае измерения эмиссии CO_2 методом закрытых камер (с помощью портативного газового хроматографа или инфракрасного газоанализатора) отсутствуют единообразные метрологические характеристики и нормативные документы – только научные публикации [8,30]. Порядок измерения и воспроизводимость результатов анализа здесь зависит от специфики задач эксперимента, дизайна камер, используемых для анализа, а также от других факторов, таких как температура и влажность почвы.

Таким образом, рассмотренные методы имеют свои ограничения в применении, и понимание их специфики, а также учет точности и сходимости результатов важны для выбора подходящего подхода в каждом конкретном исследовании или для организации системы мониторинга [10, 11].

Целью данной работы являлось сравнение трех методов измерений дыхательной активности почвы, включая анализ сходимости и воспроизводимости результатов, а также особенности использования приборной базы.

Экспериментальная часть

Так как эмиссия CO_2 из почвы имеет высокую пространственную неоднородность, для эксперимента в теплице были подготовлены контейнеры 30x40x20 см с почвой массой 40 кг, которая была предварительно гомогенизирована, освобождена от корней и других крупных включений. В исследовании использовали черноземную почву (пылеватоглинистый суглинок по классификации Ферре) (таблица 1). До начала измерений почва была предварительно увлажнена и проинкубирована при 20°C в течение 7 суток. Содержание CO_2 в атмосфере составляло 420 ppm, относительная влажность воздуха 55%, влажность почвы 60% (от полной влагоемкости) поддерживались на одном уровне, чтобы избежать влияния климатических факторов на измерения. Отбор почвенных образцов осуществляли единоразово в день проведения измерений в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 [33].

Для сравнительной оценки методов измерения эмиссии CO_2 из почвы использовали параллельно три измерительных прибора: инфракрасный CO_2 газоанализатор Wohler CDL 210 (Wöhler, Германия), газовый хроматограф Nexis GC-2030 (Shimadzu, Япония) и мобильный газовый микрохроматограф для замеров парниковых газов «ПИА» (ООО «НПФ МЭМС», Россия).

Газоанализатор и портативный хроматограф могут быть использованы для определения РА почвы в стационарных условиях, так и в составе передвижных лабораторий (полевые исследования), при котором ис

пользуется метод закрытой камеры. Стационарный газовый хроматограф используется в лабораторном определении РА, в этом случае образцы отбираются с полевых участков и доставляются в лабораторию (рис. 1 а, б, в).

Первый метод измерения почвенного дыхания с помощью газоанализатора Wohler CDL 210 представлял собой метод закрытой камеры, оценивающий потоки диоксида углерода по изменению концентрации CO_2 в непрозрачных цилиндрических ПВХ-камерах объемом 1.2-1.5 дм³ и диаметром 110 мм, вкопанных в почву на глубину 3-4 см [34]. Во время проведения измерений камеры герметично накрывали крышкой, объединенной с газоанализатором Wohler CDL 210 с разрешением 1 ppm и

встроенным вентилятором для перемешивания воздуха в камере. Общее время экспозиции для каждой камеры составляло 4 мин., первая из которых требовалась для обеспечения равномерности изменения концентрации CO_2 , а 3 мин – на регистрацию прироста концентрации. Параллельно измерялась температура приземного слоя воздуха и почвы на глубине 5 и 10 см, с помощью прибора Checktemp-1 (Hanna, Германия) с точностью до 0.1°C.

Следующие методы измерения осуществлялись с помощью газового хроматографа Nexis GC-2030 (далее ГХ) и мобильного газового хроматографа «ПИА» (далее ГХП). Принцип действия приборов основан на разделении компонентов пробы при

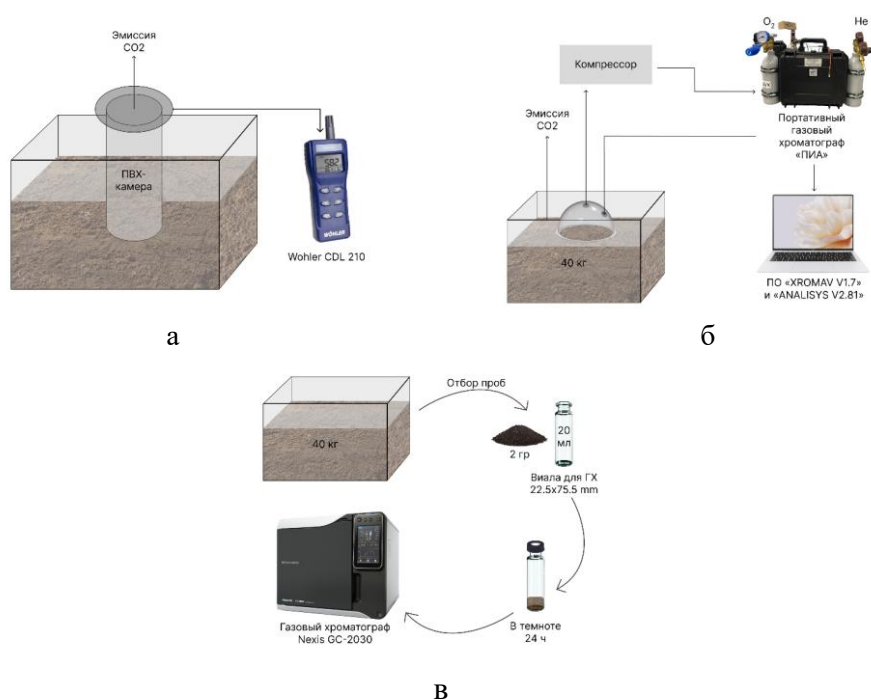


Рис. 1. Схемы отбора проб и методов измерения эмиссии CO_2 из почвы для каждого прибора: а – с использованием газоанализатора Wohler CDL 210; б – с использованием портативного газового хроматографа «ПИА»; в – с использованием газового хроматографа Nexis GC-2030 в лабораторных условиях

Fig. 1. Sampling schemes and methods for measuring CO_2 emissions from the soil for each instrument: а – using a Wohler CDL 210 gas analyzer; б – using a portable PIA gas chromatograph; в – using a Nexis GC-2030 gas chromatograph in laboratory conditions

Таблица 1. Характеристики почвы, использованной в эксперименте
Table 1. Characteristics of the soil used in the experiment

pH	ЕС, мкСм/см	С _{общ} , %	N _{общ} , %	K _{раст} , мг/дм ³	P _{раст} , мг/дм ³	Песок, %	Пыль, %	Глина, %
7.16	49.7±13.9	2.82±0.5	0.23±0.1	16±2.31	6.6±0.16	-	75.43	30.52

ее прохождении в потоке газа-носителя через хроматографическую колонку и регистрации сигнала от компонента с помощью детектора: пламенно-ионизационный (ПИД) в ГХ и термохимический (ДТХ) в ГХП.

Для измерения скорости почвенного CO_2 -газообмена использовали ГХП (240x160x90 мм), планарной хроматографической колонкой, термостатируемой системой пробоотбора и селективного улавливания мешающих компонентов, управляемого электрическими микроклапанами, автоматической системой дозирования с регулируемой продувкой от 0.1 до 5 сек и автономным программным обеспечением XROMAV V1.7 и ANALYSIS V2.81, который управляет работой прибора, определяет хроматографические характеристики газовых смесей, строит калибровочные зависимости, а также обрабатывает и хранит результаты измерений. Экспозиционная камера (пластиковая полусфера объемом 22.3 см³) на время измерения устанавливалась на исследуемый участок открытым нижним основанием. Герметизация системы достигалась за счет закапывания основания камеры, а также закрепления на ней силиконовой трубки длиной до 50 см. Поток CO_2 из почвы определялся по скорости изменения концентрации этого газа внутри камеры после выхода хроматографа на рабочий режим. Ввод газовой пробы осуществлялся через штуцер при помощи автоматического крана дозатора с помощью компрессора через равные промежутки времени. Время экспозиции составляло 10 минут с интервалом 3 сек. Далее с помощью программного обеспечения прибора на дисплее воспроизводилась хроматограмма, где по площади пика контрольного вещества (CO_2), выраженную в соответствующих для ДТХ детектора единицах (мВ·с), рассчитывалась концентрация CO_2 в газовой смеси (ppm). Градуировка CO_2 осуществлялась по поверочной газовой смеси производства ООО «ПГС-Сервис», с содержанием CO_2 0.0519%. Калибровку хроматографов проводили методом абсолютной градуировки с использованием поверочной газовой смеси (ГСО 10605-2015),

содержащей 0.0519% CO_2 и др. газы. Среднеквадратичные отклонения площадей хроматографических пиков (%RSD) при анализе поверочной газовой смеси для серии из пяти анализов, не превышали 0.99% от измеряемой величины для углекислого газа.

Эмиссию CO_2 с использованием ГХ анализировали согласно ISO 16072:2002 и программного обеспечения Lab Solution (Shimadzu, Япония) [30]. Навеску почвы массой 1 г помещали в хроматографическую вialу и инкубировали в течение 24 ч при температуре 20°C. Калибровку хроматографов проводили методом абсолютной градуировки с использованием поверочной газовой смеси (ГСО 10605-2015), среднеквадратичные отклонения площадей (%RSD) хроматографических пиков при анализе поверочной газовой смеси для серии из трех анализов, не превышали 6.98% от измеряемой величины для углекислого газа. Увеличение концентрации CO_2 (ppm) детектировали на капиллярной колонке Rt-Q-BOND (Restek, USA) (30 м с диаметром 0.53 мм и толщиной слоя фазы из 100% дивинилбензола 20 мкм). Скорость потока подвижной фазы (гелий) составляла 10 см³/мин, температура инжектора 25°C, температура колонки 40°C, температура детектора 200°C, Т метанатора 400°C, объем впрыска – 10 мкл, общее время измерения составляло 5 мин на образец.

Для расчета изменения массы углерода в камере за время экспозиции (в вiale в случае ГХ) использовали выражение, основанное на уравнении Менделеева-Клапейрона [34], в котором для каждого устройства учитывались объем камеры, время экспозиции и масса почвы (в случае ГХ).

Статистический анализ. Все измерения проводились не менее чем в трехкратной повторности. Определяли среднее арифметическое (\bar{x}), а также наиболее важные статистические показатели вариабельности признаков – дисперсию (σ^2), среднее квадратическое отклонение (σ), коэффициент вариации (CV). Нормальность распределения экспериментальных данных проверялась по критерию Шапиро-Уилка. Для оценки данных с признаками нормального

Таблица 2. Сравнительные характеристики использованных методов оценки эмиссии CO₂ из почвы

Table 2. Comparative characteristics of the methods used to estimate CO₂ emissions from the soil

Метод	Газовый хроматограф Nexis GC-2030	Мобильный газовый хроматограф «ПИА»	Wohler CDL 210
Частота калибровки	1 раз в квартал проводить по стандартам	1 раз в год	2 раза в год
Время одного цикла анализа, мин	4	2.5	4
Наличие доп. оборудования	Да	Да	Да
Программное обеспечение	Lab Solution (Shimadzu, Япония)	XROMAV V1.7 и ANALISYS V2.81	Нет
Время выхода на режим	~ 1 час 25 мин	Не более 20 мин	30 сек
Возможность работы в полевых условиях	Нет	Да	Да
Метрология	Для ПИД: $1.2 \cdot 10^{-12}$ г(С)/с по гексадекану Для ДТП: $1.9 \cdot 10^{-9}$ г/см ³ по гексадекану Определение CO ₂ : > 50 ppm по метану	за цикл измерений (48 часов) в зависимости от типа детектора (по пропану): 0.00375 ppm \pm 10% для ДТП и 0.0027 ppm \pm 10% для ДТХ	0-5000 ppm, \pm 30 ppm
Масса и габариты	Масса и габаритные размеры в зависимости от комплектации	не более 2 кг (без ПЭМВ и внешнего аккумулятора) 240x160x90 мм (без ПЭМВ). Совокупный вес со всеми дополнительными устройствами составляет около 8 кг	Диаметр 118 мм, глубина 70 мм; 208 г (~500 г с крышкой и элементами питания)

распределения использован однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) с последующим межгрупповым сравнением с использованием апостериорного теста Тьюки [35,36]. Различия были определены при уровне значимости критерия $p < 0.05$. Статистический анализ был проведен с использованием языка R (ver. 4.4.1) [37].

Обсуждение результатов

В данной статье провели сравнительный анализ трех устройств, обычно используемых для измерения дыхательной активности почвы: газового хроматографа Nexis GC-2030, мобильного газового хроматографа «ПИА» и газоанализатора Wohler CDL 210. Ниже рассмотрены эксплуатационные характеристики и практические соображения

каждого метода с целью предоставления исследователям всестороннего понимания сильных сторон и ограничений этих методов (табл.2).

ГХ является широко используемым аналитическим прибором для разделения и количественного определения газообразных соединений, включая диоксид углерода [12,38]. Этот лабораторный метод включает в себя введение анализируемой газовой смеси (из образца почвы) в поток инертного газа-носителя, который затем пропускается через колонку, заполненную неподвижной фазой. Различные компоненты образца разделяются на основе их взаимодействия с неподвижной фазой и их

относительной летучести, а затем обнаруживаются чувствительным датчиком, таким как пламенно-ионизационный детектор.

ГХ часто используется на практике для оценки вертикального распределения парниковых газов (CO_2 , CH_4 , N_2O) [8,39]. Так, в работе Гарькуши и др. [40] для определения содержания метана по почвенному профилю закладываются шурфы, в стенках которых из различных горизонтов почв устройством-мерником отбирают образцы и вносят в стандартный стеклянный флакон, заполненный до риски дистиллированной водой с консервантом (фиксированный воздушный объем 5 см^3). Хранение и транспортировку флаконов с пробами осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 [33], затем выполняют газохроматографическое определение CH_4 или CO_2 . Наличие в комплектации прибора Nexis GC-2030 автоматического парового дозатора HS-20 (Shimadzu, Япония) обеспечивает лучшее извлечение компонентов пробы, что гарантирует чрезвычайно низкий уровень перекрестного загрязнения (0.0001%). Прибор оснащен удобным программным обеспечением, что позволяет автоматизировать процесс съемки и сократить его до 4 минут (одна проба).

Одним из основных недостатков газовой хроматографии в анализе почвенного газа является его сложная конструкция, необходимость частой калибровки и требование поддержания стабильности работы колонки. При сравнении с другими методами требуется предварительный отбор проб (при котором происходит нарушение структуры почвы и дополнительная аэрация при отборе) и дальнейший анализ после 24-часовой инкубации. Кроме того, так как газовый хроматограф представляет собой комплексное аналитическое оборудование, требуется дополнительное приборное оснащение (генератор водорода, метанатор, трансформатор, воздушный компрессор), а также гелий высокой чистоты марки «6.0» 99.9999%). Для работы с образцами необходимо большое количество расходных материалов (хроматографиче-

ские колонки, виа-лы, крышки, септы, кримпер/декримпер для крышек), что значительно удорожает исследование.

Для измерения потоков CO_2 в полевых условиях исследователями широко применяется метод с закрытыми камерами [41,42]. Этот метод является наиболее распространенным методом количественной оценки прямых эмиссий парниковых газов из почв (включая микробное и корневое дыхание) и позволяет исследователям самостоятельно регулировать местоположение камер и время экспозиции. При этом дыхание надземной растительности не учитывается, и в случае с инфракрасным CO_2 газоанализатором Wohler CDL 210 она предварительно удаляется.

Прибор оснащен вспомогательными датчиками для регистрации основных параметров окружающей среды (температуры и относительной влажности), влияющих на эмиссию почвы. Непрозрачный материал камер не защищает от повышения температуры внутри камеры, что может привести к изменениям давления и повлиять на эмиссию из почвы. Для репрезентативного охвата измерений площадок камерные системы возможно легко и быстро перемещать (масса прибора $\sim 500 \text{ г}$ с крышкой и элементами питания). По сравнению с газовым хроматографом, оценивает дыхательную активность ненарушенных почв. Проведение измерений на Wohler CDL 210 не требует специальной подготовки, работает без дополнительного оборудования или расходных материалов. К недостаткам метода можно отнести быстрое перегревание корпуса при условиях повышенных температур воздуха (низкая погодоустойчивость), невозможность оценивать вклад фотосинтеза при оценке суммарной эмиссии CO_2 .

Количественная оценка не только почвенного дыхания, но и надземной растительности может быть зафиксирована с помощью портативной системы ГХП. Основным преимуществом является возможность использования двух видов камер: полусферы объемом 22.3 см^3 и прозрачных кубов объемом 1 м^3 . Камеры-полусферы уста-

навливают на поверхность почвенного покрова, а кубы – на участки с растительностью. Таким образом, по кривой изменения концентрации парниковых газов (CO_2 , CH_4 , N_2O) в камере можно рассчитать величину потока CO_2 и сравнить с интенсивностью фотосинтеза. Аналогично Wohler CDL 210 позволяет оценивать РА ненарушенной почвы, а главное, за короткий промежуток времени (2.5 мин). При этом, для эффективной работы устройства необходимо учиты-

вать следующие условия: наличие внешнего аккумулятора, баллон с гелием 5 дм^3 высокой чистоты марки «5.0» согласно EN ISO 7866-2021, баллон 5 дм^3 со сжатым воздухом согласно ГОСТ 17433-80 класса 0, предварительное прогревание термостатов в течение 20 мин (колонки прибора включаются только при подачи газа-носителя и достижения необходимых температур в термостате), компрессор и силиконовые шланги 0.3 мм.

Таблица 3. Результаты измерений выбросов CO_2 из почвы, измеренные с помощью газового хроматографа Nexis GC-2030, мобильного газового хроматографа «ПИА» и газоанализатора Wohler CDL 210

Table 3. Measurement results of CO_2 emissions from the soil, measured using the Nexis GC-2030 gas chromatograph, the PIA mobile gas chromatograph and the Wohler CDL 210 gas analyzer

Прибор	№	РА, $\text{г С/м}^2 \cdot \text{час}$		Среднее арифметическое (\bar{x})	Дисперсия (σ^2)	СКО (σ)	CV (%)
		мин	макс				
Газовый хроматограф Nexis GC-2030	1	0.1813	0.2210	0.2019	0.0002628	0.0162	8.03
	2	0.1099	0.1430	0.1209	0.0002439	0.0156	12.92
	3	0.0946	0.1791	0.1464	0.0013762	0.0371	25.34
	4	0.1834	0.1981	0.1919	0.0000387	0.0062	3.24
	Итог			0.1653			
ГХ-портативный «ПИА»	1	0.0099	0.0105	0.0103	0.0000001	0.0003	2.44
	2	0.0047	0.0089	0.0062	0.0000037	0.0019	30.91
	3	0.0041	0.0077	0.0057	0.0000023	0.0015	26.35
	4	0.0039	0.0126	0.0086	0.0000129	0.0036	41.77
	Итог			0.0077			
Wohler CDL 210	1	0.0151	0.0503	0.0285	0.0002419	0.0156	54.58
	2	0.0121	0.0209	0.0169	0.0000132	0.0036	21.52
	3	0.0150	0.0230	0.0181	0.0000126	0.0036	19.64
	4	0.0230	0.0307	0.0262	0.0000106	0.0033	12.44
	Итог			0.0224			

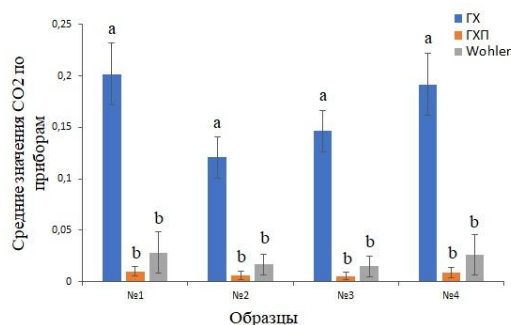


Рис. 2. Средние значения эмиссии CO_2 для 4 точек измерения РА. Анализ значимости различий был проведен с использованием теста Шапиро-Уилка. Различные строчные буквы (a, b) указывают на значимые различия между средними значениями CO_2 ($p < 0.05$)

Fig. 2. Average values of CO_2 emissions for 4 measuring points of RA. The significance of the differences was analyzed using the Shapiro-Wilk test. Different lowercase letters (a, b) indicate significant differences between the average CO_2 values ($p < 0.05$)

Таблица 4. Объем CO₂, выделенного почвой и учтенного разными методами

Table 4. The amount of CO₂ released by the soil and accounted for by various methods

Значение из статьи в ед. измерения	Метод оценки	Показатель после пересчета в г С/м ² ·час	Ссылки
0.02-0.05 г CO ₂ ·м ² /час	Инфракрасный газоанализатор Li-1200 (Li-COR, США)	0.02-0.05	[43-45]
1.82 – 10.01 μmol CO ₂ ·м ² /сек	Инфракрасный газоанализатор LI-COR 8100 (Li-Cor Inc., USA)	0.021 - 0.115	[46]
От 0.11 до 0.18 г С/ м ² ·час	AZ 7752 (Тайвань)	0.11-0.18	[24]
68.35 см ³ CO ₂ ·кг/час	Титрование 0.1 М HCl	0.135	[47]
181±36 мг CO ₂ /м ² ·час	Многофункциональный анализатор Testo-435 (Germany)	0.181 ± 0.036	[48]
3.48 г (CO ₂ –С)/м ² /день	Газовый хроматограф «Хроматек Кристалл 5000.2»	0.145	[49]

Таким образом, ГХ является эффективным методом для анализа газообразных соединений, обеспечивая высокую точность, воспроизводимость и низкий предел обнаружения/детектирования для CO₂. Однако его использование требует предварительного отбора проб, дополнительного оборудования и значительных затрат на расходные материалы, что усложняет исследование. Метод с закрытыми камерами, например с Wohler CDL 210, также эффективен для оценки эмиссии CO₂, но его низкая погодоустойчивость и склонность к перегреванию ограничивает применение. В отличие от Wohler CDL 210, ГХП позволяет оценивать как почвенное дыхание, так и фотосинтетическую активность растительности, используя различные типы камер для измерения концентрации CO₂. Это делает систему перспективным инструментом для экологических исследований, организаций систем мониторинга, но требует внимательного подхода к организации процесса.

Результаты измерений выбросов CO₂ из почвы, полученные тремя различными методами представлены в таблице 3. Данные показывают максимальные и минимальные значения РА почвы (г С/м²·час) для каждого устройства, а также ключевые статистические параметры, такие как среднее арифметическое (\bar{x}), дисперсия (σ^2), стандартное отклонение (σ) и коэффициент вариации

(CV), которые позволяют оценить точность и воспроизводимость результатов.

Средние значения эмиссии CO₂ по итогам 4 точек измерений показали разницу в измерениях (рис. 2). Так для ГХ это значение было 0.1653 г С/м²·час, для ГХП – 0.0077 г С/м²·час, а для Wohler CDL 210 – 0.0224 г С/м²·час. Таким образом, ГХ демонстрирует наивысшие средние значения по всем точкам с меньшей сходимостью. ГХП имеет самые низкие средние значения с минимальной дисперсией, что может свидетельствовать о большей точности, но CV для точек 2 и 3 указывает на низкую сходимость в этих измерениях. Wohler CDL 210 имел более высокие CV по сравнению с ГХ и ГХП, особенно в точке №1, что указывает на меньшую сходимость результатов.

Сходимость результатов между ГХП и Wohler CDL 210 присутствует частично: ГХП показывает наименьшие значения CO₂, тогда как ГХ и Wohler CDL 210 демонстрируют более высокие и сопоставимые значения в некоторых точках. Наибольшую сходимость (по CV) демонстрируют образцы 1 и 3 для всех приборов, что может быть связано с разной чувствительностью этих устройств. Достоверные различия в содержании CO₂ были зафиксированы между результатами хотя бы двух групп приборов (ГХ, ГХП, Wohler CDL 210) ($p < 0.05$).

Было установлено, что нарушение почвенного покрова и дополнительная аэрация

при отборе проб, способствовали увеличению РА в 21.5 раза больше по сравнению с ГХП и в 7.4 раза по сравнению с Wohler CDL 210. Средние значения между группами ГХ и ГХП, а также ГХ и Wohler CDL 210 имеют значимые различия ($p < 0.05$), в то время как различия между ГХП и Wohler CDL 210 не являются статистически значимыми ($p > 0.05$). Таким образом, можно сделать вывод, что измерения методом газовой хроматографии отличаются от значений, полученных методом закрытой камеры, поскольку в отличие от ГХ, позволяют получить более предметную фактическую информацию.

При обсуждении выбросов CO_2 из почв важно учитывать, как различные методы измерения могут давать разные результаты, как это продемонстрировано в нескольких исследованиях (таблица 4). В таблице видно, что данные, полученные методом закрытой камеры (Li-Cor, США), согласуются с нашими результатами, полученными аналогичным способом. Однако в исследовании Карелина и др. [24], эмиссию CO_2 из почвы оценивали с помощью портативного газоанализатора AZ 7752 и были получены значения, в 5 раз превышающие

данные, полученные с помощью Wohler CDL 210. В целом, результаты других авторов по оценке потоков CO_2 из почвы были сопоставимы с данными, полученными с помощью газовой хроматографии в этой статье.

Закключение

Таким образом, при сравнении трех методов количественной оценки эмиссии CO_2 из почвы были выявлены значительные различия в показаниях между ГХ и ГХП «ПИА», а также между ГХ и Wohler CDL 210 ($p < 0.05$), тогда как между ГХП «ПИА» и Wohler CDL 210 они оказались незначительными ($p > 0.05$). Кроме того, оба прибора позволяют получить данные о дыхательной активности почвы в её естественной среде, что делает их наиболее предпочтительными для оценки эмиссии CO_2 из почвы.

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. Bhavna J., Arideep M., Bhanu P., Madhoolika A. Emission of greenhouse gases from soil: an assessment of agricultural management practices. *Plant Resp. to Soil Pollut.*, 2020; 221-248. https://doi.org/10.1007/978-981-15-4964-9_14
2. Camarda M., De Gregorio S., Capasso G., Di Martino R.M.R., Gurrieri S., Prano V. The monitoring of natural soil CO_2 emissions: Issues and perspectives. *Earth-Science Rev.*, 2019; 198: 102928. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102928>
3. Yoshida H., ten Hoeve M., Christensen T.H., Bruun S., Jensen L.S., Scheutz C. Life cycle assessment of sewage sludge management options including long-term impacts after land application // *J. Clean. Prod.*, 2018; 174: 538-547. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.175>
4. Friedlingstein P., Jones Matthew W., O'Sullivan M., Andrew R.M., Hauck J., Peters G.P., Peters W., Pongratz J., Sitch S., Le Quéré C., Bakker, Dorothee C.E., Canadell J.G., Ciais P., Jackson R.S. Research collection: Global carbon

- budget 2019. *Optim. Param. Tuning Feed. Control. with Appl. to Biomol. Antithetic Integr. Control.*, 2019; 10(3): 12-19. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019>
5. MacAgga R., Asante M., Sossa G., Antonijević D., Dubbert M., Hoffmann M. Validation and field application of a low-cost device to measure CO_2 and evapotranspiration (ET) fluxes. *Atmos. Meas. Tech.*, 2024; 17(4): 1317-1332. <https://doi.org/10.5194/amt-17-1317-2024>
6. Trumbore S.E. Potential responses of soil organic carbon to global environmental change. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1997; 94(16): 8284-8291. <https://doi.org/10.1073/pnas.94.16.8284>
7. Merl T., Hu Y., Pedersen J., Zieger S.E., Bornø M.L., Tariq A., Sommer S.G., Koren K. Optical chemical sensors for soil analysis: possibilities and challenges of visualising NH_3 concentrations as well as pH and O_2 microscale heterogeneity. *Environ. Sci. Adv.*, 2023; 2(9): 1210-1219. <https://doi.org/10.1039/d3va00127j>
8. Zaman M., Kleinedam K., Bakken L., Berendt J., Bracken C., Butterbach-Bahl K., Cai Z.,

- Chang S.X., Clough T., Dawar K., Ding W.X., Dörsch P., dos Reis Martins M., Eckhardt C., Fiedler S., Frosch T., Goopy J., Görres C.M., Gupta A., Henjes S., Hofmann M.E.G., Horn M.A., Jahangir M.M.R., Jansen-Willems A., Lenhart K., Heng L., Lewicka-Szczebak D., Lucic G., Merbold L., Mohn J., Molstad L., Moser G., Murphy P., Sanz-Cobena A., Šimek M., Urquiaga S., Well R., Wrage-Mönnig N., Zaman S., Zhang J., Müller C. Measuring Emission of Agricultural Greenhouse Gases and Developing Mitigation Options using Nuclear and Related Techniques. Applications of Nuclear Techniques for GHGs, 2021. 375 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-55396-8_1
9. Bhowmik A., Fortuna A.M., Cihacek L.J., Rahman S., Borhan M.S., Carr P.M. Use of laboratory incubation techniques to estimate greenhouse gas footprints from conventional and no-tillage organic agroecosystems. *Soil Biol. Biochem.*, 2017; 112: 204-215. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.04.015>
10. Kulikova M.A., Soromotin A.V. Otsenka potokov uglekislogo gaza postpirogennykh geosistem na severe Zapadnoi Sibiri. «Arktika: sovremennyye podkhody k proizvodstvennoi i ekologicheskoi bezopasnosti v neftegazovom sektore», Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, 28 Noyabrya 2022 g. Tyumen', 2022: 86-89. (In Russ.)
11. Wang L., Cheng Y., Naidu R., Chadavada S., Bekele D., Gell P., Donaghey M., Bowman M. Application of portable gas chromatography–mass spectrometer for rapid field based determination of TCE in soil vapour and groundwater. *Environ. Technol. Innov.*, 2021; 21: 101274. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101274>
12. McGowen E.B., Sharma S., Deng S., Zhang H., Warren J.G. An Automated Laboratory Method for Measuring CO₂ Emissions from Soils. *Agric. Environ. Lett.*, 2018; 3(1): 1-5. <https://doi.org/10.2134/aer2018.02.0008>
13. Dulov L.E., Udaltsov S.N., Stepanov A.L. Potoki dioksida ugleroda, metana i zakisi azota v pochvakh kateny pravoberezh'ya r. Oka (Moskovskaya Oblast'). *Pochvovedenie*, 2010; 5: 582-590. (In Russ.)
14. Maiwald M., Sowoidnich K., Sumpf B. Portable shifted excitation Raman difference spectroscopy for on-site soil analysis. *J. Raman Spectrosc.*, 2022; 53: 1560-1570. <https://doi.org/10.1002/jrs.6400>
15. Materazzi S., Gentili A., Curini R. Applications of evolved gas analysis: Part 1: EGA by infrared spectroscopy. *Talanta*, 2006; 68(3): 489-496. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.055>
16. Duff D., Lennard C., Li Y., Doyle C., Edge K.J., Holland I., Lothridge K., Johnstone P., Beylerian P., Spikmans V. Portable gas chromatography–mass spectrometry method for the in-field screening of organic pollutants in soil and water at pollution incidents. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2023; 30(40): 93088-93102. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28648-w>
17. Zgonnik V., Beaumont V., Deville E., Larin N., Pillot D., Farrell K.M. Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Prog. Earth Planet. Sci.*, 2015; 2: 31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>
18. Zainitdinova L. Vliyanie izmenenii okruzhayushchei sredy na mikrobnoe raznoobrazie. *Universum khimiya i biologiya*, 2023; 7(109): 18-22. (In Russ.)
19. Leshkenov A.M. Agroecological efficiency of soil bioactivation in the mineral nutrition system of winter wheat against the background of green manure aftereffect. *News Kabard. Sci. Cent. RAS.*, 2023; 2(112): 39-49. <https://doi.org/10.35330/1991-6639-2023-2-112-39-49>
20. O'Riordan R., Davies J., Stevens C., Quinton J.N., Boyko C. The ecosystem services of urban soils: A review. *Geoderma*, 2021; 395: 115076. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115076>
21. Pavelka M., Acosta M., Kiese R., Altimir N., Brümmer C., Crill P., Darenova E., Fuß R., Gielen B., Graf A., Klemetsson L., Lohila A., Longdoz B., Lindroth A., Nilsson M., Jiménez S.M., Merbold L., Montagnani L., Peichl M., Pihlatie M., Pumpanen J., Ortiz P.S., Silvennoinen H., Skiba U., Vestin P., Weslien P., Janous D., Kutsch W. Standardisation of chamber technique for CO₂, N₂O and CH₄ fluxes measurements from terrestrial ecosystems. *Int. Agrophysics*, 2018; 32(4): 569-587. <https://doi.org/10.1515/intag-2017-0045>
22. Kochiieru M., Feiza V., Feizienė D., Volungevičius J., Deveikytė I., Seibutis V., Pranaitienė S. The effect of environmental factors and root system on CO₂ efflux in different types of soil and land uses. *Zemdirbyste*, 2021; 108(10): 3-10. <https://doi.org/10.13080/z-a.2021.108.001>

23. Goncharova O.Yu., Matyshak G.V., Bobrik A.A., Timofeeva M.V., Sefilyan A.R. Otsenka vkladu kornevogo i mikrobnogo dykhaniya v obshchii potok so 2 iz torfyanykh pochv i podzolov severa Zapadnoi Sibiri metodom integratsii komponentov. *Pochvovedenie*, 2019; 2: 234-245. <https://doi.org/10.1134/s0032180x19020059> (In Russ.)
24. Karelin D. V., Lyuri D.I., Goryachkin S. V., Lunin V.N., Kudikov A. V. Changes in the carbon dioxide emission from soils in the course of postagrogenic succession in the Chernozems forest-steppe. *Eurasian Soil Sci.*, 2015; 48(11): 1229-1241. <https://doi.org/10.1134/S1064229315110095>
25. Karelin D.V., Lyuri D.I., Goryachkin S.V., Lunin V.N., Kudikov A.V. Changes in the carbon dioxide emission from soils in the course of postagrogenic succession in the Chernozems forest-steppe. *Eurasian Soil Sci.*, 2015; 48(11): 1229-1241. <https://doi.org/10.1134/S1064229315110095>
26. Görres C.M., Kammann C., Ceulemans R. Automation of soil flux chamber measurements: Potentials and pitfall. *Biogeosciences*, 2016; 13(6): 1949-1966. <https://doi.org/10.5194/bg-13-1949-2016>
27. Bekin N., Agam N. Rethinking the deployment of static chambers for CO₂ flux measurement in dry desert soils. *Biogeosciences*, 2023; 20(18): 3791-3802. <https://doi.org/10.5194/bg-20-3791-2023>
28. Sharma M., Kaushal R., Kaushik P., Ramakrishna S. Carbon farming: Prospects and challenges. *Sustain.*, 2021; 13(19): 1-15. <https://doi.org/10.3390/su13191122>
29. Gross C.D., Harrison R.B. The case for digging deeper: Soil organic carbon storage, dynamics, and controls in our changing world. *Soil Syst.*, 2019; 3(2): 1-24. <https://doi.org/10.3390/soilsystems3020028>
30. ISO 16072:2002 Soil quality — Laboratory methods for determination of microbial soil respiration. USA, American National Standards Institute (ANSI), 2002, 26 p.
31. Mayer A., Hausfather Z., Jones A.D., Silver W.L. The potential of agricultural land management to contribute to lower global surface temperatures. *Sci. Adv.*, 2018; 4(8). <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/sciadv.aag0932>
32. Berger B.W., Davis K.J., Yi C., Bakwin P.S., Zhao C.L. Long-term carbon dioxide fluxes from a very tall tower in a northern forest: Flux measurement methodology. *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 2001; 18(4): 529-542. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(2001\)018<0529:LTCDFD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(2001)018<0529:LTCDFD>2.0.CO;2)
33. GOST R 58595-2019. Pochvy. Otbor prob. M., Standartinform, 2019, 9 p. (In Russ.)
34. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Kraev G.N. Metodicheskoe rukovodstvo po analizu emissii ugleroda iz pochv poselenii v tundra. Moskva: TsEPL RAN, 2015. 64 p. (In Russ.)
35. Bure V.M. Metodologiya statisticheskogo analiza opytnykh dannykh, 2007. 138 p. (In Russ.)
36. Bure V.M., Parilina E.M. Teoriya veroyatnostei i matematicheskaya statistika, 2022. 416 p. (In Russ.)
37. Zadorozhnyi S.S. Statisticheskaya obrabotka dannykh na yazyke R, 2023. 104 p. (In Russ.)
38. Wielopolski L., Hendrey G., Johnsen K.H., Mitra S., Prior S.A., Rogers H.H., Torbert H.A. Nondestructive System for Analyzing Carbon in the Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2008; 72(5): 1269-1277. <https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0177>
39. Mondini C., Sinicco T., Cayuela M.L., Sanchez-Monedero M.A. A simple automated system for measuring soil respiration by gas chromatography. *Talanta*, 2010; 81(3): 849-855. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.026>
40. Gar'kusha D.N., Fedorov Yu.A. Tambieva N.S., Emissiya metana iz pochv Rostovskoi oblasti. *Arid ecosystems*, 2011; 17.4(49): 44-52. (In Russ.)
41. Zamolodchikov D. G., Grabovskii V. I., Kraev G.N. Dinamika byudzheta ugleroda lesov rossii za dva poslednikh desyatiletiya. *Lesovedenie*, 2011; 6: 16-28 (In Russ.)
42. Karelin D. V., Zolotukhin A. N., Ryzhkov O. V., Lunin V. N. Use of long-term soil respiration measurements for calculating the net carbon balance in ecosystems of the central chernozemic region. *Soil Biol.*, 2024, 57(10): 1638-1649. <https://doi.org/10.1134/S1064229324601318>
43. Sarzhanov D.A., Vasenev V.I., Sotnikova Yu.L., Tembo A., Vasenev I.I., Valentini R. Kratkosrochnaya dinamika i prostranstvennaya neodnorodnost' emissii CO₂ pochvami estestvennykh i gorodskikh ekosistem tsentral'no-chernozemnogo regiona. *Soil Science*, 2015; 4: 469-478. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15040097> (In Russ.)
44. Burba G. Eddy covariance method-for scientific, industrial, agricultural, and regulatory applications. Lincoln, Nebraska, LI-COR. *Biosciences*, 2013, 345 p. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4247.8561>



45. Fedorov Yu.A., Sukhorukov V.V., Trubnik R.G. Analiticheskii obzor: emissiya i pogloshchenie parnikovykh gazov pochvami. Ekologicheskie problemy. *Anthropog. Transform. Of Nat.*, 2021; 7(1): 6-34. <https://doi.org/10.17072/2410-8553-2021-1-6-34>

46. Mühlbachová G., Růžek P., Kusá H., Vavera R. CO₂ emissions from soils under different tillage practices and weather conditions. *Agronomy*, 2023; 13(12):1-18. <https://doi.org/10.3390/agronomy13123084>

47. Matei S., Matei G. M., Dumitru S., Mocanu V. Soil respiration as microbial response to the endogen input of bio-synthesized organic matter

and its implication in carbon sequestration. *Carpathian J. Earth Environ. Sci.*, 2023; 18(1): 51-64. <https://doi.org/10.26471/cjees/2023/018/240>

48. Naumov A.V. Dykhanie i evapotranspiratsiya ekosistem stepnoi kateny (Zapadnaya Sibir'). *Zhivye i biokosnye sistemy*, 2014; 7. <https://doi.org/10.18522/2308-9709-2014-7-1> (In Russ.)

49. Kon'kova V.M., Burlo A.V. Narkevich I.P. Emissiya parnikovykh gazov s torfyanykh pochv v usloviyakh brestskoi i minskoi oblastei. *Ekologicheskii vestnik*, 2016; 4(38): 33-42. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

А.Р. Камалова – младший научный сотрудник учебно-научной лаборатории Центра агро- и экобиотехнологий Института экологии, биотехнологии и природопользования КФУ, Казань, Россия

П.А. Курынцева – к.б.н., старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «GreenAgro» Института экологии, биотехнологии и природопользования КФУ, Казань, Россия

А.С. Гордеев – младший научный сотрудник учебно-научной лаборатории Центра агро- и экобиотехнологий Института экологии, биотехнологии и природопользования КФУ, Казань, Россия

Н.В. Данилова – к.б.н., старший научный сотрудник учебно-научной лаборатории Центра агро- и экобиотехнологий Института экологии, биотехнологии и природопользования КФУ, Казань, Россия

В.И. Платонов – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

С.Ю. Селивановская – д.б.н., ведущий научный сотрудник учебно-научной лаборатории Центра агро- и экобиотехнологий Института экологии, биотехнологии и природопользования КФУ, Казань, Россия

A.R. Kamalova – researcher at the educational and scientific laboratory of the Center for Agricultural and Ecobiotechnologies of the Institute of Ecology, biotechnology and Environmental Management KFU, Kazan, Russian Federation, 80000-0002-7857-8756, e-mail: akh-tjamovaalina07@gmail.com

P.A. Kuryntseva – PhD in biology, associate prof., senior researcher at the research laboratory "GreenAgro" of the Institute of Ecology, biotechnology and Environmental Management KFU, Kazan, Russian Federation, [0000-0002-9274-7077](https://doi.org/10.26471/cjees/2023/018/240), e-mail: polinazwerewa@yandex.ru

A.S. Gordeev – researcher at the educational and scientific laboratory of the Center for Agricultural and Ecobiotechnologies of the Institute of Ecology, biotechnology and Environmental Management KFU, Kazan, Russian Federation, 0000-0002-1918-305X, e-mail: drgor@mail.ru

N.V. Danilova – PhD in biology, senior researcher at the educational and scientific laboratory of the Center for Agricultural and Ecobiotechnologies of the Institute of Ecology, biotechnology and Environmental Management KFU, Kazan, Russian Federation, 0000-0001-8750-0929, e-mail: natasha-danilova91@mail.ru

V.I. Platonov – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, 0000-0003-1467-0761, e-mail: rovvv@yandex.ru

S.Yu. Selivanovskaya – doctor of biological sciences, professor, leading researcher of the educational and scientific laboratory of the Center for Agricultural and Ecobiotechnologies of the Institute of Ecology, biotechnology and Environmental Management KFU, Kazan, Russian Federation, 0000-0001-6379-7166, e-mail: svetlana.selivanovskaya@kpfu.ru

Статья поступила в редакцию 05.11.2024; одобрена после рецензирования 26.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 05.11.2024; approved after reviewing 26.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12569

Газохроматографическая оценка профиля серосодержащих соединений в составе ароматических фракций

Анастасия Юрьевна Канатьева[✉], Александр Александрович Курганов,
Александр Александрович Королев, Елена Николаевна Викторова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН),
Москва, Россия, kanatieva@ips.ac.ru[✉]

Аннотация. Для пяти ароматических фракций нефти различного происхождения показана возможность использования метода газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием для оценки профиля серосодержащих соединений. Помимо этого, использование селективного к сере детектора позволяет проводить оценку образцов ароматических фракций нефти по общему содержанию соединений серы с учетом взаимного перекрывания пиков ароматических углеводородов и их серосодержащих аналогов. Для этого необходимо построение калибровочной характеристики по БТ и/или ДБТ, использующегося в работе для построения контрольных карт. Показано, что анализ с использованием ГХ с ПИД не позволял с достаточной уверенностью проводить различие между образцами ароматических фракций. С использованием метода ГХ-МС была уточнена природа некоторых сернистых соединений в составе образца и подтверждено наличие взаимного перекрывания пиков ароматических углеводородов и их серосодержащих аналогов. В связи с этим построение профиля сернистых соединений было выполнено с использованием селективного к сере детектора, в качестве которого был выбран ППФД. Для получения численного описания образцов в качестве характеристической величины предложено использование отношения площадей пиков изомерных метилэтилбенз[б]тиофенов, полученных с контролем процесса с использованием карт Шухарта. На примере годового исследования одного и того же образца показано, что величина отношения остается постоянной в пределах погрешности в течение года, что позволяет использовать эту величину как характеристическую для ароматических фракций.

Ключевые слова: сернистые соединения, нефть, селективное детектирование.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 21-73-20032.

Для цитирования: Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Королев А.А., Викторова Е.Н. Газохроматографическая оценка профиля серосодержащих соединений в составе ароматических фракций // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 924-933. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12569>

Original article

GC evaluation of the sulfur containing compounds profile in the petroleum aromatic fractions

Anastasiia Yu. Kanatieva[✉], Alexander A. Kurganov, Alexander A. Korolev, Elena N. Victorova
A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russian Federation,
kanatieva@ips.ac.ru[✉]

Abstract. The possibility of using gas chromatography with flame photometric detection for estimating of the profile of sulfur-containing compounds was demonstrated for five aromatic fractions of oil of different origin. Utilization of sulfur-selective detector allows one to evaluate samples of aromatic fractions by the total content

of sulfur compounds, considering the mutual overlap of peaks of aromatic hydrocarbons and their sulfur-containing analogs. This fact requires constructing a calibration characteristic for BT and/or DBT. The latter was used in the paper for construction of the Shewhart control charts. It was shown that GC-FID separation did not allow one to distinguish between samples of aromatic fractions with sufficient confidence. Using the GC-MS method, the nature of some sulfur compounds in the sample was clarified and the presence of mutual overlap of peaks of aromatic hydrocarbons and their sulfur-containing analogs was confirmed. In this regard, the construction of the profile of sulfur compounds was performed using a sulfur-selective detector, for which PFPD was chosen. To obtain a numerical description of the samples, it was proposed to use the ratio of the peak areas of isomeric methylethylbenz[b]thiophenes obtained with process control using Shewhart charts as a characteristic value. Using the one-year-long study of the same sample, it was shown that the ratio value remains constant within the error limits during the year, which allows this value to be used as a characteristic value for aromatic fractions.

Keywords: sulfur containing compounds, petroleum, selective detection.

Acknowledgements: the research was supported by the Russian Science Foundation as part of project No. 21-73-20032.

For citation: Kanateva A.Yu., Kurganov A.A., Korolev A.A., Victorova E.N. GC evaluation of the sulfur containing compounds profile in the petroleum aromatic fractions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 924-933. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12569>

Введение

Сернистые соединения различного происхождения, составляют большую группу соединений и включают как легкие газообразные соединения, так и сложные полициклические ароматические компоненты. Эти соединения могут присутствовать в различных, обычно весьма сложных, матрицах таких как воздух, водные системы, нефть и нефтяные фракции [1-3]. При этом общее содержание ССС в образце может изменяться в широком диапазоне, а сложность матрицы может также приводить к взаимному перекрыванию пиков компонентов различной природы. При этом ССС обладают высокой реакционной способностью, что может приводить к необратимой сорбции целевых компонентов в различных частях хроматографической системы [4, 5]. Однако, в случаях, когда содержание серы относительно высоко, а матрица очень сложна, например, сырая нефть или прямогонные нефтяные фракции, где сера является основным гетероатомом, встречающимся в составе смеси, часто можно проводить непосредственный ГХ анализ образца, что сокращает время анализа и исключает возможность потерь аналита. Такие образцы из-за возможных перекрываний пиков целевых соедине-

ний с другими компонентами смеси требуют очень эффективных систем разделения и очень селективных детекторов, при этом выбор детектора с высокой селективностью к сере по сравнению с углеводородами имеет решающее значение. Определение и обнаружение следовых количеств серы в сырой нефти и различных нефтепродуктах традиционно затруднено из-за сложной углеводородной матрицы. Кроме того, тот факт, что соединения серы являются полярными, а углеводородные матрицы неполярными, способствует потере соединений серы на активных участках в аналитических приборах и сосудах для образцов. Разработка детекторов, специфичных к сере, для газовой хроматографии дала дополнительный импульс использованию этого метода для анализа нефтяных фракций [6, 7]. Например, селективность хемилуминесцентного (ХЛД) и пламенно-фотометрического (ПФД и ППФД) детектора позволяет обнаруживать и количественно определять соединения серы в концентрациях ниже единиц ppm в присутствии соэлюирующихся углеводородов в концентрациях единиц процентов [8-10]. Обычный подход к характеристике сложной смеси различных индивидуальных соединений серы в сырой нефти заключается во фракционировании нефти на фракции с узким диапазоном кипения

(предварительное фракционирование) и отдельном анализе каждой фракции, что упрощает разделение и интерпретацию полученных результатов [11].

В настоящей работе оценена возможность использования метода газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием для первичной оценки образцов ароматических фракций нефти с точки зрения содержания соединений серы.

Экспериментальная часть

Содержание ССС в ароматических фракциях определяли методом газовой хроматографии с пульсирующим пламенно-фотометрическим детектором. Измерения проводили с использованием газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 9000 (Россия, ЗАО СКБ «Хроматэк»). Отклик детектора на серу пропорционален квадрату концентрации серы, что обеспечивает его чрезвычайно высокую чувствительность, а также позволяет обнаруживать как идентифицированные, так и неидентифицированные ССС. Общее содержание серы в образце при необходимости может быть рассчитано как сумма концентраций детектируемых индивидуальных компонентов. Сбор данных и их первичную обработку проводили с помощью программы «Хроматэк-Аналитик». Хроматографические измерения с пламенно-ионизационным детектированием выполнены на хроматографе фирмы Shimadzu GC-2010, снабженном ПИД и инжектором с делителем потока. Температура детектора составляла 300°C, расход водорода 40 см³/мин, расход воздуха 300 см³/мин. Максимальное входное давление в системе составляло 400 кПа при выходном давлении равном 100 кПа (атмосферное). Сбор данных и их первичную обработку проводили с помощью программы «GC Solution». Для газохроматографического анализа с масс-спектральным детектированием использовали газовый хроматограф – масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra.

Детектирование веществ осуществляли по полному ионному току. Для поиска масс-спектров использовали базу данных NIST08 и Wiley09. Сбор данных и их первичную обработку проводили с помощью программы «GC-MS Solution». Разделение проводили с использованием капиллярной газовой колонки CP-Sil 5 CB (30м×0.25 мм×0.25 мкм). В качестве газоносителя во всех случаях использовался гелий класса А.

Обсуждение результатов

В работе использованы пять образцов ароматических фракций нефтей различного происхождения. Первичный анализ проводили с использованием ГХ с пламенно-ионизационным детектором, однако полученные результаты не позволяли с достаточной уверенностью проводить различие между образцами. Сера является самым распространенным гетероатомом в составе нефти и нефтяных фракций, что позволяет предположить, что использование профиля ССС, полученного с помощью селективного детектирования в одномерной ГХ системе позволит как применять метод «отпечатков пальцев» для различения образцов, так и проводить первичную оценку содержания серы в образце для решения о направлениях его дальнейшего исследования. Кроме того, разделение ССС в соответствии с температурами кипения позволяет оценить распределение сернистых соединений между собой. На рис. 1 приведены хроматограммы исследованных образцов, полученные с использованием детектора ППФД.

Как видно из приведенного рисунка, хроматограммы имеют сходную форму в области слабоудерживаемых соединений, однако могут быть различены при увеличении фактора удерживания до величин более 1.5. При использовании ППФД для определения соединений серы выходящие из колонки ССС сгорают в относительно холодном пламени, обогащенном водородом. Среди продуктов

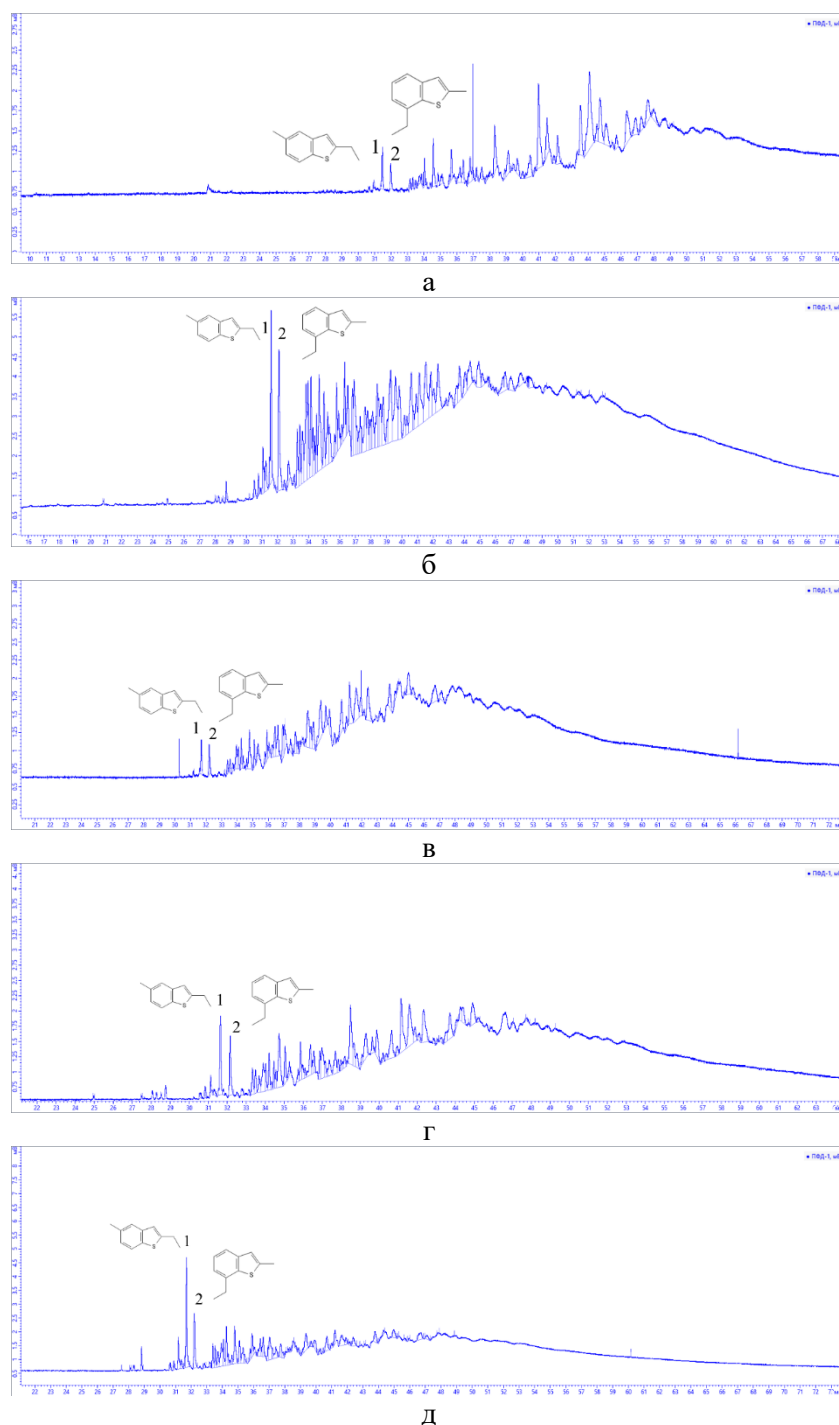


Рис. 1. Хроматограммы исследованных образцов, полученные с использованием детектора ППФД. Кодировка образцов: а – Д026, б – И014, в – Г006, г – И17, д – Г45.

1 – 2-этил-5-метилбенз[б]тиофен; 2 – 2-этил-7-метилбенз[б]тиофен.

Fig. 1. Chromatograms of the studied samples obtained using the PFPD detector. Encoding of samples: а – D026, б – I014, в – G006, г – I17, д – G45.

1 – 2-ethyl-5-methylbenz[b]thiophene; 2 – 2-ethyl-7-methylbenz[b]thiophene.

сгорания серосодержащих соединений присутствуют атомы серы, рекомбинация которых сопровождается хемивозбужде-

нием и испусканием света из возбужденного состояния в области 380-395 нм [12], которую фиксируют при длинах волн 384 или 394 нм (предпочтительно) (рис. 2):

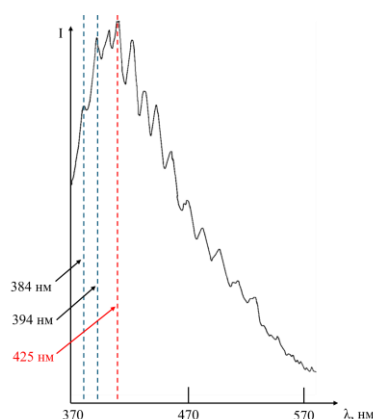
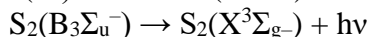
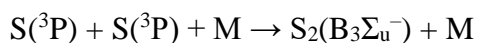


Рис. 2. Эмиссионный спектр CCC, ширина щели 3.3 нм, диапазон 5 нА [13].

Fig. 2. CCC emission spectrum, slit width 3.3 nm, range 5 nA [13].



Эта схема достаточно точно описывает экспериментальную зависимость интенсивности испускаемого света (I) от концентрации аналита (c), которая близка к квадратичной степенной зависимости, как упоминалось выше:

$$I \sim c^\alpha, \text{ где } 1.7 < \alpha < 2$$

Кроме этого, при сгорании CCC могут образовываться частицы CS, хемилюминесценцию которых фиксируют при длине волны 257.6 нм, однако относительная интенсивность люминесценции этих частиц на порядок ниже соответствующей величины для частиц S_2 , что делает эту длину волны неподходящей для селективного определения серы.

Важно отметить, что область длин волн $\lambda=350-450$ нм присутствует также в спектре хемилюминесценции частиц, образующихся из моно-, ди- и триароматических соединений [14, 15], причем количественный анализ возможен уже при длине волны 425 нм [16], а при оптимальных условиях интенсивность хемилюминесценции прямо пропорциональна концентрации паров ароматических соединений (рис. 2). В связи с этим для ароматических фракций особенно актуальным становится вопрос различения сигнала CCC и сигналов ди-, три- и полиароматических соединений даже при использовании селективных к сере детекторов, в связи с чем для уточнения распределения

сернистых соединений образцы были проанализированы с использованием масс-спектрального детектирования. Хроматограммы, полученные по полному ионному току, обрабатывали с использованием программного обеспечения GC-MS Solution (Shimadzu) с использованием следующих параметров: минимальное соотношение сигнал/шум 2, минимальное число сканов на пик – 5, лист целевых аналитов включал производные бензотиофена, дибензотиофена, тиолы с импортом масс-спектров из базы данных NIST (mainlib). Для обнаружения целевых компонентов проводили анализ хроматограмм экспериментального образца, построенных по характеристичным для целевых веществ ионам в области их элюирования. Для подтверждения идентификации проводилось построение хроматограммы по иону подтверждения. На рис. 3 показано сравнение одной и той же области разделения для различных способов детектирования для образца Д026 (хроматограмма ППФД показана на рис. 1а).

В области меньших времен удерживания для всех изученных ароматических фракций с использованием ППФД явно выражены пики двух отдельных компонентов, которые не выделяются столь значимо ни при пламенно-ионизационном, ни при масс-спектральном детектировании. Как видно из рис. 3, эти пики могут быть обнаружены как при построении масс-хроматограмм по ионам $m/z =$

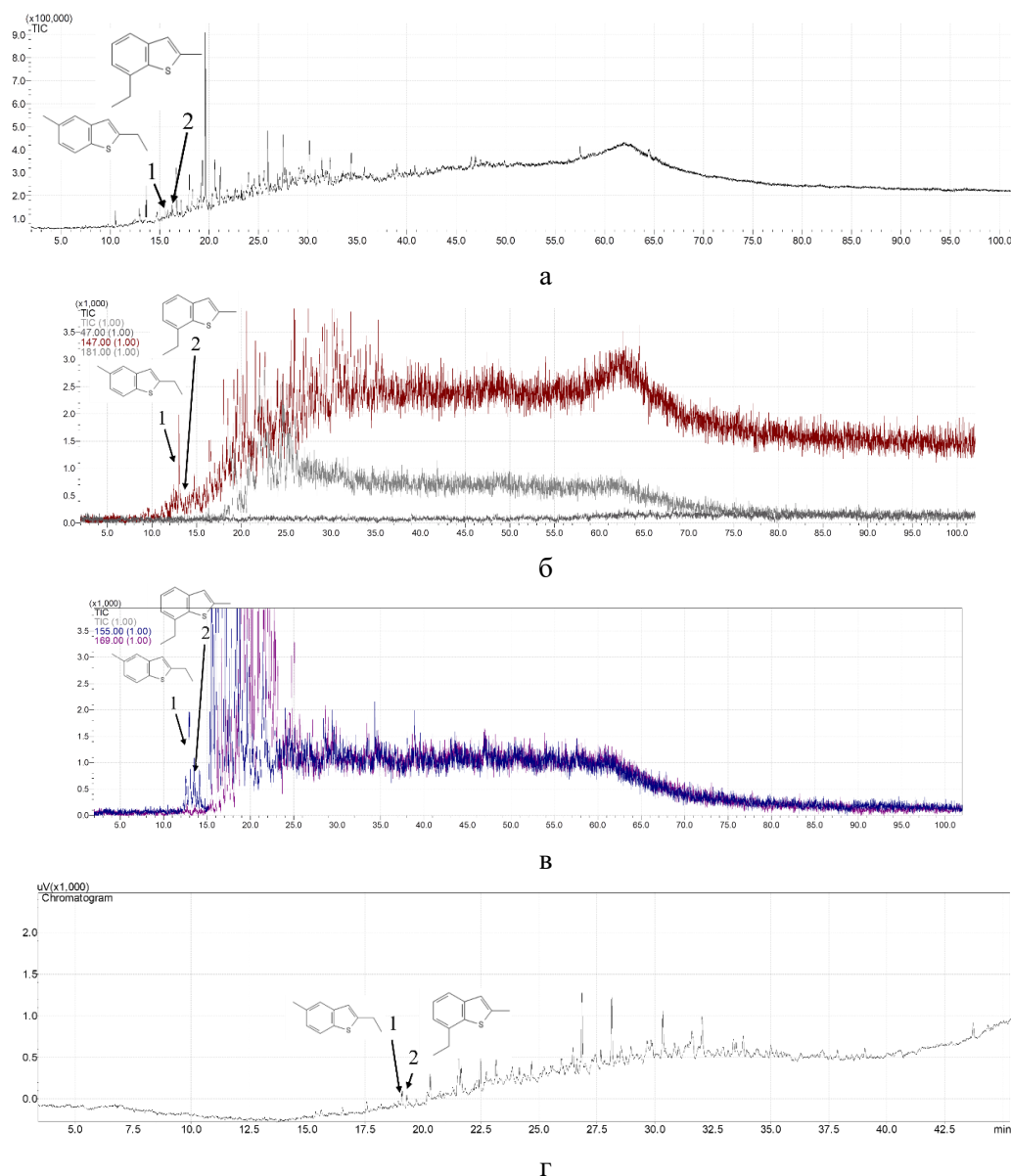


Рис. 3. Хроматограммы образца Д026: а – масс-хроматограмма по полному ионному току; б – масс-хроматограмма по ионам $m/z=47$ (тиолы, тиоэфиры, диолы), 147 (бензтиофены, полиалкилбензолы), 181 (алкиламещенные бифенилы, трициклические тиацикланы); в – масс-хроматограмма по ионам $m/z=155$ (метилалкилнафталины и бициклические тиацикланы), 169 (алкилнафталины и бициклические тиацикланы); г – хроматограмма ПИД.
Fig. 3. Chromatograms of sample D026: a – mass chromatogram for total ion current; б – mass chromatogram for ions $m/z=47$ (thiols, thioesters, diols), 147 (benzothiophenes, polyalkylbenzenes), 181 (alkyl-substituted biphenyls, tricyclic thia cyclanes); в – mass chromatogram $m/z=155$ (methylalkylnaphthalenes and bicyclic thiacyclanes), 169 (alkylnaphthalenes and bicyclic thiacyclanes); г – chromatogram PID.

47, 147, 181, что соответствует и сернистым соединениям, в частности, бензтиофену и его производным, и полиалкилбензолам, так и на масс-хроматограмме, построенной по иону $m/z=155$ (нафталин и его производные) и $m/z=169$

(алкилнафталины и бициклические тиацикланы), поэтому поиск CCC с использованием одномерной хроматографической системы весьма затруднен даже с использованием МС детектирования и

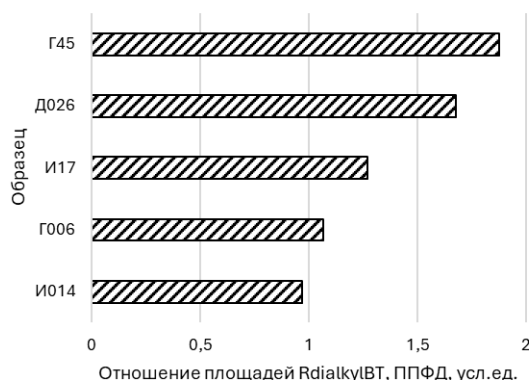


Рис. 4. Отношения $R_{dialkylBT}$ площади пика 2-этил-5-метилбенз[b]тиофена к площади пика 2-этил-7-метилбенз[b]тиофена для каждого из исследованных образцов, детектор ППФД.
 Fig. 4. $R_{dialkylBT}$ ratio of the peak area of 2-ethyl-5-methylbenz[b]thiophene to the peak area of 2-ethyl-7-methylbenz[b]thiophene for each of the studied samples, PPFD detector.

требует существенных временных и ресурсных затрат, поскольку взаимное перекрытие пиков ароматических углеводородов и их серосодержащих аналогов может приводить к занижению определяемых степеней извлечения S-ПАУ. В случае использования ППФД выбор длины волны детектирования хемилюминесценции молекул S_2 позволяет исключить эмиссию компонентов матрицы (394 нм против 425 нм, см. рис. 2). С использованием масс-спектральных данных соединения 1 и 2 были определены как изомерные диалкилтиофены 2-этил-5-метилбенз[b]тиофен и 2-этил-7-метилбенз[b]тиофен, после чего для каждого из исследованных образцов было рассчитано отношение площади пика 2-этил-5-метилбенз[b]тиофена к площади пика 2-этил-7-метилбенз[b]тиофена $R_{dialkylBT} = S_{2-этил-5-метилбенз[b]тиофен} / S_{2-этил-7-метилбенз[b]тиофен}$ (рис. 4). Как видно из рисунка, величина отношений количеств изомеров метилэтилбенз[b]тиофена является индивидуальной характеристикой образца.

Для оценки возможности использования отношения как характеристического, стабильность этой величины была оценена во времени в течение года для открытых образцов для образца Д026. Фракцию хранили в открытой посуде, из которой раз в 2 месяца отбирали пробу,

растворяли ее в гексане и проводили хроматографический анализ с использованием ППФД. Для оценки стабильности работы прибора использовали метод контрольных карт Шухарта, который был предложен Уолтером Шухартом в 1931 г. [17]. Теория контрольных карт выделяет два вида изменчивости. Первый вид – случайная изменчивость, которая обусловлена набором различных факторов, которые на практике зачастую невозможно выявить. Каждая из таких причин формирует очень малую долю общей изменчивости, и ни одна из них не превалирует над другими (по аналогии со случайными погрешностями). Воздействие совокупности всех этих причин измеримо, и предполагается, что оно формирует внутренне присущую процессу изменчивость. Второй вид изменчивости представляет собой реальное изменение в процессе, являющееся следствием изменений, которые могут быть обнаружены и устранены, по крайней мере теоретически – это систематический вклад в общую изменчивость. К таким источникам изменений в процессе могут быть отнесены неоднородность материала, поломка инструмента, неправильная работа измерительного оборудования и др. Процесс находится в статистически управляемом состоянии, если изменчивость вызвана только случайными причинами. Как

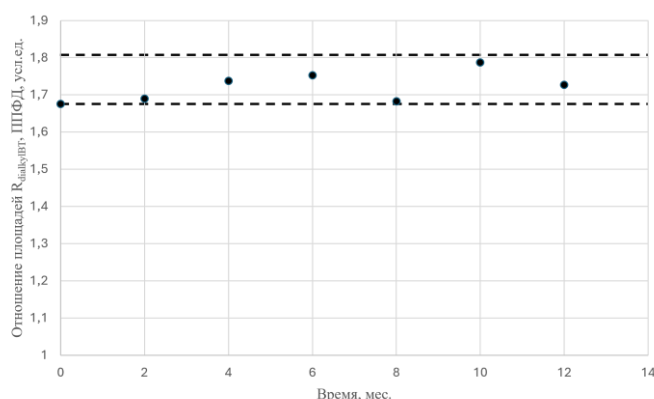


Рис. 5. Стабильность отношения $R_{dialkylBT}$ площади пика 2-этил-5-метилбенз[b]тиофена к площади пика 2-этил-7-метилбенз[b]тиофена для образца Д026 в течение года, детектор ППФД.

Fig. 5. Stability of the ratio of $R_{dialkylBT}$ of the peak area of 2-ethyl-5-methylbenz[b]thiophene to the peak area of 2-ethyl-7-methylbenz[b]thiophene for sample D026 during the year, PPFD detector.

только этот уровень изменчивости определен, любое отклонение от него считают результатом воздействия причин, которые необходимо выявить и исключить. Необходимость такого контроля в случае хроматографического анализа обусловлена длительностью проведения эксперимента и нелинейностью сигнала детектора. В качестве контрольного образца использовали раствор ДБТ в бензоле. Контрольный образец анализировали с каждым исследуемым раствором ароматической фракции образца Д026. Поскольку состав контрольного образца является неизменным, результат его анализа можно использовать в качестве критерия того, что произошел сдвиг калибровки или иные изменения в процедуре проведения анализа. Предполагая, что результаты анализа контрольного образца соответствуют нормальному распределению, считаем, что 68.3% любой совокупности повторных результатов должны попадать в область ± 1 СКО (среднеквадратическое отклонение) от среднего значения, 95.4% должно попадать в область ± 2 СКО и 99.7% должны попадать в область ± 3 СКО, то есть индивидуальный результат измерений по контрольному образцу (ДБТ в бензоле) может выйти за пределы области ± 3 СКО только в трех случаях из 1000. Это достаточно редкий случай, и по-

явление такого результата можно рассматривать как сдвиг калибровки, что особенно актуально при длительных измерениях. На рис. 5 показано изменение отношения площадей пиков изомерных метилэтилбенз[b]тиофенов, полученных с контролем процесса с использованием карт Шухарта по раствору ДБТ в бензоле.

Как видно из рисунка, величина отношения остается постоянной в пределах погрешности даже при общем логичном снижении содержания компонентов в составе образца, что говорит о возможности использования величины $R_{dialkylBT}$ в качестве характеристического отношения. При этом построение калибровочной характеристики по БТ и/или ДБТ, использовавшейся для построения контрольных карт, позволяет также использовать полученные ППФД хроматограммы для оценки общего содержания ССС в составе исследуемых образцов.

Заключение

Для ароматических фракций нефти различного происхождения показана возможность использования метода газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием для первичной оценки образцов ароматических фракций нефти с точки зрения содержания соединений серы с учетом взаимного перекры-

вания пиков ароматических углеводородов и их серосодержащих аналогов. В качестве характеристической величины предложено использование отношения площадей пиков изомерных метилэтилбенз[*b*]тиофенов, полученных с контролем процесса с использованием карт Шухарта и показано, что величина отношения остается постоянной в пределах погрешности.

Список литературы/References

1. Wardencki W. Sulfur compounds: gas chromatography, in: Encyclopedia of Separation Science, Ed. Wilson I. D. Academic Press, 2000: 4285-4301. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/06201-3>
2. Lobachev A.L., Nikitina A.L., Revinskaya E.V., Fomina N.V., Gazovaya chromatografiya v opredelenii serosoderzhashchih soedinenij v nefti i nefteproduktakh, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(4): 523-527. (In Russ.)
3. Shen F., Qu S., Li J., Yang Z., Zhou C., Yang F., He Z., Xiang K., Shi M., Liu H., Development of chemical looping desulfurization method for high sulfur petroleum coke, *Fuel*, 2024; 357(A): 129658. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129658>
4. Yanagida A., Wakiya S., Kigawa R., Sato Y., Shiga S., Koizumi Y., Uchino T., Yasuki Y., Kohdzuma Y., What kind of corrosion products are “black spots”? —Effects of reduced sulfur compounds on corrosion of bronze artefacts, *Journal of Cultural Heritage*, 2024; 68: 307-315. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2024.06.010>
5. Rawat A., Joshi P., Singh R. K., Khatri O. P., Mohanty P., Utilizing polycyclic aromatic sulphur heterocycles to develop hypercrosslinked microporous polymeric adsorbents for deep desulphurization of fuels, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024: 683: 132996. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132996>

Конфликт интересов

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

6. Hua Y., Hawryluk M., Gras R., Shearer R., Luong J., Flow injection gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection for the analysis of total sulfur in complex hydrocarbon matrixes, *J. Sep. Sci.*, 2018; 41(2): 469-474. <https://doi.org/10.1002/jssc.201700897>
7. Prasantongkolmol T., Thongkorn H., Sunipasa A., Do H.A., Saeung C., Jongpatiwut S., Analysis of sulfur compounds for crude oil fingerprinting using gas chromatography with sulfur chemiluminescence detector, *Marine Pollution Bulletin*, 2023; 186: 114344. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114344>
8. Catalan L.J.J., Liang V., Jia C. Q., Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection, *Journal of Chromatography A*, 2006; 1136 (1): 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.056>
9. Torres-Herrera S., González-Cortés J. J., Almenglo F., Ramírez M., Cantero D., Development and validation of a sampling and analysis method to determine biogenic sulfur in a desulfurization bioreactor by gas chromatography coupled with a pulsed flame photometric detector (GC-PFPD), *Journal of Hazardous Materials*, 2022; 424: 127667. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127667>
10. Song X., Zhu L., Wang X., Zheng F., Zhao M., Liu Y., Li H., Zhang F., Zhang Y., Chen F., Characterization of key aroma-active sulfur-containing compounds in Chinese Laobaigan Baijiu by gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled

with sulfur chemiluminescence detection, *Food Chemistry*, 2019; 297: 124959. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.124959>

11. Wu J., Ma C., Zhang W., Chang W., Zhang Y., Shi Q., Molecular characterization of non-polar sulfur compounds in the full boiling range crude oil fractions, *Fuel*, 2023; 338: 127323. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127323>

12. Tsaplev Yu.B., Gl. 7. Hemilyuminescentnye detektory v chromatografii., In: *Lyuminescentnyj analiz*. Ed. Romanovskoj G.I. M., Nauka. 2014: 179-227. (In Russ.)

13. Arora P.K. Chath J.P.S., Chemiluminescence from the reactions of ozone with sulphur compounds, *Can. J. Chem*, 1983; 1: 417-423.

14. Matveeva A.G., Glebov E.M., Korolev V.V., Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Stas D.V., Reznikov V.A., Lyuminescentnye svoystva novykh naftilnitroksilnykh radikalov, *Himiya vysokih energij*, 2011; 45(5): 450-456. (In Russ.)

15. Sibircev V.S., Molekulyarnaya lyuminometriya v biotekhnologicheskikh issledovaniyakh. Uchebnoe posobie. Sankt-Peterburg. Universitet ITMO. 2018. 15 p. (In Russ.)

16. Rao Z., Liu L., Xie J., Zeng Y., Development of a benzene vapour sensor utilizing chemiluminescence on Y_2O_3 , *Luminescence*, 2008; 23(3): 163-168. <https://doi.org/10.1002/bio.1027>

17. Shewhart W.A., Economic Control of Manufactured Product. New York. D. Van Norstrand. 1931. 501 p.

Информация об авторах / Information about the authors

А.Ю. Канатьева – ведущий научный сотрудник лаборатории спектральных и хроматографических исследований, руководитель группы хроматографии, к.х.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия

А.А. Курганов – главный научный сотрудник лаборатории спектральных и хроматографических исследований, д.х.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия

А.А. Королев – старший научный сотрудник лаборатории спектральных и хроматографических исследований, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия

Е.В. Викторова – старший научный сотрудник лаборатории спектральных и хроматографических исследований, к.х.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия

A.Yu. Kanateva – leading researcher, PhD, laboratory of spectral and chromatographic investigations, A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS), ORCID 0000-0003-1633-0197, Moscow, Russian Federation, kanatieva@ips.ac.ru

A.A. Kurganov – head researcher, Dr.Sc., laboratory of spectral and chromatographic investigations, A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS), Moscow, Russian Federation

A.A. Korolev – senior researcher, laboratory of spectral and chromatographic investigations, A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS), Moscow, Russian Federation

E.N. Victorova – senior researcher, PhD, laboratory of spectral and chromatographic investigations, A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS), Moscow, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 19.10.2024; одобрена после рецензирования 03.11.2024; принята к публикации 04.11.2024.

The article was submitted 19.10.2024; approved after reviewing 03.11.2024; accepted for publication 04.11.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12570

Измерение эмиссии метана и оксида азота (I) методом газовой хроматографии с использованием планарных микрофлюидных систем

Владимир Игоревич Платонов[✉], Игорь Артемьевич Платонов,
Людмила Владимировна Орлова, Светлана Александровна Платонова,
Екатерина Анатольевна Новикова, Алексей Николаевич Курепов

Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия,
rovvv@yandex.ru[✉]

Аннотация. Газохроматографическим методом исследована эмиссия CH_4 и N_2O на 3 тестовых сельскохозяйственных полях с использованием планарных микрофлюидных систем. Максимальное увеличение суммарной эмиссии CH_4 за весь исследуемый период наблюдалось на делянке с заделкой удобрения Карбамид Б под дискование ($1.56 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{час}$, на 73.3% выше по сравнению с контрольным полем). Для этого поля наблюдалось также и максимальное значение суммарной эмиссии закиси азота по сравнению с контрольным полем. При этом суммарная эмиссия ПГ в пересчете на CO_2 для поля №1 (Карбамид Б, под дискование) составило $61.28 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{час}$ (на 48.5% выше по сравнению с контрольным полем). На делянке, где внесли удобрения с посевом, суммарная эмиссия ПГ в пересчете на CO_2 увеличилась на 17.2% по сравнению с контролем. Это свидетельствует о пролонгированном эффекте азотного питания от внесения удобрения при его заделке в почву. Минимальное значение суммарной эмиссии метана и закиси азота в пересчете на CO_2 было получено на контрольном поле ($41.27 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{час}$). Показано, что разработанные аналитические системы на основе планарной микрофлюидной газовой хроматографии могут успешно применяться для прямого газохроматографического измерения эмиссии CH_4 и N_2O без использования дополнительных узлов хроматографической системы, что способствует упрощению аналитического комплекса и сокращению времени анализа

Ключевые слова: микрофлюидные системы, газовая хроматография, парниковые газы, эмиссия, метан, оксид азота (I).

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FSSS-2024-0022 (регистрационный номер: 1023112900147-4 от 31.01.24).

Для цитирования: Платонов В.И., Платонов И.А., Орлова Л.В., Платонова С.А., Новикова Е.А., Курепов А.Н. Измерение эмиссии метана и оксида азота (I) методом газовой хроматографии с использованием планарных микрофлюидных систем // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 934-943. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12570>

Original article

Measurement of methane and nitric oxide (I) emissions by gas chromatography using planar microfluidic systems

Vladimir I. Platonov[✉], Igor A. Platonov, Lyudmila V. Orlova, Svetlana A. Platonova,
Ekaterina A. Novikova, Aleksey N. Kurepov

Samara National Research University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru[✉]

Abstract. The work proposes the use of microfluidic chromatographic systems to assess greenhouse gas emissions (methane CH_4 and nitrogen oxide (I) N_2O). The testing of the proposed gas chromatograph solution was carried out on agricultural fields when applying mineral fertilizers. The gas chromatographic method was used

to study the emission of CH_4 and N_2O in 3 test agricultural plots using planar microfluidic systems. The maximum increase in the total CH_4 emission over the entire study period was observed in plot with fertilizer application (Carbamide B after disking) and amounted to $1.56 \text{ mg/m}^2\cdot\text{hour}$, 73.3% higher compared to the control field). For this field, the maximum value of the total nitrogen oxide (I) N_2O emission was also observed compared to the control field. At the same time, the total GHG emission in terms of CO_2 for field fertilized with Carbamide B after disking was $61.28 \text{ mg/m}^2\cdot\text{hour}$ (48.5% higher compared to the control field). In the plot where fertilizers were applied with sowing, the total GHG emission in terms of CO_2 increased by 17.2% compared to the control. This indicates a prolonged effect of nitrogen nutrition from the application of fertilizer when it is incorporated into the soil. The minimum value of total CH_4 and N_2O emissions in terms of CO_2 was obtained in the control field ($41.27 \text{ mg/m}^2\cdot\text{hour}$). It has been shown that the developed analytical systems based on planar microfluidic gas chromatography can be successfully used for direct gas chromatographic measurement of CH_4 and N_2O emissions without the use of additional components of the chromatographic system, which helps to simplify the analytical complex and reduce analysis time.

Keywords: microfluidic systems, gas chromatography, greenhouse gases, emissions, methane, nitric oxide (I).

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project FSSS-2024-0022 (registration number: 1023112900147-4 dated 31.01.24).

For citation: Platonov V.I., Platonov I.A., Orlova L.V., Platonova S.A., Novikova E.A., Kurepov A.N. Measurement of methane and nitric oxide (I) emissions by gas chromatography using planar microfluidic systems. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 934-943. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12570>

Введение

В последнее время большое внимание вызывает проблема изучения способов измерения и управления накоплением парниковых газов (ПГ), в том числе метана CH_4 и оксида азота (I) N_2O , вследствие изменения температуры земной поверхности [1]. Решение данной задачи может способствовать стабилизации климата [2].

Атмосферный оксид азот (I) (N_2O) как парниковый газ вносит значительный вклад в эффект глобального потепления и его время жизни в атмосфере составляет около 150 лет [3, 4]. N_2O характеризуется высоким потенциалом глобального потепления (ПГП) и примерно в 298 раз превышает ПГП CO_2 [5, 6]. Поэтому точный и достоверный метод измерения для мониторинга выбросов оксида азота (I) в атмосферу Земли имеет большое значение [7].

Для анализа эмиссии N_2O одним из используемых достоверных методов является метод газовой хроматографии с детектором электронного захвата (GC-ECD) [7-10]. Однако, в большинстве случаев измерение эмиссии N_2O проводят с помощью сложных газовых хроматографических систем с использованием нескольких детекторов с переключением

потока [11,12]. Поэтому упрощение анализа климатических газов в воздухе и почвенной атмосфере с помощью газовой хроматографии с разделением компонентов на одной колонке является актуальной задачей [12].

Тип почвы и растительности, а также направление и интенсивность антропогенного воздействия являются одними из основных факторов, определяющих пространственную изменчивость потоков газов из почв [13-15]. Большой вклад в антропогенное воздействие вносит сельскохозяйственная деятельность, связанная с посевом и соответствующей обработкой почвы.

Целью данной работы являлось измерение эмиссии парниковых газов методом газовой хроматографии с использованием микрофлюидных систем: разработанного аналитического комплекса на базе портативного двухмодульного газового хроматографа «ПИА» (ООО «НПФ МЭМС», г. Самара) для анализа выбросов метана и оксида азота (I) с использованием планарной микрофлюидной колонки, заполненной Carboxen (ООО «НПФ МЭМС», г. Самара) на сельскохозяйственных полях при внесении минеральных удобрений карбамида марки Б на фоне NPKS 8:20:30:3 (АО «ОХК



Рис 1. Мобильный аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА»

Fig 1. Mobile analytical complex based on the portable chromatograph "PIA"

«Уралхим») под дискование и после посева, а также оценка агрономической эффективности удобрений.

Экспериментальная часть

Измерение эмиссии метана для выявления агроэкологической эффективности применения удобрений на посевах яровой пшеницы осуществляли с помощью разработанного аналитического комплекса на базе портативного двухмодульного газового хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара (рис. 1) на площадке тестового полигона ФГБОУ ВО «Самарский аграрный университет» Кинельского района Самарской области.

Конфигурация газового хроматографа ПИА:

первый модуль: 1) газ-носитель – гелий; 2) планарная микрофлюидная хроматографическая колонка длиной канала 2 м и сечением 1×1 мм; 3) сорбент – Porapak N; 4) детектор по теплопроводности (ДТП).

второй модуль: 1) газ-носитель – воздух; 2) планарная микрофлюидная хроматографическая колонка длиной канала 2 метра и сечением 1×1 мм; 3) сорбент –



Рис. 2. Планарная микрофлюидная хроматографическая колонка, длина канала – 1 метр, сечение канала – 1×1 мм. Производство ООО «НПФ МЭМС», г. Самара.

Fig. 2. Planar microfluidic chromatographic column, channel length – 1 meter, channel cross-section 1x1 mm. Manufactured by NPF MEMS LLC, Samara.

Porapak N; 4) термохимический детектор (ТХД).

Анализ оксида азота (I) проводился на стационарном газовом хроматографе «ГАЛС» в следующей конфигурации: 1) газ-носитель – азот ОСЧ; 2) планарная микрофлюидная хроматографическая колонка длиной канала 1 метр сечением 1×1 мм (рис. 2); 3) сорбент – Carboxen; 4) детектор электронного захвата (ДЭЗ).

Для проведения калибровок средств измерений, а также контроля метрологических характеристик был использован ГСО 10606-2015. Для проведения эксперимента на газохроматографическом оборудовании были построены градуировочные зависимости с использованием поверочных газовых смесей (ПГС) CH₄ в гелии с концентрацией 5 ppm и N₂O в азоте с концентрацией 0.9 ppm.

На рис. 3 представлена типовая хроматограмма ПГС оксида азота (I), полученная на планарной микрофлюидной колонке, заполненной сорбентом Carboxen 60-80 МЭШ.

Порядок полевых анализов парниковых газов мобильным аналитическим комплексом на базе портативного хроматографа «ПИА» и анализа пробы воздуха на содержание оксида азота (I):

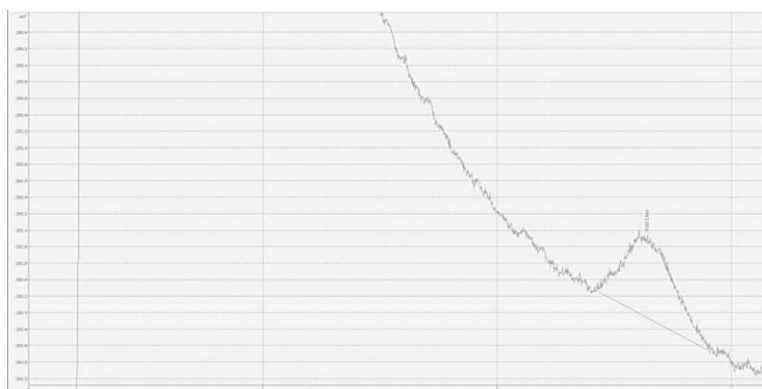


Рис. 3. Хроматограмма, полученная при анализе ПГС оксида азота (I) (концентрация 2 ppm). Микрофлюидная хроматографическая колонка сечением 1×1 мм, длиной 2 м, заполненная Carboxen; температурный режим термостата колонок - изотермический; рабочая температура термостата колонок 70-90°C; тип газа-носителя – азот ОСЧ; расход газа-носителя 10-12 см³/мин; тип детектора – ДЭЗ; объем вводимой пробы 300 мкл; время анализа – 3 мин.

Fig. 3. Chromatogram obtained during the analysis of GHS of nitric oxide (I) (concentration 2 ppm). Microfluidic chromatographic column with a cross section of 1x1 mm, 2 m long, filled with Carboxen; the temperature regime of the column thermostat is isothermal; the operating temperature of the column thermostat is 70-90°C; the type of carrier gas is nitrogen; the flow rate of the carrier gas is 10-12 cm³/min; the detector type is DEZ; the volume of the injected sample is 300 µl; the analysis time is 3 minutes.

1. Включение мобильного аналитического комплекса на базе портативного хроматографа «ПИА».

2. Вывод на рабочий режим хроматографических систем мобильного комплекса в течение 30-40 минут.

3. По достижению рабочего режим мобильного комплекса производится установка комплекса на поверхности земли в горизонтальном положении в точке измерения

4. Установка закрытой динамической камеры измерения на почве в точке измерения

5. Сборка газовых линий, включающих в себя пробоотборник для пробы воздуха на содержание оксида азота (I)

6. Задание параметров циклического анализа на ПК

7. Закрытие камеры крышкой, с подключенными газовыми коммуникациями, старт цикла анализа

8. По завершению цикла анализа парниковых газов производится отбор пробы воздуха на содержание оксида азота (I) в пенициллиновый флакон

9. Анализ воздуха на содержание оксида азота (I) проводится в лабораторных условиях на стационарном газовом хроматографе «ГАЛС» с ДЭЗ.

Расчет скорости выделения парникового газа из почвы основан на уравнении Менделеева-Клапейрона [16]:

$$\text{ЭМ}_{\text{газ}}^* = \frac{0.001 \cdot V \cdot \Delta C}{0.0821 \cdot (273 + T)}, \quad (1)$$

где $\text{ЭМ}_{\text{газ}}^*$ – величина эмиссии измеряемого газа за все время экспозиции, мкмоль С; V – объем камеры, см³; ΔC – изменение концентрации в камере за время экспозиции, ppm; T – средняя температура воздуха в камере во время измерений, °C.

Необходимо учитывать, что в объем камеры входит как собственно измеряемый объем воздуха в изоляторе между крышкой и поверхностью почвы, так и объем измерительной системы, включая шланги, микропомпу и камеру с сенсором. Для пересчета эмиссии газа в общепринятые единицы измерения (г·С/м²·час) применяется формула [17]:

$$\text{ЭМ}_{\text{газ}} = \frac{12 \cdot 6 \cdot \text{ЭМ}_{\text{газ}}^*}{10 \cdot \tau \cdot S}, \quad (2)$$

Таблица 1. Названия опытов, реализованных на полях, и маркировка полей

Table 1. Names of experiments implemented in the fields and field labeling

Опыт	Маркировка
1	Карбамид Б под дискование
2	Карбамид Б после посева
3	Контроль (без удобрений)

Таблица 2. Значения эмиссии CH_4 ($\text{мг/м}^2 \cdot \text{час}$) по датам измерения

Table 2. CH_4 emission values ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{hour}$) by measurement dates

Опыт	Дата анализа								Сумма
	13.05.24	28.05.24	11.06.24	25.06.24	12.07.24	26.07.24	07.08.24	21.08.24	
1	0.001	0.003	0.510	0.084	0.005	0.352	0.429	0.181	1.564
2	0.004	0.003	0.452	0.041	0.021	0.343	0.260	0.127	1.249
3	0.001	0.002	0.290	0.052	0.037	0.312	0.084	0.128	0.905

Таблица 3. Значения эмиссии N_2O ($\text{мг/м}^2 \cdot \text{час}$) по датам измерения

Table 3. N_2O emission values ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{hour}$) by measurement dates

Опыт	Дата анализа								Сумма
	13.05.24	28.05.24	11.06.24	25.06.24	12.07.24	26.07.24	07.08.24	21.08.24	
1	0.000	0.007	0.002	0.009	0.003	0.015	0.012	0.020	0.067
2	0.006	0.005	0.002	0.002	0.012	0.013	0.006	0.006	0.051
3	0.003	0.000	0.000	0.015	0.011	0.015	0.011	0.006	0.061

где $\text{ЭМ}_{\text{газ}}$ – величина эмиссии измеряемого газа из почвы, $\text{г} \cdot \text{С/м}^2 \cdot \text{час}$; τ – время экспозиции, мин; S – площадь основания камеры, см^2 .

Исследования проводились на семи тестовых полях с 13.05 (возможность начала проведения эксперимента) по 21.08 (уборка урожая). Названия опытов, реализованных на полях, и маркировка полей представлены в таблице 1.

Газохроматографические измерения содержания парниковых газов проводили не менее 5 раз, случайная погрешность эксперимента не превышала 3%.

Измерение влажности почвы проводили гравиметрическим способом по ГОСТ 28268-89. Температуру почвы определяли при помощи погружного термометра цифрового СЕМ DT-13. Климатические данные (максимальная и минимальная температура воздуха, количество осадков) были взяты из базы данных по метеостанции г. Самара.

Обсуждение результатов

В таблицах 2 и 3 представлены значения эмиссии парниковых газов по датам

измерения. На рис. 4 и 5 показаны динамические зависимости эмиссии метана и оксида азота (I) за весь период проведения эксперимента. Из представленных данных (табл. 2, рис. 4) следует, что изменение эмиссии метана от времени эксперимента на всех исследуемых полях носит схожий характер. При этом эмиссия CH_4 на исследуемых участках была сравнима с контрольным полем в начале проведения эксперимента и во время уборки урожая. Однако, кривые эмиссии на полях с удобрениями лежат выше значений, полученных на контрольном поле. Кривые изменение эмиссии оксида азота (I) (рис. 5) имеют более сложный характер. При этом максимальное увеличение эмиссии N_2O наблюдалось на делянке № 1 (Карбамид Б, под дискование) и составило $0.020 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{час}$.

Скачок экспериментальных эмиссий CH_4 в точке 3 (11.06) коррелирует с большим количеством осадков, и как следствие увеличением влажности почвы (рис. 6). Также наблюдаются положительные корреляции с температурой

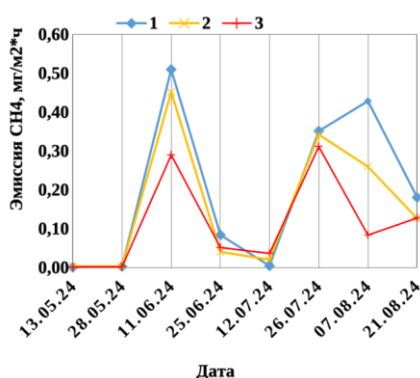


Рис. 4. Динамика эмиссии CH_4 (мг $\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{час}$) на исследуемых полях по датам измерения: 1 – Карбамид Б под дискование, 2 – Карбамид Б после посева, 3 – Контроль (без удобрений)

Fig. 4. Dynamics of CH_4 emissions (mg $\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{hour}$) in the studied fields by measurement dates: 1 – Carbamide B for disking, 2 – Carbamide B after sowing, 3 – Control (without fertilizers).

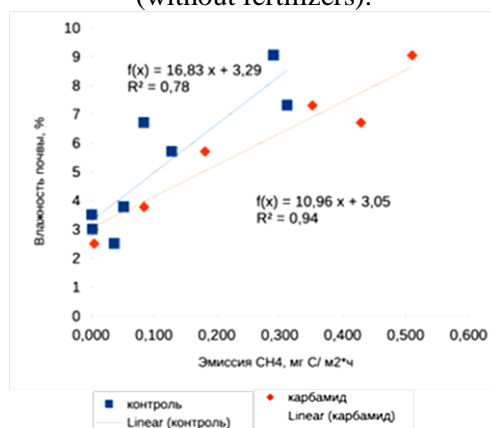


Рис. 6. Корреляции значений эмиссии метана с показателями влажности почвы, полученные на контрольном участке и делянке №1 (Карбамид Б, под дискование).

Fig. 6. Correlations of values of methane emission with soil moisture indicators obtained at the control site and plot No. 1 (Carbamide B, for disking).

($R^2=0.18$ для контрольного поля и $R^2=0.41$ для делянки №1).

Это является закономерным, так как CH_4 - и N_2O -продуцирующие бактерии требуют, как правило, анаэробных условий. С увеличением влажности возрастает активность анаэробных микроорганизмов за счет увеличения количества

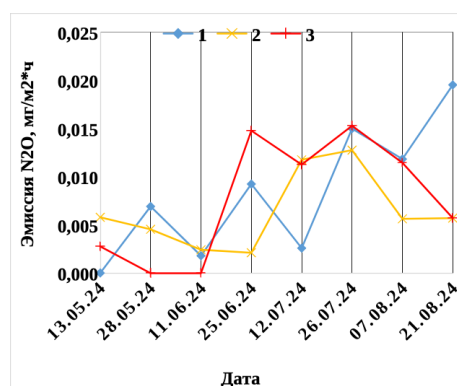


Рис. 5. Динамика эмиссии N_2O (мг $\text{N}/\text{m}^2 \cdot \text{час}$) на исследуемых полях по датам измерения: 1 – Карбамид Б под дискование, 2 – Карбамид Б после посева, 3 – Контроль (без удобрений).

Fig. 5. Dynamics of N_2O emissions (mg $\text{N}/\text{m}^2 \cdot \text{hour}$) in the studied fields by measurement dates: 1 – Carbamide B for disking, 2 – Carbamide B after sowing, 3 – Control (without fertilizers).

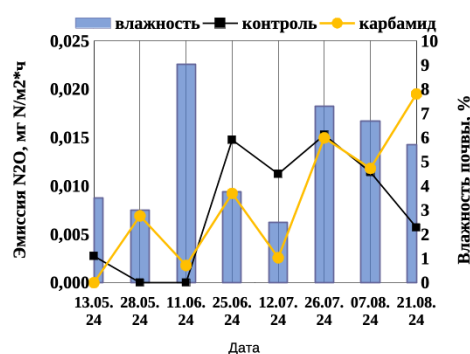


Рис. 7. Динамика эмиссии оксида азота (I) на контрольном поле и делянке №1 (карбамид Б, под дискование) и влажности почвы и по датам наблюдения

Fig. 7. Dynamics of emissions of nitrogen oxide (I) in the control field and plot No. 1 (carbamide B, for disking) and soil moisture and by observation dates

питательных веществ почвы, что приводит к большему выделению метана и оксида азота (I).

Для оксида азота (I) наблюдается в основном положительная корреляция с влажностью почвы (рис. 7). Однако, при увеличении температуры воздуха в большинстве случаев эмиссия уменьшалась (рис. 8). Вероятно, это связано с влиянием температуры и влажности почвы

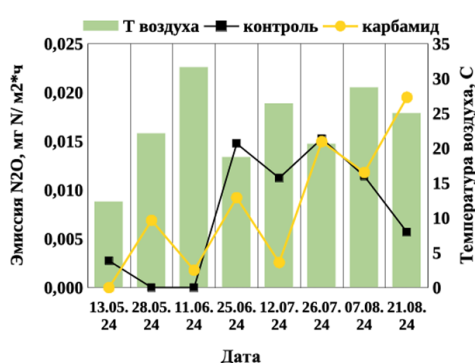


Рис. 8. Динамика эмиссии оксида азота (I) на контрольном поле и делянке №1 (карбамид Б, под дискование) и температуры воздуха и по датам наблюдения

Fig. 8. Dynamics of nitrogen oxide (I) emissions in the control field and plot No. 1 (carbamide B, for disketing) and air temperature and by observation dates

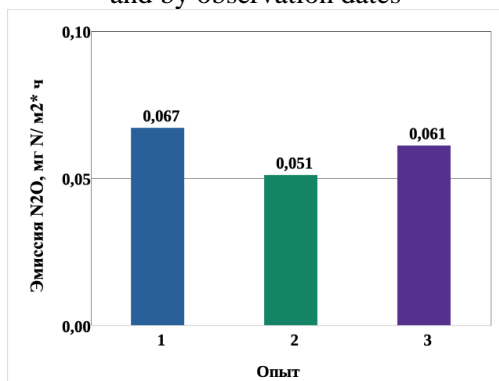


Рис. 10. Общая эмиссия N₂O на 3 исследуемых полях за весь период эксперимента

Fig. 10. Total N₂O emission in the 3 studied fields over the entire experimental period

друг на друга, что затрудняет наблюдение четких корреляций.

На рисунках 9 и 10 приведены гистограммы суммарной общей эмиссии CH₄ и N₂O на исследуемых полях за весь период измерений.

Как видно из представленных на рис. 9 данных максимальная общая эмиссия CH₄ наблюдалась на делянке № 1 (Карбамид Б, под дискование) и составила

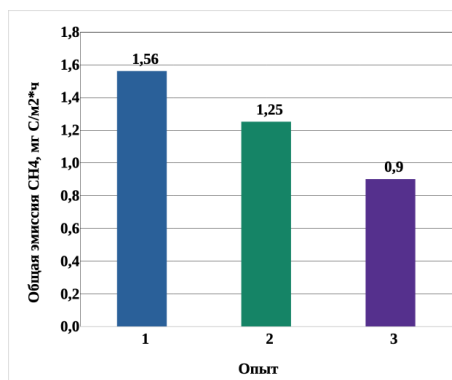


Рис. 9. Общая эмиссия CH₄ на 3 исследуемых полях за весь период эксперимента.

Fig. 9. Total CH₄ emission in the 3 studied fields over the entire experiment period.

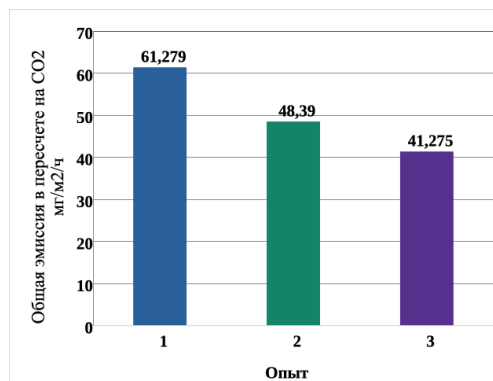


Рис. 11. Общая эмиссия парниковых газов (CH₄ и N₂O) в пересчете на CO₂ на 3 исследуемых полях за весь период эксперимента (пересчетный коэффициент для метана – 27,9, для оксида азота (I) – 265 (МГЭИК AR5)).

Fig. 11. Total greenhouse gas emissions (CH₄ and N₂O) in terms of CO₂ in the 3 studied fields over the entire period of the experiment (conversion factor for methane – 27,9, for nitric oxide (I) – 265 (IPCC AR5)).

1.564 мг/м²·час, минимальное значение отвечает контрольному полю – 0.90 мг/м²·час. Таким образом, внесение удобрений приводит к возрастанию эмиссии метана на всех исследуемых полях. Это объясняется увеличением активности микроорганизмов в почве за счет увеличения питательных веществ при внесении минеральных удобрений. Общая эмиссия N₂O (рис.

10) снижается на делянке № 2 по сравнению с контрольным полем на 16.4%. Максимальное увеличение суммарной эмиссии N_2O за весь исследуемый период наблюдалось также на делянке № 1 (Карбамид Б, под дискование) и составило $0.067 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{час}$ (на 9.8% больше по сравнению с контрольным полем).

Также следует отметить, что суммарная эмиссия метана и оксида азота (I) (рис. 11) выше на делянке, где вносили удобрения под дискование по сравнению с тестовым полем, где удобрения внесли с посевом. Известно, что максимальное увеличение эмиссии оксида азота (I) наблюдается сразу после внесения удобрений за счет увеличения питательных веществ для почвенных микроорганизмов. Внесение удобрений под дискование, как правило, способствует повышению эффективности вследствие заделки их в почву. Это обеспечивает выращиваемую сельхозкультуру необходимым минеральным питанием на протяжении более длительного времени. Вероятно, внесение удобрений под дискование на исследуемых полях способствовало сохранению питательных веществ для микроорганизмов и увеличению их активности в течение более длительного времени, что привело, в свою очередь, к некоторому увеличению эмиссии метана и оксида азота (I) на делянке №1. Это свидетельствует о пролонгированном эффекте азотного питания в данном случае.

Заключение

Таким образом, была измерена и проанализирована эмиссия CH_4 и N_2O на 2 сельскохозяйственных делянках с различным способом внесения удобрений и

контрольном поле газохроматографическим методом с использованием планарных микрофлюидных систем (производство ООО «НПФ МЭМС», г. Самара). Максимальное увеличение суммарной эмиссии метана и оксида азота (I) в пересчете на CO_2 за весь исследуемый период наблюдалось на делянке с заделкой удобрения под дискование № 1 и составило $61.28 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{час}$ (на 48.5% выше по сравнению с контрольным полем). Минимальное значение суммарной эмиссии метана и оксида азота (I) в пересчете на CO_2 было получено на контрольном поле ($41.27 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{час}$). На делянке, где внесли удобрения с посевом, суммарная эмиссия ПГ в пересчете на CO_2 увеличилась на 17.2% по сравнению с контрольным полем. Эти данные указывают на пролонгированный эффект от внесения удобрений

Было показано, что разработанные аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» и планарная микрофлюидная колонка, заполненная сорбентом Carboxen, могут успешно применяться для прямого газохроматографического измерения эмиссии CH_4 и N_2O без использования дополнительных ступеней анализа, что способствует упрощению хроматографической системы и сокращению времени анализа для мониторинга эмиссии парниковых газов.

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. IPCC, 2007. Available in: <https://www.ipcc.ch/> Accessed on 10.09.2024.
2. Robertson G.P. Soil greenhouse gas emissions and their mitigation.

Encyclopedia of Agriculture and Food Systems. 2014;185-196.

3. De Miranda M.S., Fonseca M.L., Lima A., De Moraes T.F., Rodrigues F.A. Environmental impacts of rice cultivation. *American Journal of Plant Sciences.* 2015; 6: 2009-2018.

4. Xingren L., Yulong S., Qingwen Z., Guichun L. Effects of biochar on nitrification and denitrification-mediated N_2O emissions and the associated microbial community in an agricultural soil. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021; 28(6): 1-15. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10928-4>
5. Ermolaev E. Greenhouse gas emissions from food and garden waste composting. Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala. Sweden. 2015.
6. Komiya S., Shoji Y., Noborio O. K., Yazaki T., Toojinda T., Siangliw M. Climatic impacts on greenhouse gas emissions in rice paddy fields. World Congress of Soil Sciences. 2010. Brisbane, 17-19. Available in: <http://iuss.org/19th%20WCSS/Symposium/>. Accessed on 2 Aug. 2016.
7. Zuas O., Mulyana M.R., Hamim N., Budiman H. Measurement of nitrous oxide in a matrix using gas chromatography with microelectron capture detection% validation of analytical method. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*. 2017; 3(3): 381-394. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss3pp381-394>
8. Wang C. Simultaneous analysis of greenhouse gases by gas chromatography. *Agilent Technology*. 2012; 4(14): 1-8.
9. Zhang Y., Mu, Y., Fang, S., Liu, J. An improved GC-ECD method for measuring atmospheric N_2O . *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2013; 25(3): 547-553.
10. Zheng X., Mei B., Wang Y., Xie B., Wang Y., Dong H., Xu H., Chen G., Cai Z., Yue J., Gu J., Su F., Zou J., Zhu J. Quantification of N_2O fluxes from soil-plant systems may be biased by the applied gas chromatograph methodology. *Plant and Soil. Aims and scope*. 2008; 311: 211-234.
11. Analysis of Greenhouse Gases by Gas Chromatography. SCION Instruments. Available in: <https://www.chromatographyonline.com/view/analysis-of-greenhouse-gases-by-gas-chromatography> Accessed on 10.09.2024.
12. Ekeberg D., Ogner G., Fongen M., Joner E.J. Determination of CH_4 , CO_2 and N_2O in air samples and soil atmosphere by gas chromatography mass spectrometry, GC-MS. *Journal of Environmental Monitoring*. 2004; 6(7): 621-3. <https://doi.org/10.1039/b401315h>
13. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Shilkin A.V., Popov S.Yu., Kumanyaev A.S., Lopes de Gerenyu V.O., Tel'nova N.O., Gitarskiy M.L. The effect of tree mortality on CO_2 fluxes in an old-growth spruce forest. *Eurasian Soil Sci*. 2021; 140: 287-305. <https://doi.org/10.1007/s10342-020-01330-3>
14. Kurganova I.N., Rozanova L.N., Myakshina T.N. Monitoring of CO_2 emission from soils of different ecosystems in Southern part of Moscow region: data base analyses of long-term field observations. *Eurasian Soil Sci*. 2004; 37: 74-78.
15. Xue Y.-D., Yang P.-L., Luo Y.-P., Li Y.-K., Ren S.-M., Su Y.-P., Niu Y.-T. Characteristics and driven factors of nitrous oxide and carbon dioxide emissions in soil irrigated with treated wastewater. *J. Integr. Agric*. 2012; 11: 1354-1364. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(12\)60134-8](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(12)60134-8)
16. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Kraev G.N. Methodological guide for the analysis of carbon emissions from soils of settlements in the tundra. M., Center for Problems of Ecology and Forest Productivity RAN, 2015, 64 p.
17. Kurganova I.N. Methodological guide for determining CO_2 emissions from soils in various types of ecosystems. 2nd ed. Pushchino, 2023, 79 p.

Информация об авторах / Information about the authors

В.И. Платонов – заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, к.х.н., Са-

V.I. Platonov – Ph.D. (chemistry), head of the Department of Ecology and Life Safety, Samara National



марский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

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

Л.В. Орлова – с.н.с. НИЛ климатических исследований, к.э.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

С.А. Платонова – с.н.с. НИЛ климатических исследований, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

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

А.Н. Купрепов – лаборант-исследователь НИЛ климатических исследований Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: rovvv@yandex.ru

I.A. Platonov – prof., grand Ph.D (technics), head of Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation

L.V. Orlova – senior researcher, Laboratory of Climatic Research, Ph.D., Samara National Research University, Samara, Russian Federation

S.A. Platonova – senior researcher, Laboratory of Climatic Research, Ph.D., Samara National Research University, Samara, Russian Federation

E.A. Novikova – Associate Professor of Chemistry, Ph.D., Samara National Research University, Samara, Russian Federation

A.N. Kurepov – laboratory assistant-researcher, Laboratory of Climatic Research, Samara National Research University, Samara, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 05.11.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 05.11.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



Original article

Fast calculation of exponentially modified functions

Yuri A. Kalambet^{1,2✉}, Yuri P. Kozmin¹

¹Ampersand Ltd., Moscow, Russian Federation, kalambet@ampersand.ru✉

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia

Abstract. There is a great need for modelling experimental data represented as asymmetric peaks, for example those detected by chromatography. One of the most important models for these peaks is Exponentially Modified Gaussian (EMG) function. In statistics, EMG distribution describes the probability density of the sum or difference of two random variables, one of which has a normal distribution, and the other has an exponential distribution. Drawbacks of this distribution are I) rather complicated set of formulas used for its computation and II) lack of formulas that can be used for calculation of the density of the sum of one normal and more than one exponentially distributed variables. In this study a general method for rapidly calculating exponentially modified functions using the exponentially weighted moving average (EWMA) algorithm has been investigated. The algorithm allows very simple and fast way to calculate an approximate estimate of the exponential modification of Gaussian or any other function with required precision, as well as to make a double, triple, and more exponential modifications. New formulas relating the time constant of the exponential modification τ and the coefficient of the EWMA algorithm α are proposed and accuracy of these formulas depending on experimental data rate are evaluated.

Keywords: asymmetric peak, exponential modification, exponential moving average, exponentially weighted moving average, exponentially modified Gaussian, EMG, EWMA, EMA.

Acknowledgments: the work is partially (50%) supported within the framework of the project of the Ministry of Education and Science for the development of domestic scientific instrumentation, topic code: "Chromatograph"

For citation: Kalambet Yu.A., Kozmin Yu.P. Fast calculation of exponentially modified functions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 944-955. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12571>

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12571

Быстрое вычисление экспоненциально модифицированных функций

Юрий Анатольевич Каламбет^{1,2✉}, Юрий Петрович Козьмин¹

¹ООО «Амперсанд», Москва, Россия, kalambet@ampersand.ru✉

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Аннотация. Существует насущная потребность в моделировании экспериментальных данных, представленных в виде асимметричных пиков, например, детектируемых с помощью хроматографии. Одной из наиболее важных моделей для этих пиков является экспоненциально модифицированная гауссова функция (ЭМГ). В статистике ЭМГ-распределение описывает плотность вероятностей суммы или разности двух случайных величин, одна из которых имеет нормальное распределение, а вторая – экспоненциальное. Расчёт этого распределения затруднён по причине: I) достаточно сложного набора формул, используемых для его вычисления и II) отсутствие формул, которые можно использовать для вычисления плотности суммы одной нормальной и более чем одной экспоненциально распределённой случайной величины. В данном исследовании был исследован общий метод быстрого вычисления экспоненциально модифицированных функций с использованием алгоритма экспоненциально взвешенной скользящей средней (EWMA). Алгоритм позволяет очень простым и быстрым способом вычислить приближительную оценку экспоненциальной модификации гауссовской или любой другой функции с

требуемой точностью, а также вычислить функции с многократной экспоненциальной модификацией. Предложены новые формулы, связывающие постоянную времени экспоненциальной модификации τ и коэффициент α алгоритма EWMA, а также оценена погрешность этих формул в зависимости от числа измерений в экспериментальных данных.

Ключевые слова: асимметричный пик; экспоненциальная модификация; экспоненциально взвешенная скользящая средняя; экспоненциальная скользящая средняя; экспоненциально модифицированная гауссиана; ЭМГ; EWMA; EMA

Благодарности: работа частично (50%) поддержана в рамках проекта Министерства образования и науки по развитию отечественного научного приборостроения, код темы: «Хроматограф».

Для цитирования: Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П. Быстрое вычисление экспоненциально модифицированных функций // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 944-955. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12571>

Introduction

The purpose of this work is to help researchers modeling experimental data in the construction of models that take into account the exponential modification of the simulated functions. Such modeling faces difficulties, since there are no explicit analytical expressions that allow calculating the exponentially modified form for most functions, with the happy exception of EMG [1-7]. In statistics, EMG describes the probability density of the sum or difference of two variables, one of which has a normal distribution, and the other has an exponential distribution. Even in the case of EMG, calculating a function over the entire range of its parameters is not an easy task due to computational problems [4].

We propose to solve the problem of modeling exponential modification using its digital analogue – EWMA. To solve the modeling problem, we needed to find formulas for the relationship between the parameters of continuous and discrete exponential distributions that work at a small data rate of experimental points, when the time constant of the exponential modification is comparable to the step of the discrete representation of the function.

Exponential Modification. One of the most often reasons of asymmetry in nature are processes of decomposition. Mathematical formulation (or relaxation) of process can be described by exponent. This process accompanies many other processes, and when two processes co-exist and one of them is a decay, the resulting shape of the curve,

describing some property of combined process, is a convolution of two functions, one describing original process, and another describing decay process. The result of convolution is called exponentially modified function. In the case, when the curve, describing original process is symmetric, after convolution it becomes asymmetric due to decay. Simple example of the relaxation process in electronics is RC filtering, used to suppress noise. Our paper is devoted to the easy ways of computation of digital tables describing exponentially modified functions with required accuracy.

Exponential modification is implemented by an operation on the functions of a real variable called a convolution (or smoothing). Namely, a convolution of two functions $f(x)$ and $g(x)$ is a function

$$F(x) = (f \cdot g)(x) = \int_0^\infty f(y) g(x - y) dy \quad (1)$$

A convolution is called an exponential modification if one of the functions is a falling branch of the exponent (exponential distribution):

$$g(x) = \begin{cases} \frac{1}{\tau} e^{-x/\tau}, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (2)$$

Convolutions of this kind are the basis of Laplace transform. Laplace transform can be used to prove, that the exponential distribution $g(x)$ is a solution of the differential equation

$$(f \cdot g)(x) + \tau \frac{d(f \cdot g)(x)}{dx} = f(x). \quad (3)$$

This equation performs deconvolution (calculation of original function $f(x)$ from the convolution $F(x) = (f \cdot g)(x)$); it has a consequence that the maximum of the exponentially modified peak $F(x)$ is always on the

graph of the non-modified peak $f(x)$, since at the maximum $dF(x)/dx=0$.

Exponentially modified Gaussian. While interpretation of experimental data in the field of chromatography there is a great need to interpret peak patterns of mass spectra, chromatographic elution profiles, etc. There are many functions that simulate the shape of experimental peaks [8,9]. The most widely used function is the one, in which exponential modification of the Gaussian signal is involved (EMG) [1-7]. The physical model behind this shape in chromatography can be represented as an ideal chromatographic column yielding gaussian peak, and a mixing chamber at the outlet of the column, simulating the imperfection of the separation system. Gaussian peak shape can be represented by

$$f(t) = H_G \cdot \exp(-(\mu_G - t)^2 / 2\sigma_G^2) \quad (4)$$

where H_G is the peak height, μ_G is the apex position, σ_G is the standard deviation. EMG is the result of an exponential modification of Gaussian. For computation purposes, EMG can be written in the form of several formulas [4]:

$$T = \frac{t - \mu_G}{\sigma_G}; S = \frac{\sigma_G}{\tau}; z = \frac{1}{\sqrt{2}}(S - T) \quad (5)$$

$$F(t) = H_G S \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot e^{\left(\frac{S^2 - TS}{2}\right)} \cdot \operatorname{erfc}(z) \quad z > 0 \quad (6)$$

$$F(t) = H_G \cdot e^{-\frac{T^2}{2}} \cdot S \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \operatorname{erfcx}(z), \quad z \leq 0 \quad (7)$$

$$F(t) \approx \frac{H_G \cdot e^{-\frac{T^2}{2}}}{\left(1 - \frac{T}{S}\right)}, \quad z > 6.71 \cdot 10^7 \quad (8)$$

where T is the reduced time, τ is the time constant of the modifying exponent, S is the dimensionless value, inverse of the reduced τ ; $\operatorname{erfcx}()$ is a scaled complementary error function [4,10]. The formula for calculating the EMG value is chosen so that there is no overflow of the computer representation of numbers; depending on the parameter t , different points of the same peak can be calculated using different formulas [4].

If more than one relaxation processes distort the shape of the peak, i.e. the signal is generated by the sum of one normally and several exponentially distributed random variables, it will be described by multiply

exponentially modified Gaussian (mEMG) [11,12]. mEMG also describes a more general distribution of the sum of several normally distributed and several exponentially distributed random variables, since the sum of several normally distributed random variables is described by a normal distribution. The set of formulas 5-8 used to calculate EMG[4,13] can be extended to carry out double, triple, etc. exponential modification [11], although the formulas of mEMG become much more complex and new areas of instability of computation appear in them.

Exponentially weighted moving average. The discrete analogue of convolution is a weighted moving average in which integration turns into summation:

$$Y_k = \sum_{i=0}^{\infty} w_i y_{k-i} \quad (9)$$

where the capital letter Y_k indicates the smoothed value at the position with the index k , w_i is the weight of the point with the index $(k-i)$, y_{k-i} is the non-smoothed ("raw") value of the signal. Usually, the sum of the weights equals one.

The exponentially weighted moving average (EWMA) can be represented as a weighted average (formula 9) with weights having a geometric distribution:

$$w_i = \alpha (1 - \alpha)^i$$

$0 < \alpha < 1$, which is a discrete analogue of the exponential distribution (formula 2).

EWMA can be recursively calculated as the weighted sum of the last measured and last smoothed measurements:

$$Y_0 = y_0; Y_k = \alpha y_k + (1 - \alpha)Y_{k-1}, \quad (10)$$

Such EWMA calculation requires very low number of simple computer operations (summations and multiplications), proportional to the number of points in the data array. EWMA is often used in microprocessors to smooth the signal; the noise reduction coefficient K is calculated as the ratio of the variances of the random component of the error before smoothing and after smoothing by EWMA [14,15] and equals

$$K = D[y_i] / D[Y_i] = 1 / \sum w_i^2 = (2 - \alpha) / \alpha.$$

Table 1. Cumulants of exponential and geometric distributions

Таблица 1. Полуинварианты (кумулянты) экспоненциального и геометрического распределений

Cumulant order	EWMA/Geometric distribution	Exponential distribution	Gaussian	EMG
M0	h	1	$H_G \cdot \sigma_G (2\pi)^{1/2}$	$H_G \cdot \sigma_G (2\pi)^{1/2}$
M1	$h(1-\alpha)/\alpha$	τ	μ_G	$\mu_G + \tau$
M2	$h^2(1-\alpha)/\alpha^2$	τ^2	σ^2	$\sigma_G^2 + \tau^2$
M3	$2h^3(1-\alpha)(1-\alpha/2)/\alpha^3$	$2\tau^3$	0	$2\tau^3$
$k_4=M_4-3 \cdot M_2^2$	$6h^4(1-\alpha)(1-\alpha+\alpha^2/6)/\alpha^4$	$6\tau^4$	0	$6\tau^4$

Berthod [16] used a transform equivalent to EWMA formula 10 to produce discrete exponential modifications of functions. We will try to compare the EWMA having a parameter α and an exponential distribution with the parameter τ and make an estimate of the modeling errors. There is no single rule establishing a correspondence between the specified parameters of these distributions, we will select rules for such a correspondence using the statistical moments of the functions and distributions used in the simulation.

Statistical moments. Zeroth moment - peak area

$$M_0 = \int_0^\infty f(x) dx \approx h \cdot \sum_{i=0}^N f(x_i) \quad (11)$$

The first moment in chromatography is called average retention time

$$M_1 = \frac{1}{M_0} \int_0^\infty x \cdot f(x) dx \approx \frac{h}{M_0} \sum_{i=0}^N (x_i \cdot f(x_i)) \quad (12)$$

Moments starting with the second are usually calculated centrally with respect to position of the first moment. The second central moment is the variance of the peak:

$$M_2 = \sigma^2 = \frac{1}{M_0} \int_0^\infty (x - M_1)^2 \cdot f(x) dx \approx \frac{h}{M_0} \sum_{i=0}^N ((x_i - M_1)^2 \cdot f(x_i)), \quad (13)$$

the standard deviation σ is the square root of the variance.

Other central moments

$$M_n = \frac{1}{M_0} \int_0^\infty (x - M_1)^n \cdot f(x) dx \approx \frac{h}{M_0} \sum_{i=0}^N ((x_i - M_1)^n \cdot f(x_i)) \quad (14)$$

can be additionally normalized to σ^n

$$M_n' = M_n / \sigma^n$$

The statistical moments of convolution have several useful properties that can be

used in modeling. The zeroth convolution moment of two functions equals to the product of their zero moments

$$M_0(f \cdot g) = M_0(f) \cdot M_0(g); \quad (15)$$

Statistical moments higher than zeroth can be cumulants (M1-M3) or be part of polynomial cumulants (M4 and higher):

$$M_1(f \cdot g) = M_1(f) + M_1(g); \quad (16)$$

$$M_2(f \cdot g) = M_2(f) + M_2(g); \quad (17)$$

$$M_3(f \cdot g) = M_3(f) + M_3(g). \quad (18)$$

The fourth cumulant k_4 is a polynomial of the moments:

$$k_4 = M_4 - 3 \cdot M_2^2, \quad (19)$$

$$k_4(f \cdot g) = k_4(f) + k_4(g). \quad (20)$$

Table 1 contains first four cumulants of geometric, exponential, Gaussian and EMG distributions. Parameter h stays for sampling interval of the measurement array, it has nothing in common with H_G , height of the Gaussian peak.

In the case of experimental data, the higher the order of the moment, the greater the error of its estimation, so cumulants based on moments higher the third order should be used with caution, only after making sure that the error of their calculation is small enough to estimate target parameters.

Results and discussion

Simulation of experimental data. The analog signal generated by the detector is converted into a sequential set of numbers (digitized) by a chip called an analog-to-digital converter (ADC) in most cases regularly over time. The time between successive measurements h is called the measurement interval, the inverse is called the measurement frequency. The ADC measures the sig-

nal over a certain proportion of the measurement interval (measurement time), this proportion is called the duty cycle. The duty cycle can be expressed as a simple fraction or as a percentage. A duty cycle of 0.0 (0%) means that the measurement corresponds to the detector response value at the time of measurement, a duty cycle of 1.0 (100%) means that the number generated by the ADC is proportional to the integral of the signal during the entire measurement interval. An intermediate duty cycle means that the ADC integrates the signal for part of the time, and then it is busy with other work (for example, measuring another signal). An ADC with a duty cycle of 1.0 is called an integrating ADC. In chromatography the duty cycle can be very small for scanning mass spectrometric (MS) detectors and large for a traditional chromatographic detector if its signal is measured by an integrating ADC.

The points corresponding to the measurements in the absence of noise will fall on the signal waveform for an ADC with zero duty cycle, and on a waveform convolved with the hardware function (for example, with a rectangle with width equal to the measurement interval) in the case of an integrating ADC. The influence of integrating ADCs should be combined with the study of the effect of noise on peak modeling. In this work we will simulate measurements with zero duty cycle, since in such a model there is only one convolution and, accordingly, the model is simple.

We define modelling error E as maximum absolute deviation of the model signal ordinate from "true" signal divided by maximum signal in the range of modelling abscissas. To describe experimental data, the single-precision floating-point format is almost always enough [17], since the uncertainty of the mantissa of this number is approximately $E \leq 10^{-7} = 10^{-5}\%$, and taking into account the sign, corresponds to most precise ADC available (24-bit). Actual detector noises are much higher than ADC noise, and experimental peaks to be simulated typically have a signal-to-noise ratio of 10 to 1000, which

greatly raises the model acceptability thresholds to $E \leq 10^{-3} = 0.1\%$.

Peak moments calculated from discrete digitized points do not have to be exactly equal to the moments of the original "analog" peak. In the paper [18] it was shown that if the peak and its moments are integrated by the trapezoidal rule, the error in estimating moments decreases abnormally quickly (faster than exponentially) with a decrease in sampling interval h . In the case of Gaussian peak, the area error of 0.1% (10^{-3}) is achieved at a sampling frequency of $\sigma_G/h \approx 0.62$ and falls by at least an order of magnitude with an increase in frequency by 0.1. Therefore, it can be expected that to obtain a relative error of area 10^{-7} , a measurement frequency of $\sigma_G/h \geq 1.1$ will be required. The error in estimating moments higher than zeroth also falls quite quickly, a model experiment on Gaussian modeling using Excel showed that the error of all five cumulants from Table 1 does not exceed 10^{-7} at $\sigma_G/h \geq 1.2$. Thus, it is to be expected that at a measurement frequency higher than $\sigma_G/h \geq 1.2$ points the errors in estimating Gaussian moments related to the discreteness of the data presentation can be neglected, and the calculated moments of the discrete representation of Gaussian will insignificantly differ from the "continuous" moments.

In the presence of a random measurement error, the moments may fail to provide a model that is optimal in the sense of the least squares; rather, moments should be used to calculate the first approximation of the peak shape, completing the process with conventional least squares optimization [19]. One of the main factors affecting the moment values is the position of the baseline [20-25].

Calculation of EMG using EWMA. Since the EMG formula has four parameters, it is necessary to specify them directly or indirectly to model the EMG. We can calculate EMG parameters from the known statistical moments of the peak:

$$\tau = (M_3/2)^{1/3}, \quad (21)$$

$$\sigma_G = (M_2 - \tau^2)^{1/2}, \quad (22)$$

$$\mu_G = M1 - \tau, \quad (23)$$

$$H_G = M0 / \sigma_G (2\pi)^{1/2}, \quad (24)$$

and formulas 6 to 8 are used to calculate the values of the function at the points of the digitization grid. If necessary, the statistical moments of EMG are calculated using the formulas from Table 1. Algorithm 1 provides a way to calculate discrete approximations of EMG using EWMA and known statistical moments of the distribution.

Algorithm 1. EMG approximation using EWMA from known statistical moments M0-M3.

1. The value of the constant α is estimated. Calculation options will be discussed below.
2. The position of Gaussian is calculated using the first moment of the geometric distribution, Table 1: $\mu_G = M1_{EMG} - M1_{EWMA} = M1_{EMG} - (1 - \alpha)/\alpha$
3. The Variance of Gaussian is calculated $\sigma_G^2 = M2_{EMG} - M2_{EWMA} = M2_{EMG} - (1 - \alpha)/\alpha^2$
4. The height of Gaussian is calculated $H_G = M0_{EMG} / ((2\pi)^{1/2} \sigma_G)$
5. Data array is generated with values of Gaussian function using estimated parameters and assuming digitization step h
6. Data array is smoothed using EWMA with parameter α .

Estimation of α using known τ

Method $\alpha1$. This estimate is based on a comparison of the first moments of geometric and exponential distributions. Let's construct an exponent passing through all the points of the geometric distribution, assuming that numerical integration occurs according to the midpoint rule. In order to combine the exponent with the rectangles of the midpoint rectangle rule, the origin of the exponent must be half a step to the left of the first point of the geometric distribution, and as a result, the estimate of $M1_{exp} = \tau$ will be half a step of the grid greater than $M1_{EWMA}$:

$$\tau = M1_{EWMA} + 0.5h = \frac{h}{\alpha1} \left(1 - \frac{\alpha1}{2}\right) \quad (25)$$

The solution of this equation gives the value $\alpha1 = h/(\tau + 0.5h) = 1/(\tau/h + 0.5)$. The EWMA parameter α can accept values from 0.0 to 1.0, from which the requirement for the frequency of the digitization grid immediately appears when modeling EMG: the

pitch of the grid should be such that $\tau/h > 0.5$. The second and third moments of the resulting distribution differ from the given ones.

Method $\alpha2$. This estimate is based on the equalization of the second moments of geometric and exponential distributions from Table 1. $\alpha2$ is calculated by solving a quadratic equation $\tau^2 = h^2(1 - \alpha2)/\alpha2^2$.

The root of the equation with a positive sign is taken:

$$\alpha2 = 2 / (1 + (4(\tau/h)^2 + 1)^{1/2}), \quad (26)$$

calculated as the ratio of the free term of the equation to the negative root. The values of the convolution moments M0-M2 coincide exactly, M3 differs from the specified one. There is no limit to the value of τ , $\alpha2$ for any τ is in the range from 0 to 1. Method $\alpha2$ gives a correct estimate of $\alpha2 = 1$ at $\tau = 0$.

Method $\alpha3$. This estimate is based on the equalization of the third moments of the geometric and exponential distributions and exponential distributions from Table 1. $\alpha3$ is calculated by solving a cubic equation $M3 = 2\tau^3 = h^3(1 - \alpha3)(2 - \alpha3)/\alpha3^3$. At $M3 = 2\tau^3 > 0.0963h^3$ ($\tau > 0.3638h$) the equation has a single real solution.

Method $\alpha4$. This estimate is based on the replacement of the EWMA coefficients formula 9 by an exponent [16]. $\alpha4$ is calculated from the ratio of the values of the "analog" exponent with a constant time τ at points separated from each other by a distance h along the abscissa axis

$$\alpha4 = 1 - \exp\left(-\frac{h}{\tau}\right) \quad (27)$$

As will be shown later, methods $\alpha3$ and $\alpha4$ provide very close estimates of α .

Unlike the $\alpha1$ and $\alpha2$ methods, the second moment of digital Gaussian in the $\alpha3$ and $\alpha4$ methods differ from second moment of the original "analog" Gaussian, but three ($\alpha4$) or all four ($\alpha3$) EMG moments M0-M3 after EWMA convolution are exactly equal to those specified by original "analog" function.

Approximation error. The error of EMG peak construction using EWMA was estimated as the maximum absolute value of the difference between EMG constructed using EWMA and EMG constructed by formula 6,

Table 2. Threshold values of acceptable data rates for EMG modelling, pts/(min(σ , τ)) for different models

Таблица 2. Пороговые значения допустимых частот данных для моделирования ЭМГ, pts/(min(σ , τ)), для различных моделей

Model	E=0.10% with fitting M2	E=0.10% without fitting M2	E=0.00001% with fitting M2
$\alpha 1$	8	-	-
$\alpha 2$	5	5	-
$\alpha 3$	2	6	11
$\alpha 4$	2	6	11

divided by the height of the peak. Single formula 6 can be used instead of the set of formulas 6-8, as maximum modelling error is always in the region of EMG, calculated by this formula. Reasonable settings of the digitization grid pitch depend on the required error, we investigated the range from 2 to 30 points per σ_G and τ (Supplementary material). Results of error analysis are summarized in Table 2 which shows that the error of the modeling with the $\alpha 2$ method is preferable to all other methods when applied with M2 assumed to be a known value, without M2 (step 3 of Algorithm 1) fitting. The reason seems to be in the fact, that $\alpha 2$ method generates correct M2 after EWMA smoothing by the way how α is calculated. The errors of the $\alpha 3$ and $\alpha 4$ methods with M2 adjustment are two orders of magnitude less than the error of $\alpha 1$ and $\alpha 2$ methods. The difference between $\alpha 3$ and $\alpha 4$ methods is significant only below 4 pts/ τ , $\alpha 3$ performing better than $\alpha 4$. Besides, formula 27 of $\alpha 4$ is simpler for programming than formula of the single root of third-order equation and for this reason can be considered preferable. Errors of $\alpha 2$ method drop down with increasing data rate, but do not reach $10^{-5}\%$ at 30pts per σ and τ data rate. In general, the fitting process looks like approximating peak by adjusting peak moments, which, as expected, decreases approximation error.

Improving accuracy by oversampling. Experimental data may be measured with the data rate lower than required by method $\alpha 2$. In practice, these restrictions do not create big difficulties, since step h can be easily reduced: instead of modelling N -point array with experimental step h , one can make a

model using m times more points, building $m \cdot N$ -point intermediate array with the step h/m and construct N -point model for comparison with experimental data by extracting every m -th point from the intermediate array.

Distance of the model data from the beginning of the array. If the relative (normalized to maximum) values of the function being smoothed by EWMA at the extreme points of the data array do not exceed the target measurement error and the function can be considered monotonic before and after the apex point, then the error caused by the absence of values outside the array is insignificant.

In general case, the error of calculating EWMA increases because EWMA uses only values within the data array. If values outside the array are not higher than maximal value of the signal within the array, the "memory distance" of the EWMA for an error of $10^{-5}\%$ is approximately $7 \cdot \ln 10 \approx 17\tau \approx 17/\alpha$, i.e. for points with indices of $17\tau/h$ from the ends of the array, the values of the function outside the array cease to be a problem with an error of $10^{-5}\%$. With a target error of 0.1%, a distance of $3 \cdot \ln 10 \approx 7\tau \approx 7/\alpha$ is sufficient. In the case of negative τ and inverse direction of smoothing, distance should be measured from the end of the array.

Multiple times exponentially modified Gaussian (mEMG). There may be situations where the process is described by the sum of a normally distributed random variable and two or more random variables with an exponential distribution [11,12]. The probability

distribution for such a process will be described by twice or more times exponentially modified Gaussian distribution.

Multiple modification with one positive time constant is equivalent to a one-time modification by Erlang distribution, which is generated by the sum of several exponentially distributed variables. According to the central limit theorem of probability theory, as the number of convolutions with exponential distribution increases, the result of the convolution will tend to Gaussian, albeit very slowly compared to the moving arithmetic average. Discrete analog of Erlang distribution is a negative binomial distribution. If decay time constants τ are different, continuous distribution is called Hypoexponential distribution, and it can be modelled by multiple applications of EWMA with different coefficient α as described in this paper.

The method described above for calculating exponentially modified functions is perfect for generating mEMG. As the simplest example of the generation of the peak shape (perhaps not very vital, but visual), we will take an n -fold modification of Gaussian with the same time constant exponentials. Statistical moments of multiple convolutions of exponential distribution will look like

$$M3=2\sum \tau_i^3=2n\tau^3 \quad (28)$$

$$M2=\sum \sigma_i^2=\sigma_G^2+n\tau^2 \quad (29)$$

$$M1=\sum M1_i=\mu_G+n\tau \quad (30)$$

$$M0=H \cdot \sigma_G \cdot (2\pi)^{1/2} \quad (31)$$

Conditions for the existence of a solution of the above system of equations:

$$\sigma_G^2=M2-n\tau^2 \geq 0$$

whence

$$n \leq M2^3/(M3/2)^2 = (2/M3')^2$$

where $M3'=M3/M2^{3/2}$ is a normalized third moment of the distribution.

Let us consider modelling of experimental peak by mEMG with equal τ using statistical moments. The lower the initial coefficient of skewness of the experimental peak $M3'$, the more variants of its description by mEMG exist. If initial asymmetry $M3' > \sqrt{2}$, then the number of variants drops to one, i.e. there is no alternative to a once-modified Gaussian. At $M3' > 2$, the peak with

given moments cannot be described by the EMG or mEMG. When choosing a value of n within the permissible limits, we get a solution

$$\begin{aligned} \tau &= (M3/2n)^{1/3}, \\ \sigma_G &= (M2-n\tau^2)^{1/2}, \\ \mu_G &= M1-n\tau, \\ H_G &= M0/\sigma_G(2\pi)^{1/2}. \end{aligned}$$

This solution is constructed similar to Algorithm 1:

Algorithm 2. Approximation of mEMG using EWMA.

1. The value of constants τ and α is estimated.
2. Position of the Gaussian is calculated using $M1$ formula of geometric distribution, Table 1 ($\mu_G = M1 - M1EWMA = M1 - n(1-\alpha)/\alpha$).
3. The variance of Gaussian $\sigma_G^2 = M2 - M2EWMA = M2 - n(1-\alpha)/\alpha^2$ is calculated.
4. The height of Gaussian $H_G = M0/((2\pi)^{1/2}\sigma_G)$ is calculated.
5. An array of data with Gaussian values is generated.
6. EWMA with the parameter α is applied to the resulting data array n times.

We can try to evaluate the difference in the shape of the mEMG peaks with the same moments up to the third and a different number of exponential modifications and hence fourth moments. Let's approximate the EMG, built according to the "classical" formulas, by Gaussian, multiple times modified by EWMA. The first four statistical moments $M0, M1, M2, M3$ are taken as parameters that must correspond to the peaks. When constructing peaks, the following parameters were used: $n=1 \dots 7$; $M0=100.00$; $M1=250.00$; $M2=450.00$; $M3=6750.00$; $\sigma_G=\tau_1=15.00$.

The difference between the curves is clearly demonstrated in Figure 1, which shows the solution difference profiles and the "true" curve calculated by formulas 5-8. Approximation with a single modification of EWMA almost accurately reproduces the

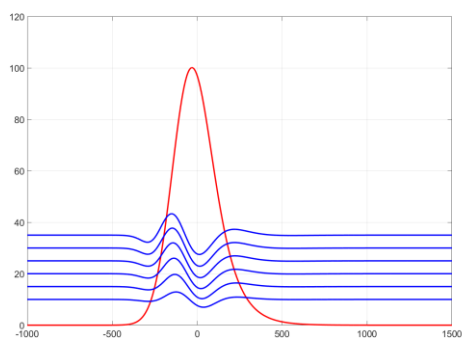


Fig. 1. The initial peak of EMG and six curves describing its difference from EWMA mEMG of approximations with identical moments $M_0 \dots M_3$ and different multiplicity of exponential modification, from 2 to 7.

Model α_2 is used.

Рис. 1. Исходный пик ЭМГ и шесть кривых, описывающих его отличие от EWMA аппроксимаций mEMG с идентичными моментами $M_0 \dots M_3$ и различной кратностью экспоненциальной модификации, от 2 до 7. В иллюстрации используется модель α_2

original EMG, as the multiplicity of modification increases (the higher the multiplicity of modification, the higher the curve is shifted), the amplitude of differences increases.

Since we have added another variable – the multiplicity of modification n , we can add to the system of equations 28-31 another equation to determine its value, namely the equation for the fourth cumulant of EMG: $k_4 = 6 \sum \tau_i^4 = 6n\tau^4$. If the value of k_4 is known with sufficient accuracy, then it is easy to calculate n :

$$\tau = k_4 / (3 \cdot M_3).$$

$n = M_3 / 2\tau^3 = 27 \cdot M_3^4 / (2 \cdot k_4^3)$. The more smoothings, the lower is excess kurtosis k_4 / M_2^2 .

According to our estimates, in most practical cases of experimental data, it is very difficult to calculate the fourth moment with sufficient accuracy, therefore one should be extremely careful in modelling by multiple EMG smoothings.

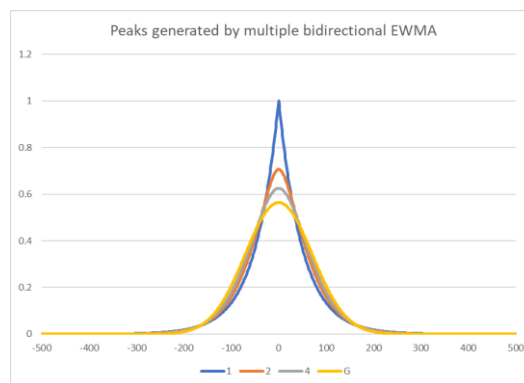


Fig. 2. Symmetrically relaxed delta function $M_0=100$, $M_1=0$. In all cases, after smoothing $M_2=5000$. Smoothing was performed in one combined EWMA pass in the forward and reverse directions (curve 1, $\tau=50$), in two passes (curve 2, $\tau=50/\sqrt{2}$), in four passes (curve 4, $\tau=25$) and Gaussian (curve G).

Рис. 2. Симметрично-релаксированная дельта-функция $M_0=100$, $M_1=0$. Во всех случаях после сглаживания $M_2=5000$. Сглаживание проводилось за один комбинированный проход EWMA в прямом и обратном направлении (кривая 1, $\tau=50$), за два прохода (кривая 2, $\tau=50/\sqrt{2}$), за четыре прохода (кривая 4, $\tau=25$) и по Гауссу (кривая G).

Exponential modification with negative τ .

In the case of EMG negative τ corresponds to subtraction of exponentially distributed variable from the normally distributed one and can be modelled by the passage of the EWMA in the direction from the end of the data array to its beginning:

$$Y_N = y_N; Y_k = \alpha y_k + (1 - \alpha) Y_{k+1}. \quad (31)$$

The absolute values of all moments of the geometric distribution remain the same, in the functional representation the direction of the convolution changes. Formulas 6-8 continue to work at a negative value of τ . Using both negative and positive modifications generates a whole class of peak-like distributions, including symmetric ones, which can be called symmetrically relaxed.

Figure 2 shows graphs of the Dirac delta function smoothed forward and backward one, two, and four times, overlaid with Gaussian. All functions are built to have the same variance; model α_2 is used. Distribution with one pass in each direction is an approximation of Laplace distribution [26]. As

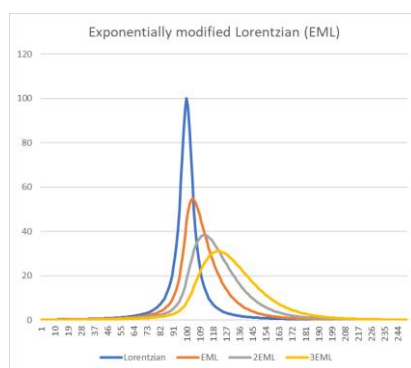


Fig. 3. $Y=100/(1+(x-100)^2/25)$ Lorentzian, modified with EWMA 1, 2 and 3 times; $\alpha=0.09$.

Рис. 3. Лоренциана $Y=100/(1+(x-100)^2/25)$, модифицированная EWMA один, два и три раза, $\alpha=0.09$

number of smoothings increase, distribution tends to become closer to Gaussian in full accordance with the central limit theorem.

Exponentially modified Cauchy distribution (Lorentzian). Multiple modification by the EWMA can be made using any set of time constants with any sign and it can be applied not only to Gaussian, but also to any function. In particular, EWMA can be applied to the Lorentz function [16]. Such a peaks can occur, for example, in spectroscopy, with exponential modification originated from hardware distortion of the line. There is no analytical formula for exponentially modified Lorentzian (EML) peak shape, but it can be used in practice, modeling the exponential modification of Lorentzian using EWMA. Unlike EMG, moments cannot be used to estimate EML parameters, since the Cauchy distribution is a classic example of a function in which moments other than zeroth cannot be computed because the corresponding integrals diverge. According to Equation 3, the maximum of the function $F(x)$ is on the curve $f(x)$ (Fig. 3).

Reversibility of convolution and peak sharpening. The exponential convolution operation is reversible, the inverse operation is called deconvolution and is described by Equation 3. This equation is a fairly obvious property that follows from the application of Laplace transformations to convolution, and in chromatographic literature we first came across it in the Ashley paper [27], where even an analog electrical circuit that implements the deconvolution was described.

The EWMA operation is also reversible, the reverse operation allows one to restore the original function:

$$y[i] = Y[i] + (1 - \alpha) \cdot (Y[i] - Y[i-1]) / \alpha = Y[i] + \tau \cdot Y'_R[i] \quad (32)$$

$Y'_R[i] = (Y[i] - Y[i-1]) / h$ – (right) estimate of the first derivative; $\tau = h(1 - \alpha) / \alpha$.

In the past, Equation 3 was repeatedly "rediscovered" [28-31]. Unfortunately, in one chromatogram, peaks with different asymmetries may occur and even overlap, and the application of deconvolution with one constant τ to the entire chromatogram may create problems in the interpretation of data. It is dangerous to implement digitally evaluated derivatives in the equation 3, as they introduce quite high level of uncertainty in the reconstructed profile due to instrument noise and finite differences errors. Peak fitting provides much higher precision of reconstruction of peak parameters, and peak models, generated using EWMA algorithm, may help in understanding processes, generating these peaks.

Computational properties of the algorithm. Traditional EMG formulas 5-8 include multiplication of $\exp()$ to $\text{erfc}()$ or $\text{erfcx}()$ functions. Replacement of error functions by EWMA requires only two multiplications and one addition per point and thus should decrease overall computation time.

Conclusions

We hope, that the proposed in this paper way to calculate exponentially modified

functions may find wide application in practice of analysis of asymmetric overlapping peaks or for out-of-range peak reconstruction. The proposed algorithm allows very fast computation of peak shapes with reasonable accuracy, includes straightforward support of multiple exponential modifications with different τ .

Supplementary Materials

The following supporting information can be downloaded at: [HYPERLINK](#)

References

1. Sternberg J.C. Extracolumn contributions to chromatographic band broadening. in *Advances in Chromatography* (eds. Giddings, J.C. & Keller, R.A.). 1966: 205-270 (Marcel Dekker).
2. Grushka E. Characterization of exponentially modified Gaussian peaks in chromatography. *Anal. Chem.* 1972; 44: 1733-1738.
3. Delley R. Series for the Exponentially Modified Gaussian Peak Shape. *Anal. Chem.* 1985; 57: 388.
4. Kalambet Yu.A., Kozmin Yu.P., Mikhailova K.V., Nagaev I.Yu., Tikhonov P.N. Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function. *J. Chemom.* 2011; 25: 352-356.
5. Delley R. The peak width of nearly Gaussian peaks. *Chromatographia.* 1984; 18: 374-382.
6. Jeansonne M.S., Foley J.P. Review of the Exponentially Modified Gaussian (EMG) Function Since 1983. *J. Chromatogr. Sci.* 1991; 29: 258-266.
7. McWilliam I.G., Bolton H.C. Instrumental peak distortion. I. Relaxation time effects. *Anal. Chem.* 1969; 41: 1755-1762.
8. Di Marco V.B., Bombi G.G. Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks. *J. Chromatogr. A.* 2001; 931: 1-30.
9. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Classification of mathematical models of peak-shaped analytical signals. *J. Anal. Chem.* 2000; 55: 1024-1028.

https://zenodo.org/record/7525896#.Y77py_7P2yo "Fast calculation of exponentially modified functions" spreadsheet | [Zenodo](#)

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work presented in this paper.

10. Oldham, K. B. An algorithm for the $\exp x^2 \operatorname{erfc} x$ function. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1982; 136: 175-177.
11. Delley R. Modifying the Gaussian Peak Shape with More Than One Time Constant. *Anal. Chem.* 1986; 58: 2344-2346.
12. Purushothaman S. Hyper-EMG: A new probability distribution function composed of Exponentially Modified Gaussian distributions to analyze asymmetric peak shapes in high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 2017; 421: 245-254.
13. Foley J.P., Dorsey J.G. A Review of the Exponentially Modified Gaussian (EMG) Function: Evaluation and Subsequent Calculation of Universal Data. *J. Chromatogr. Sci.* 1984; 22: 40-46.
14. Kalambet Yu.A. Optimization of parameters of linear smoothing applied to chromatographic peaks. *Nauchnoe Prib.* 2019; 29: 51-65.
15. Ziegler H. Properties of Digital Smoothing Polynomial (Dispo) Filters. *Appl. Spectrosc.* 1981; 35: 88-92.
16. Berthod A. Mathematical Series for Signal Modeling Using Exponentially Modified Functions. *Anal. Chem.* 1991; 63: 1879-1884.
17. *IEEE Std 754TM-2019 (Revision of IEEE Std 754-2008) IEEE Standard for Floating-Point Arithmetic.* (2019). <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.2019.8766229>
18. Kalambet Yu.A., Kozmin Yu.P., Samokhin A. Comparison of integration rules in the case of very narrow

chromatographic peaks. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2018; 179: 22-30.

19. Papai Z., Pap T.L. Determination of chromatographic peak parameters by non-linear curve fitting using statistical moments. *Analyst* 2002; 127: 494-498.

20. Gritti F., Guiochon G. Accurate measurements of peak variances: Importance of this accuracy in the determination of the true corrected plate heights of chromatographic columns. *J. Chromatogr. A* 2011; 1218: 4452-4461.

21. Anderson D.J., Walters R.R. Effect of Baseline Errors on the Calculation of Statistical Moments of Tailed Chromatographic Peaks. *J. Chromatogr. Sci.* 1984; 22: 353-359.

22. Gao H., Stevenson P.G., Gritti F., Guiochon G. Investigations on the calculation of the third moments of elution peaks. I: Composite signals generated by adding up a mathematical function and experimental noise. *J. Chromatogr. A* 2012; 1222: 81-89.

23. Stevenson P.G., Conlan X.A., Barnett N.W. Evaluation of the asymmetric least squares baseline algorithm through the accuracy of statistical peak moments. *J. Chromatogr. A* 2013; 1284: 107-111.

24. Howerton S.B., Lee C., McGuffin V.L. Additivity of statistical moments in the exponentially modified Gaussian model of chromatography. *Anal. Chim. Acta* 2003; 478: 99-110.

25. Eikens D.I., Carr P.W. Application of the Equation of Error Propagation to

Obtaining Nonstochastic Estimates for the Reproducibility of Chromatographic Peak Moments. *Anal. Chem.* 1989; 61: 1058-1062.

26. Kotz S., Kozubowski T.J., Podgórski K. *The Laplace Distribution and Generalizations. The Laplace Distribution and Generalizations* (Birkhäuser Boston, 2001). <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0173-1>

27. Ashley J.W., Reilley C.N. De-Tailing and Sharpening of Response Peaks in Gas Chromatography. *Anal. Chem.* 1965; 37: 626-630.

28. Johansson M., Berglund M., Baxter D.C. Improving accuracy in the quantitation of overlapping, asymmetric, chromatographic peaks by deconvolution: theory and application to coupled gas chromatography atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 1993; 48: 1393-1409.

29. Gilmudinov A.K., Shlyakhtina O.M. Correlation between analytical signal and rate of sample atomization in electrothermal atomic-absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 1991; 46: 1121-1141.

30. Felinger A. Deconvolution of Overlapping Skewed Peaks. *Anal. Chem.* 1994; 66: 3066-3072.

31. Wahab M.F., O'Haver T.C., Gritti F., Hellinghausen G., Armstrong D.W. Increasing chromatographic resolution of analytical signals using derivative enhancement approach. *Talanta* 2019; 192: 492-499.

Информация об авторах / Information about the authors

Ю.А. Каламбет – к.ф.-м.н., учредитель и генеральный директор ООО «Амперсанд»; инженер Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Ю.П. Козьмин – учредитель и внештатный научный сотрудник ООО «Амперсанд», Москва, Россия

Yu.A. Kalambet – Ph.D., Founder and CEO of Ampersand LLC; Engineer, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Yu.P. Kozmin – the founder and freelance Researcher of Ampersand LLC, Moscow, Russia

Статья поступила в редакцию 05.11.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 05.11.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12573

Разработка аналитического комплекса на основе портативного хроматографа «ПИА» для исследования эмиссии парниковых газов

Владимир Игоревич Платонов[✉], Игорь Артемьевич Платонов,
Людмила Владимировна Орлова, Светлана Александровна Платонова,
Ирина Николаевна Колесниченко, Артур Васильевич Сакс

Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия,
rovvv@yandex.ru[✉]

Аннотация. Исследована эмиссия парникового газа CO₂ на 3 тестовых сельскохозяйственных делянках с использованием специально разработанного мобильного аналитического комплекса на базе портативного хроматографа “ПИА” производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара. Предложено использование двух модульной газохроматографической системы с планарными микрофлюидными хроматографическими колонками на основе сорбента Porapak N. Пробоотбор проводился методом закрытой динамической камеры. Показано, что максимальная эмиссия углекислого газа наблюдалась на контрольном поле без внесения удобрений (158.609 мг C/м²·час) по сравнению с удобренными делянками. Эти данные могут свидетельствовать о максимальном эффекте от внесения удобрений. Также показано, что эмиссия CO₂ уменьшается в большей степени при внесении удобрений под дискование. Использование разработанного портативного аналитического комплекса для измерения эмиссии CO₂ в полевых условиях существенно уменьшает время анализа, делает процесс измерения менее трудоемким и является экономически выгодным вариантом для мониторинга эмиссии парниковых газов.

Ключевые слова: микрофлюидные системы, газовая хроматография, парниковые газы, эмиссия, оксид углерода (IV).

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FSSS-2024-0022 (регистрационный номер: 1023112900147-4 от 31.01.24).

Для цитирования: Платонов В.И., Платонов И.А., Орлова Л.В., Платонова С.А., Колесниченко И.Н., Сакс А.В. Разработка аналитического комплекса на основе портативного хроматографа «ПИА» для исследования эмиссии парниковых газов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 956-964. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12573>

Original article

Development of an analytical complex based on the portable chromatograph “PIA” for studying greenhouse gas emissions

Vladimir I. Platonov[✉], Igor A. Platonov, Lyudmila V. Orlova, Svetlana A. Platonova,
Irina N. Kolesnichenko, Arthur V. Saks

Samara National Research University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru[✉]

Abstract. The emission of the greenhouse gas CO₂ was studied on 3 test agricultural plots using a specially developed mobile analytical complex based on a portable chromatograph “PIA” produced by NPF MEMS LLC, Samara. The use of two modular gas chromatographic systems with planar microfluidic chromatographic columns based on Porapak N sorbent is proposed. Sampling was carried out using the closed dynamic chamber method. It was shown that the maximum carbon dioxide emission was observed in the control field without fertilizer application (158.609 mg C/m² h) compared to fertilized plots. These data may indicate the maximum

effect of fertilizing. It has also been shown that CO₂ emissions are reduced to a greater extent when fertilizers are applied under disking. The use of the developed portable analytical complex for measuring CO₂ emissions in the field significantly reduces analysis time, makes the measurement process less labor-intensive, and is a cost-effective option for monitoring greenhouse gas emissions.

Keywords: microfluidic systems, gas chromatography, greenhouse gases, emissions, methane, carbon dioxide.

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project FSSS-2024-0022 (registration number: 1023112900147-4 dated 31.01.24).

For citation: Platonov V.I., Platonov I.A., Orlova L.V., Platonova S.A., Kolesnichenko I.N., Saks A.V. Development of an analytical complex based on the portable chromatograph “PIA” for studying greenhouse gas emissions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 956-964. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12573>

Введение

Парниковые газы (ПГ) составляют малую долю атмосферы, но при этом изменение содержания ПГ в атмосфере существенно влияет на температуру земной поверхности [1]. Поэтому изучение способов измерения и управления накоплением парниковых газов может способствовать стабилизации климата [2].

Эмиссия парниковых газов, в том числе CO₂, из различных типов почв и экосистем изучается уже несколько десятилетий, но эта область исследований продолжает оставаться актуальной в связи с важностью почвы как регулятора содержания газов в тропосфере [3]. Тип почвы и растительности, а также направление и интенсивность антропогенного воздействия являются одними из основных факторов, определяющих пространственную изменчивость потоков газов из почв [4, 5, 6]. Сельскохозяйственная деятельность является одним из самых мощных антропогенных источников CO₂ для атмосферы. Поэтому возникает необходимость разработки стратегии измерения и снижения эмиссии парниковых газов в результате сельскохозяйственного землепользования. Для сохранения органического вещества в почве в сельском хозяйстве используют различные удобрения [7]. Накопление гумуса происходит более интенсивно при комбинировании внутрипочвенного внесения гранулированных удобрений на границу пахотного и подпахотного горизонтов, а жидких – на глубину корнеобитаемого слоя почвы [8]. По мнению многих специалистов в качестве

минерального удобрения в сельском хозяйстве можно использовать карбамид, который является одним из универсальных и надежных видов удобрений. Карбамид широко используется в сельском хозяйстве и подходит для различных видов культур. К преимуществам карбамида относятся концентрация азота в составе (46%), безопасность, хорошее взаимодействие с кислыми почвами, быстрая усвояемость растениями, пролонгированный эффект от подкормки. В связи с этим все исследования по данной проблеме являются актуальными и имеют большую практическую значимость [9].

Как правило, для оценки эмиссии парниковых газов проводят отбор проб из паровой фазы с использованием метода статической закрытой камеры. Затем пробы герметизируют и транспортируют в лабораторию для анализа [3]. Это является довольно трудоемким и длительным процессом. Когда как разработка и применение портативных комплексов позволяет сократить время анализа и измерять газовые потоки непосредственно в полевых условиях (*in situ*), что в свою очередь способствует снижению погрешностей эксперимента и экономически облегчает мониторинг эмиссии парниковых газов.

Поэтому целью данной работы являлась разработка аналитического комплекса на базе портативного хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара для исследования эмиссии парниковых газов при внесении минеральных удобрений карбамида

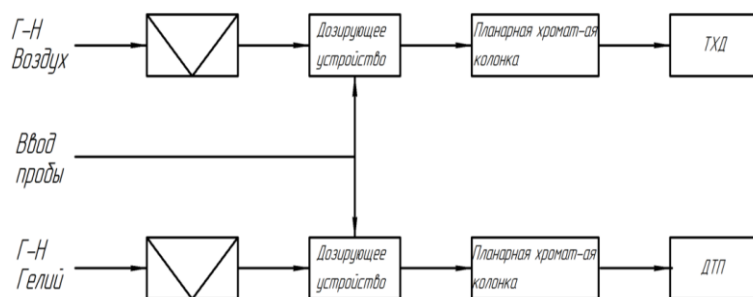


Рис. 1. Схема портативного газового хроматографа «ПИА»

Fig. 1. Diagram of the portable gas chromatograph "PIA"



Рис. 2. Мобильный аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара.

Fig. 2. Mobile analytical complex based on the portable chromatograph "PIA" manufactured by NPF MEMS LLC, Samara

марки Б на фоне NPKS 8:20:30:3 под дискование и после посева, а также оценка агрономической эффективности удобрения.

Экспериментальная часть

Измерение эмиссии для выявления агроэкологической эффективности применения удобрения на посевах яровой пшеницы осуществляли с помощью разработанного аналитического комплекса на базе портативного двухмодульного газового хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара на площадке тестового полигона ФГБОУ ВО «Самарский аграрный университет» Кинельского района Самарской области. Конфигурация газового хроматографа ПИА (рис. 1-2):

Первый модуль: газ-носитель – гелий; планарная микрофлюидная хроматографическая колонка длиной канала 2 метра

сечением 1×1 мм; сорбент Porapak N; детектор по теплопроводности (ДТП).

Второй модуль: газ-носитель – воздух; планарная микрофлюидная хроматографическая колонка длиной канала 2 метра сечением 1×1 мм; сорбент Porapak N; термохимический детектор (ТХД).

Для проведения калибровок средств измерений, а также контроля метрологических характеристик был использован ГСО 10606-2015. Для проведения эксперимента на газохроматографическом оборудовании были построены градуировочные зависимости. Для этого были использованы поверочные газовые смеси ПГС CO₂ в гелии с концентрацией 508 ppm.

На рис. 3 представлена типовая хроматограмма ПГС углекислого газа, полученная на микрофлюидной колонке, заполненной Porapak N с использованием

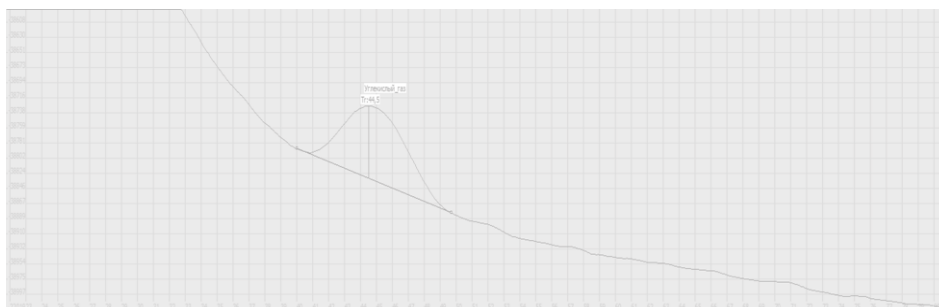


Рис. 3. Хроматограмма, полученная при анализе ПГС углекислого газа (концентрация 50 ppm). Хроматографическая колонка сечением 1x1 мм, длиной 2 м, заполненная Porapak N с зернением 80/100 меш; температурный режим термостата колонок - изотермический; рабочая температура термостата колонок 70-90°C; тип газа-носителя – гелий ($\geq 99.99\%$); расход газа-носителя 10-12 см³/мин; тип детектора – ДТП; объем дозы 300 мкл; время анализа 2 мин.

Fig. 3. Chromatogram obtained during the analysis of GHS of carbon dioxide (concentration of 50 ppm). Chromatographic column with a cross-section of 1x1 mm, 2 m long, filled with Porapak N with a grain size of 80/100 mesh; the temperature regime of the column thermostat is isothermal; the operating temperature of the column thermostat is 70-90°C; the type of carrier gas is helium ($\geq 99.99\%$); the flow rate of the carrier gas is 10-12 cm³/min; the type of detector – Traffic accident; dose volume 300 μ l; analysis time 2 min.

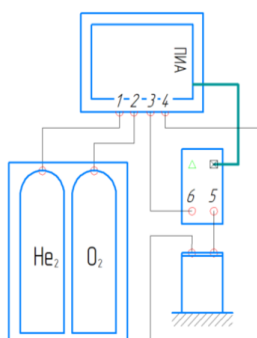


Рис. 4. Внешняя газовая схема аналитического комплекса 1 – вход Г-Н Гелий; 2 – вход Г-Н Кислород; 3 – вход пробы в хроматограф из компрессора; 4 – выход пробы из хроматографа в камеру; 5 – вход в компрессор (отбор пробы из камеры); 6 – выход из компрессора (ввод пробы в хроматограф).

Fig. 4. External gas diagram of the analytical complex 1 – Mr. Helium inlet; 2 – Mr. Oxygen inlet; 3 – sample inlet to the chromatograph from the compressor; 4 – sample outlet from the chromatograph to the chamber; 5 – compressor inlet (sampling from the chamber); 6 – compressor outlet (entering the sample into the chromatograph).

разработанного аналитического комплекса на базе портативного газового хроматографа «ПИА».

Расчет скорости выделения парникового газа из почвы основан на использовании уравнения Менделеева-Клапейрона [10]:

$$\text{ЭМ}_{\text{газ}}^* = \frac{0.001 \cdot V \cdot \Delta C}{0.0821 \cdot (273 + T)}, \quad (1)$$

где $\text{ЭМ}_{\text{газ}}^*$ – величина эмиссии измеряемого газа за все время экспозиции,

мкмоль С; V – объем камеры, см³; ΔC – изменение концентрации в камере за время экспозиции, ppm; T – средняя температура воздуха в камере во время измерений, °C.

При этом необходимо учитывать, что в объем камеры входит как собственно измеряемый объем воздуха в изоляторе между крышкой и поверхностью почвы, так и объем измерительной системы,

Таблица 1. Название опытов, реализованных на полях и маркировка полей.

Table 1. The name of the experiments implemented in the fields and the marking of the fields.

Опыт	Маркировка
1	Карбамид Б под дискование
2	Карбамид Б после посева
3	Контроль (без удобрений)

включая шланги, микропомпу и камеру с сенсором. Для пересчета эмиссии газа в общепринятые единицы измерения ($\text{гС/м}^2 \cdot \text{час}$) применяется формула [11]:

$$\text{ЭМ}_{\text{газ}} = \frac{12 \cdot 6 \cdot \text{ЭМ}_{\text{газ}}^*}{10 \cdot \tau \cdot S}, \quad (2)$$

где $\text{ЭМ}_{\text{газ}}$ – величина эмиссии измеряемого газа из почвы, $\text{г С/ м}^2 \cdot \text{час}$; τ – время экспозиции, мин; S – площадь основания камеры, см^2 .

Пробоотбор проводился методом закрытой динамической камеры, которые были установлены на выбранном участке ровной местности для каждого исследуемого поля. Из каждой камеры в равные промежутки времени газ автоматически откачивался внешним компрессором под управлением программного обеспечения хроматографа, и подавался на ввод пробы непосредственно в хроматограф. Выход пробы из хроматографа был направлен обратно в динамическую камеру, образуя тем самым закрытую циклическую систему. Газовая схема по отбору газовых проб представлена на рисунке 4.

Исследования проводились на трех тестовых полях с 13.05 (возможность начала проведения эксперимента) по 21.08 (уборка урожая). Название опытов, реализованных на полях, и маркировка полей представлена в таблице 1.

В качестве фона применена следующая система питания: непосредственно с посевом внесли NPKS 8:20:30:3, доза 150 кг/га . Повторность закладки опытных вариантов – однократная. Площадь одного варианта – 1 га.

Количество удобрений (АО «ОХК «Уралхим»), необходимых для проведения работ: 1. Карбамид – 300 кг ; 2. NPKS 8:20:30:3 – 300 кг

Газохроматографические измерения содержания CO_2 в газовой фазе проводили не менее 5 раз, относительное СКО не превышало 3%. Климатические данные (максимальная и минимальная температура воздуха, количество осадков) были взяты из базы данных по метеостанции г. Самара.

Обсуждение результатов

В таблице 2 представлены значения эмиссии определяемого газа (CO_2) по датам измерения. Из данных таблицы 2 следует, что эмиссия CO_2 (рис. 5) на участках, где применялись удобрения, как правило, была ниже. Резкое повышение эмиссии парниковых газов на полученных зависимостях для всех делянок связано с большим количеством осадков, наблюдаемых накануне измерений (рис. 6), а также положительно коррелирует с температурой воздуха (рис. 7). Коэффициент корреляции (R^2) значений эмиссии с влажностью почвы составил 0.61, с температурой воздуха $R^2=0.47$ для контрольного поля. Влажность почвы является наиболее важным фактором, определяющим величину эмиссии парниковых газов из почвы, поскольку этот показатель контролирует микробную активность. Осадки после периодов засухи вызывают пульсирующий эффект и эмиссия парниковых газов значительно увеличивается, а затем возвращается к фоновым уровням в течение нескольких дней [12]. Данный эффект (эффект Берча) объясняется возобновлением минерализации для метаболизма реактивированных микробов. Наблюдаемое явление уменьшается с увеличением частоты влажно-сухих циклов.

Таблица 2. Значения эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) по датам измерения.

Table 2. CO₂ emission values (mg C/m²·h) by measurement dates.

Опыт	Дата анализа							
	13.05.24	28.05.24	11.06.24	25.06.24	12.07.24	26.07.24	07.08.24	21.08.24
1	7.456	5.986	30.403	10.370	11.106	14.194	16.055	18.252
2	8.070	4.558	31.249	15.658	17.363	20.053	16.971	12.215
3	8.488	7.440	47.179	15.252	21.214	24.730	18.725	15.581

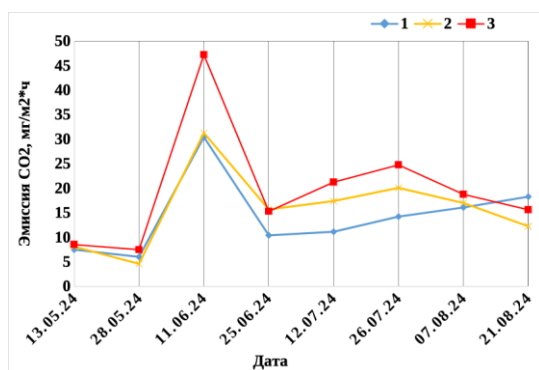


Рис. 5. Динамика эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) на исследуемых полях по датам измерения: 1 – Карбамид Б под дискование, 2 – Карбамид Б после посева, 3 – Контроль (без удобрений).

Fig. 5. Dynamics of CO₂ emissions (mg C/m²·h) in the studied fields according to the measurement data: 1 – Carbamide B under cultivation, 2 – Carbamide B after sowing, 3 – Control (without fertilizers).

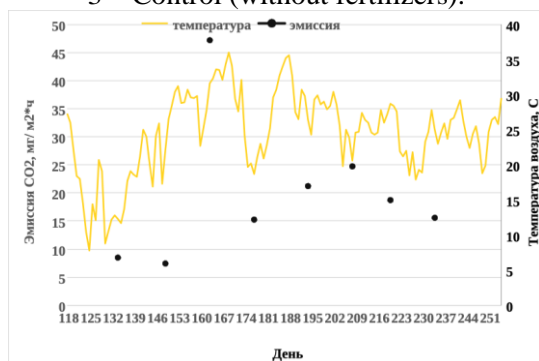


Рис. 7. Динамика эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) на контрольном поле и максимальной температуры воздуха в исследуемый период

Fig. 7. Dynamics of CO₂ emissions (mg C/m²·h) in the control field and the maximum air temperature during the study period

Как видно из рисунка 5, несмотря на разные значения эмиссии, общий характер зависимости интенсивности эмиссии от времени проведения измерений схожий.

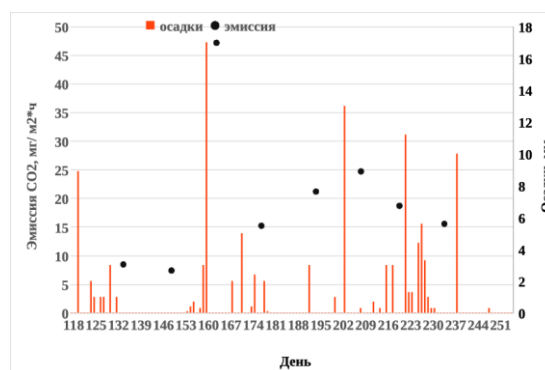


Рис. 6. Динамика эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) на контрольном поле и осадков в исследуемый период

Fig. 6. Dynamics of CO₂ emissions (mg C/m²·hour) in the control field and precipitation during the study period

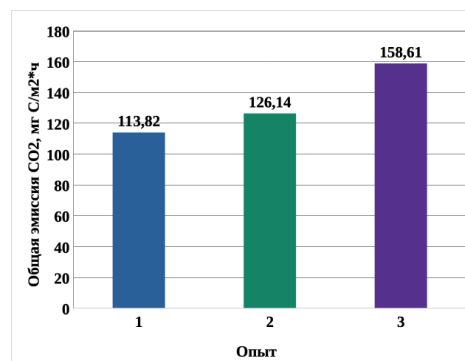


Рис. 8. Суммарная эмиссия CO₂ (мг С/м²·час) на исследуемых полях: 1 – Карбамид Б под дискование, 2 – Карбамид Б после посева, 3 – Контроль (без удобрений).

Fig. 8. Total CO₂ emissions (mg C/m²·h) in the studied fields: 1 – Carbamide B for disking, 2 – Carbamide B after sowing, 3 – Control (without fertilizers)

Это может указывать на то, что при разном внесении удобрений, климатические

Таблица 3. Суммарные значения эмиссии CO₂, полученные за весь изученный период.
Table 3. Total values of CO₂ emissions obtained for the entire studied period.

Опыт	Эмиссия CO ₂ , мг С/м ² ·час	Эмиссия (кг С/ день)/(кг удобрения)
1	113.822	0.091
2	126.137	0.101
3	158.609	-

условия, тип почвы и микробиологическая активность в ней являются решающими факторами почвенного дыхания.

В таблице 3 и на рисунке 8 представлены суммарные значения эмиссии парниковых газов за весь изученный период на трех тестовых полях.

Как видно из представленных в таблице 3 данных максимальное значение эмиссии углекислого газа 158.609 мг С/м²·час получено на делянке № 3 (Контроль), тогда как минимальное значение эмиссии CO₂ соответствовало делянке № 1 (Карбамид Б, под дискование), что может косвенно указывать на максимальный эффект от внесения удобрений. Минимальное снижение эмиссии CO₂ составило 113.822 мг С/м²·час, что на 28.2% ниже по сравнению с контрольным полем и характеризуется 0.091 кг С в день на 1 кг удобрения. При внесении удобрения карбамид Б с посевом снижение эмиссии составило 20.5%, а выбросы CO₂ за исследуемый период соответствуют 0.101 кг С в день на 1 кг удобрения. Полученные данные показывают, что внесение удобрений под дискование максимально снижает выделение парниковых газов.

Заключение

Таким образом, был разработан аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» для исследования эмиссии парниковых газов при внесении минеральных удобрений карбамида

марки Б на фоне NPKS 8:20:30:3 под дискование и после посева. С использованием данной портативной аналитической системы была измерена эмиссия парникового газа CO₂ на 2 сельскохозяйственных делянках с различным способом внесения удобрений и контрольном поле. Максимальная эмиссия углекислого газа наблюдалась на контрольном варианте – 158.609 мг С/(м²·час), минимальное значение эмиссии CO₂ соответствовало делянке № 1 (Карбамид Б, под дискование) – 113.822 мг С/(м²·час). Минимальное значение эмиссии углекислого газа при внесении удобрений под дискование может косвенно указывать на максимальный эффект от внесения азотного питания.

Было показано, что разработанный аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» может успешно применяться для измерения эмиссии CO₂ в полевых условиях, что существенно уменьшает время анализа, делает процесс измерения менее трудоемким и является экономически выгодным вариантом для мониторинга эмиссии парниковых газов.

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. Robertson G. P. Soil greenhouse gas emissions and their mitigation. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. 2014; 185-196.

3. García-Calderón N. E., Fuentes-Romero E., Ikkonen E., Sidorova V. CO₂

Список литературы/References

1. IPCC, 2007. Available in: <https://www.ipcc.ch/> Accessed on 10.09.2024.



and CH₄ Fluxes in Wetland Ecosystems of the Mezquital Valley, Central Mexico. *Eurasian Soil Science*. 2024; 1-28. <https://doi.org/10.1134/S106422932460129X>

4. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Shilkin A.V., Popov S.Yu., Kumanyaev A.S., Lopes de Gerenyu V.O., Tel'nova N.O., Gitsarskiy M.L. The effect of tree mortality on CO₂ fluxes in an old-growth spruce forest. *Eurasian Soil Sci.* 2021; 140: 287-305. <https://doi.org/10.1007/s10342-020-01330-3>

5. Kurganova I.N., Rozanova L.N., Myakshina T.N. Monitoring of CO₂ emission from soils of different ecosystems in Southern part of Moscow region: data base analyses of long-term field observations. *Eurasian Soil Sci.* 2004; 37: 74-78.

6. Xue Y.-D., Yang P.-L., Luo Y.-P., Li Y.-K., Ren S.-M., Su Y.-P., Niu Y.-T. Characteristics and driven factors of nitrous oxide and carbon dioxide emissions in soil irrigated with treated wastewater. *J. Integr. Agric.* 2012; 11: 1354-1364. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(12\)60134-8](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(12)60134-8)

7. Zav'yalova N.E., Mitrofanova E.M., Kazakova I.V. The influence of mineral fertilizers and lime on the content of active components in the organic matter of sod-podzolic soil and the yield of spring wheat. *Achievements of science and technology AIC*. 2013; 11: 19-20.

8. Shevcov N.M. The influence of various natural and anthropogenic measures on the accumulation of carbon (and other elements of mineral nutrition of plants) in the soils of modern rainfed and irrigated agriculture. *Agricultural sciences and agro-industrial complex at the turn of the century*. 2015; 9: 27-42.

9. Troc V.B. The state and ways of rational use of soil fertility of agricultural lands of the Samara region. AIC of the Samara region: tasks and resource provision: Proc. V forum "Volga region agroseason – 2014», Samara, 2014; 25-28.

10. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Kraev G.N. Methodological guide for the analysis of carbon emissions from soils of settlements in the tundra. M., Center for Problems of Ecology and Forest Productivity RAN, 2015, 64 p.

11. Kurganova I.N. Methodological guide for determining CO₂ emissions from soils in various types of ecosystems. 2nd ed. Pushchino, 2023, 79 p.

12. Fedorov Yu.A., Suhorukov V.V., Trubnik R.G. Analytical review: greenhouse gas emissions and uptake by soils. Environmental problems. *Anthropogenic transformation of the natural environment*. 2021; 7(174): 6-34.

Информация об авторах / Information about the authors

В.И. Платонов – заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

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

Л.В. Орлова – с.н.с. НИЛ климатических исследований, к.э.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

С.А. Платонова – с.н.с. НИЛ климатических исследований, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

V.I. Platonov – Ph.D. (chemistry), head of the Department of Ecology and Life Safety, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: rovvv@yandex.ru

I.A. Platonov – prof., grand Ph.D (technics), head of Department of Chemistry, Samara National Research University Samara, Russian Federation

L.V. Orlova – senior researcher, Laboratory of Climatic Research, Ph.D., Samara National Research University Samara, Russian Federation

S.A. Platonova – senior researcher, Laboratory of Climatic Research, Ph.D., Samara National Research University Samara, Russian Federation



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

А.В. Сакс – лаборант-исследователь НИЛ климатических исследований Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

I.N. Kolesnichenko – Associate Professor of Chemistry, Ph.D., Samara National Research University Samara, Russian Federation

A.V. Sax – laboratory assistant-researcher, Laboratory of Climatic Research, Samara National Research University Samara, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 05.11.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 05.11.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12576

Влияние температуры на обмен ионов цинка и натрия на полиметакриловом катионите и возможности его использования в разделительных процессах

Ольга Тихоновна Гавлина, Екатерина Анатольевна Карпюк,
Владимир Александрович Иванов[✉], Сергей Игоревич Каргов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
minilana@mail.ru[✉]

Аннотация. Показана высокая селективность полиметакрилового катионита к иону цинка из концентрированных растворов хлорида и нитрата натрия, а также значительное увеличение селективности при повышении температуры. Селективность в хлоридной системе оказалась ниже, чем в нитратной системе, из-за образования хлоридных анионных комплексов цинка в растворе. При проведении очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей цинка на полиметакриловых катионитах в форме того же иона щелочного металла при высоких температурах можно увеличить объемы очищаемых растворов по сравнению с традиционными условиями с комнатной температурой. Однако этот положительный эффект проявляется в случае нитратной системы и очень мало значим в хлоридной системе из-за образования анионных хлоридных комплексов цинка в растворе. Оказалось, что применение техники двухтемпературного безреагентного разделения в случае систем с солями цинка не удастся. Обнаружено, что после того как ионит в колонне приходит в равновесие с исходным раствором смеси солей натрия и цинка при повышенной температуре, при последующем понижении температуры и селективности ионита к цинку при пропускании того самого исходного раствора эффективного и полного вытеснения избыточно сорбированного цинка не наблюдается. Таким образом, в случае смешанного раствора солей натрия и цинка образуются два различающихся стационарных состояния полиметакрилового катионита. Причиной этого является очень высокая селективность ионита к иону цинка, в результате чего в растворе, содержащем хлорид цинка, полиметакриловый ионит становится неупругим жестким материалом.

Ключевые слова: полиметакриловый катионит, равновесие ионного обмена, обмен ионов цинка и натрия, ионообменное разделение.

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2).

Для цитирования: Гавлина О.Т., Карпюк Е.А., Иванов В.А., Каргов С.И. Влияние температуры на обмен ионов цинка и натрия на полиметакриловом катионите и возможности его использования в разделительных процессах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 965-974. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12576>

Original article

Influence of temperature on the exchange of zinc and sodium ions on polymethacrylic cation exchange resin and the possibility of its use in separation processes

Olga T. Gavlina, Ekaterina A. Karpyuk, Vladimir A. Ivanov[✉], Sergey I. Kargov

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, minilana@mail.ru[✉]

Abstract. The high selectivity of polymethacrylic cation exchanger to zinc ion from concentrated solutions of sodium chloride and sodium nitrate, as well as a significant increase in selectivity with increasing temperature, has been shown. The selectivity in the chloride system turned out to be lower than in the nitrate system due to the formation of chloride anionic zinc complexes in solution. When purifying concentrated solutions of alkali metal salts from impurities of zinc salts using polymethacrylic cation exchangers in the form of the same alkali metal ion at high temperatures, it is possible to increase the volumes of purified solutions compared to traditional conditions at room temperature. However, this positive effect manifests itself in the case of a nitrate system and is very insignificant in a chloride system due to the formation of anionic zinc chloride complexes in solution. It turned out that the use of two-temperature reagent-free separation techniques in the case of systems with zinc salts is not possible. It was found that after the ion exchanger in the column comes into equilibrium with the initial solution of a mixture of sodium and zinc salts at an elevated temperature, with a subsequent decrease in temperature and the selectivity of the ion exchanger to zinc when passing that same initial solution, effective and complete displacement of excess sorbed zinc is not observed. Thus, in the case of a mixed solution of sodium and zinc salts, two different stationary states of polymethacrylic cation exchanger are formed. The reason for this is the very high selectivity of the ion exchanger to zinc ion, as a result of which in a solution containing zinc chloride, the polymethacrylic ion exchanger becomes an inelastic rigid material.

Keywords: polymethacrylic cation exchanger, ion exchange equilibrium, exchange of zinc and sodium ions, ion exchange separation.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task (topic No. 121031300090-2).

For citation: Gavlina O.T., Karpyuk E.A., Ivanov V.A., Kargov S.I. Influence of temperature on the exchange of zinc and sodium ions on polymethacrylic cationite and the possibility of its use in separation processes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2024. 24(6): 965-974. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12576>

Введение

Авторы данной работы имеют ряд публикаций, посвященных влиянию температуры на свойства ионообменников и роли температуры в процессах разделения и очистки веществ на них, в том числе обзорные [1-4]. Хотя обычно ионообменные процессы проводят при «комнатных» температурах, сохраняется интерес специалистов в области ионного обмена к этому вопросу. В ряде случаев возникает необходимость эксплуатации ионита при высокой температуре. Так обстоит дело, например, в системах управления водно-химическим режимом первого контура АЭС. Также в теплоэнергетике ионообменные смолы применяют для глубокой доочистки конденсата водяных паров, температура которого зависит от используемой системы охлаждения (обычно не превышает 323 К, но может изменяться в пределах до 358 К) [5, 6]. Наконец, возникает вопрос, можно ли с помощью температурного фактора устранить или хотя бы ослабить недостатки традиционных ионообменных процессов разделения и очистки веществ, связанные

в основном с использованием вспомогательных реагентов и образованием трудно перерабатываемых отходов в виде смешанных растворов электролитов. Есть три аспекта влияния температуры: (1) на стабильность ионообменных смол, (2) на кинетику и динамику ионного обмена и (3) на равновесные свойства, которые в той или иной степени были рассмотрены в обзорной работе [4].

Влияние температуры на равновесие ионного обмена исследовалось еще с конца 1940-х годов, в основном на сильноокислотных и сильноосновных ионообменниках полистирольного типа [7-15]. Но наше внимание привлекают иониты полиметакрилового типа, для которых еще в конце 1980-х годов было обнаружено сильное влияние температуры на равновесие обмена ионов элементов второй группы на ионы щелочных металлов из растворов с высокими концентрациями [16-19]. Эти результаты интересны тем, что значительное повышение селективности к двухзарядным ионам с температурой оказалось при обмене простых ионов, таких как Ca^{2+} - Na^+ , содержащихся во всех природных гидроминеральных

объектах, в достаточно концентрированных растворах на широко используемых промышленных ионообменниках. Поскольку такие катиониты проявляют высокую селективность к двухзарядным ионам, то значительное изменение ионного состава ионита с температурой имеет место в случае смешанных растворов солей щелочных металлов и солей двухзарядных ионов, в которых последние являются микрокомпонентами.

Была проанализирована роль температуры в некоторых процессах ионообменного разделения и очистки веществ (здесь ограничимся упоминанием обзорной работы [4]).

1. Было показано, что проведение очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей двухвалентных металлов на полиметакриловых катионитах в форме того же иона щелочного металла при высоких температурах позволяет на десятки процентов увеличивать объемы очищаемых растворов по сравнению с традиционными условиями с комнатной температурой вследствие возрастания селективности к двухвалентным металлам с температурой. Большое значение в процессах такого рода играет обнаруженное линейное возрастание энтальпии ионного обмена разнорядных ионов с температурой [20].

2. Температурные зависимости ионообменной селективности ионообменных позволяют проводить процессы разделения и очистки веществ без вспомогательных реактивов. Наиболее простой вариант процесса состоит в непрерывном пропускании одного и того же исходного раствора разделяемой смеси двух солей через слой катионита в колонне, содержащего те же разделяемые ионы, что и исходный раствор. В определенные моменты времени пропускаемый раствор и ионит в колонне в начале нагревают, а затем охлаждают. В «горячей» стадии концентрация двухзарядных ионов в филь-

trate оказывается значительно сниженной, а в «холодной» стадии – наоборот повышенной.

Рассматривая возможности использования влияния температуры на равновесие ионного обмена в ионообменных процессах, в опубликованных ранее работах до сих пор не касались возможных ограничений и сложностей, так как в исследованных системах они не проявлялись или имели малое значение. В настоящей работе представлены данные по влиянию температуры на равновесие обмена ионов цинка и натрия на полиметакриловом катионите и рассмотрены возможности его использования в разделительных процессах, в которых и проявились подобные осложнения.

Экспериментальная часть

Исследовали гелевый карбоксильный полиметакриловый катионит КБ-4П2 с 2.5% дивинилбензола в качестве сшивающего агента. При изучении равновесия ионного обмена некоторую порцию катионита в Na- форме при заданной температуре приводили в равновесие со смешанным раствором динамическим методом. Для этого через две колонки при заданной температуре (293 К или 363 К) пропускали большой избыток (по сравнению с обменной емкостью) смешанного ~2.5 н раствора солей натрия и цинка ($\text{NaNO}_3\text{-Zn(NO}_3)_2$ в одном случае и NaCl-ZnCl_2 во втором случае) с небольшой скоростью, пока не убеждались, что составы входящего и выходящего растворов не отличаются. После этого определяли состав равновесного ионита. Для этого с помощью водоструйного насоса удаляли межзеренный раствор, через колонки пропускали 0.5 н раствор HCl и в фильтрате определяли содержание ионов Zn^{2+} и Na^+ .

По результатам анализа рассчитывали эквивалентные доли ионов Zn^{2+} и Na^+ в ионите и далее коэффициент равновесия и коэффициент селективности, соответственно [21-23]

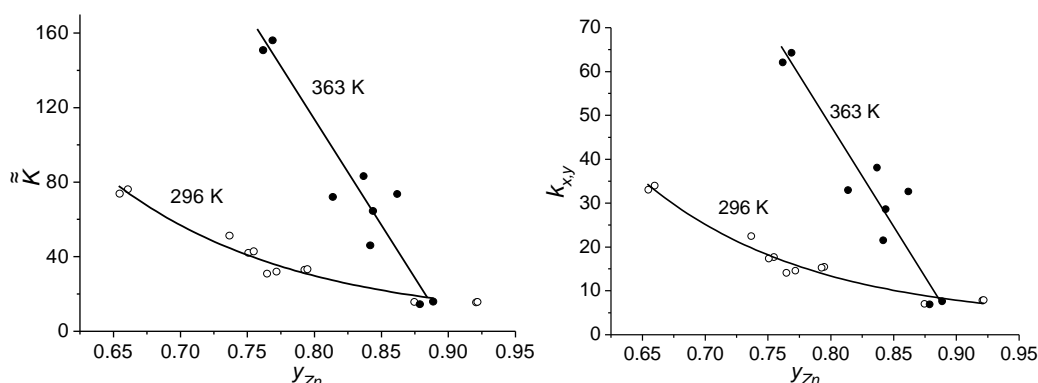


Рис. 1. Зависимости коэффициента равновесия и коэффициента селективности на катионите КБ-4П2 из раствора $\text{NaNO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ от эквивалентной доли цинка в ионите.
Fig. 1. Dependences of the equilibrium coefficient and the selectivity coefficient on KB-4P2 cation exchanger from a solution of $\text{NaNO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ of the equivalent proportion of zinc in ion-exchanger.

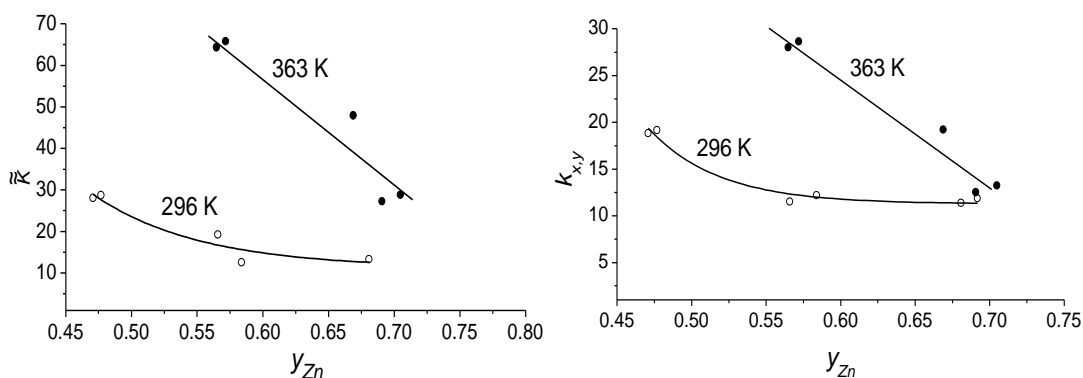


Рис. 2. Зависимости коэффициента равновесия и коэффициента селективности на катионите КБ-4П2 из раствора $\text{NaCl} - \text{ZnCl}_2$ от эквивалентной доли цинка в ионите.
Fig. 2. Dependences of the equilibrium coefficient and the selectivity coefficient on KB-4P2 cation exchanger from a $\text{NaCl} - \text{ZnCl}_2$ solution on the equivalent proportion of zinc in the ion-exchanger.

$$\approx K = \frac{y_{\text{Zn}}^{1/2}}{y_{\text{Na}}} \cdot \frac{c_{\text{Na}}}{c_{\text{Zn}}^{1/2}}, \quad (1)$$

$$k_{x,y} = \frac{y_{\text{Zn}}^{1/2}}{y_{\text{Na}}} \cdot \frac{x_{\text{Na}}}{x_{\text{Zn}}^{1/2}}, \quad (2)$$

где c_i – молярные концентрации обменивающихся ионов в растворе, x_i и y_i – их эквивалентные доли в растворе и ионообменнике соответственно. На рис. 1 и 2 представлены зависимости этих величин от эквивалентной доли иона цинка в ионите.

Динамические двухтемпературные опыты проводили следующим образом. Ионит в Na^+ -форме приводили в равновесие со смешанным ~ 2.5 н раствором солей натрия и цинка ($\text{NaNO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в одном случае и $\text{NaCl} - \text{ZnCl}_2$ во втором случае), пропуская его избыток при температуре 293 К. Далее колонну

термостатировали при температуре 363 К и через слой ионита сверху вниз пропускали с определенной скоростью тот же исходный раствор. Фильтрат собирали фракциями и анализировали на содержание ионов Zn^{2+} . После того, как состав фильтрата становился равным составу исходного раствора, колонну термостатировали при 293 К и пропускали тот же исходный раствор. Экспериментальные выходные кривые показаны на рис. 3 и 4.

Поскольку для иона цинка хорошо известна возможность образования анионных комплексов, то специально анализировали их присутствие в исследуемых растворах с помощью сильноосновного анионообменника. Через колонку с анионитом АВ-17х8 в Cl^- форме при комнат-

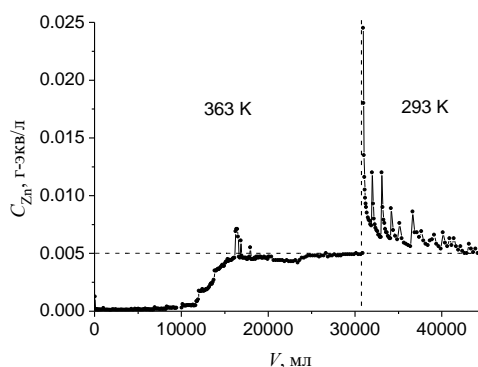


Рис. 3. Выходная кривая в двухтемпературном динамическом эксперименте с пропусканьем раствора 2.5 н NaNO₃ – 0.005 н Zn(NO₃)₂ через колонну с катионитом КБ-4П2. Высота слоя ионита 85 см, диаметр 2 см. Обменная емкость 418 мг-экв. Скорость раствора 2 см³/мин.

Fig. 3. The output curve in a two-temperature dynamic experiment with passing a solution of 2.5 n NaNO₃ – 0.005 n Zn(NO₃)₂ through a column with KB-4P2 cation exchanger. The height of the ion-exchanger layer is 85 cm, the diameter is 2 cm. The exchange capacity is 418 mg-eq.

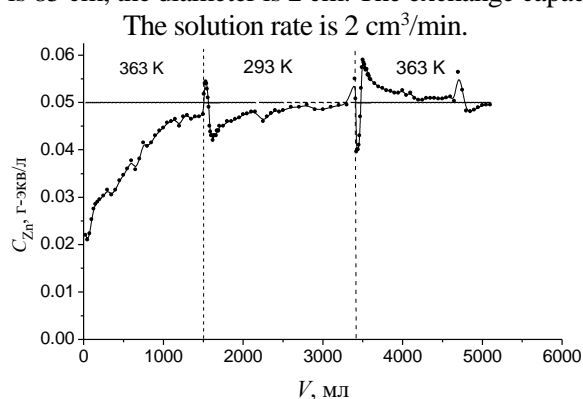


Рис. 4. Выходная кривая в двухтемпературном динамическом эксперименте с пропусканьем раствора 2.5 н NaCl – 0.05 н ZnCl₂ через колонну с катионитом КБ-4П2. Высота слоя ионита 108 см, диаметр 2 см. Обменная емкость 418 мг-экв. Скорость раствора 2.7 см³/мин.

Fig. 4. The output curve in a two-temperature dynamic experiment with passing a solution of 2.5 n NaCl – 0.05 n ZnCl₂ through a column with KB-4P2 cationite. The height of the ionite layer is 108 cm, the diameter is 2 cm. The exchange capacity is 418 mg-eq. The solution rate is 2.7 cm³/min.

ной температуре пропускали исследуемый раствор, содержащий 2.5 н NaCl и 0.1 н ZnCl₂ в одном случае и 2.5 н NaNO₃ и 0.1 н Zn(NO₃)₂ в другом случае, до установления равновесия. После этого колонку промывали водой. В полученном элюате определяли содержания ионов натрия, цинка, хлора и сравнивали с обменной емкостью анионита. Эти данные позволили судить о том, в каких формах находится цинк в растворах.

Содержание ионов натрия определяли методом пламенной-фотометрии, цинка – комплексонометрическим титрованием и хлора – меркуриметрическим методом.

Обсуждение результатов

Представленные на рис. 1 и 2 зависимости демонстрируют значительное влияние температуры и соотношения солей в системе на изотермы равновесия. Как и в изучавшихся ранее системах, включающих соли однозарядных и двухзарядных катионов, при увеличении температуры селективность полиметакрилового катионита к ионам цинка увеличивается практически во всей области состава ионита. Однако при очень большом заполнении емкости ионита ионом цинка наблюдается не только уменьшение коэффициентов равновесия, но также значительно

снижается или совсем исчезает влияние температуры.

Обращает на себя внимание то, что характеристики ионного обмена из хлоридных и нитратных систем значительно различаются. В случае хлоридной системы значения коэффициента равновесия и коэффициента селективности в основном оказались ниже величин для нитратной системы. Очевидно, это связано с возможным образованием в хлоридной системе анионных комплексов цинка, таких как $[\text{ZnCl}_3]^-$ и $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Обычно образование таких комплексов обнаруживают в солянокислых растворах [24] и используют для отделения цинка на анионообменнике от других металлов, не образующих анионные комплексы [25, 26]. Однако и в нейтральном растворе, содержащем хлорид натрия с высокой концентрацией, также допускается образование таких комплексов. Это было доказано экспериментально по методике, изложенной выше. Оказалось, что при промывании водой порции анионита АВ-17х8 с обменной емкостью 32 мг-экв, приведенной в равновесие с раствором состава 2.5 н NaCl – 0.1 н ZnCl_2 , в фильтрате оказалось 6 мг-экв Na^+ , 38 мг-экв Cl^- и 28.5 мг-экв Zn^{2+} . При этом еще 32 мг-экв Cl^- после промывания водой остались связанными с анионообменными группами. Эти результаты можно интерпретировать следующим образом. Присутствие ионов натрия в фильтрате обусловлено необменной сорбцией 6 мг-экв NaCl на анионите. Столь большое содержание ионов цинка в фильтрате и отношение этого количества к суммарному количеству хлорид-ионов в фильтрате и оставшихся связанными с анионообменными группами может быть обусловлено только образованием анионных комплексов (преимущественно $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$) в смешанном растворе 2.5 н NaCl – 0.1 н ZnCl_2 , их сорбцией анионитом и последующем разрушением при промывании водой.

Проведение аналогичного опыта на анионите с раствором, содержащим 2.5 н

NaNO_3 и 0.1 н $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, показало отсутствие сорбции цинка анионитом, а, следовательно, и отсутствие анионных комплексов цинка в растворе.

В целом, можно говорить об очень высокой селективности полиметакрилового катионита к иону цинка в нитратной системе и об очень значительном увеличении селективности с температурой в достаточно широкой области составов ионита. В то же время в хлоридной системе селективность сорбции цинка полиметакриловым катионитом ниже из-за конкуренции за его связывание между ионитом и хлорид-ионами в растворе.

На основании данных рис. 1 и 2 можно было бы допустить, что в данной системе можно использовать разные варианты техники безреагентной двухтемпературной очистки раствора хлорида натрия от примеси ионов цинка. Однако эксперименты, результаты которых представлены на рис. 3 и 4, показали, что в данной системе имеют место ограничения и сложности, препятствующие такому процессу.

Видно, что, когда через ионит, при температуре 293 К приведенный в начале в равновесие с раствором, содержащим 2.5 н NaNO_3 и 0.005 н $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в одном случае и 2.5 н NaCl и 0.05 н ZnCl_2 во втором случае, пропускается тот же самый раствор, но уже при повышенной температур 363 К, в некотором объеме фильтрата обнаруживается снижение концентрации ионов цинка. В нитратной системе в большом объеме концентрация цинка оказывается сниженной в 50 раз (в аналогичном эксперименте с CaCl_2 наблюдалось снижение концентрации лишь в 7 раз [27]). При этом ионит дополнительно сорбировал 69 мг-экв ионов цинка, т.е. повышение температуры позволило на 20% увеличить сорбцию цинка ионитом по сравнению с комнатной температурой.

Однако после того как ионит в нитратной системе пришел в равновесие с исходным раствором при температуре

363 К, при последующем понижении температуры и пропускании того самого исходного раствора количество вытесненного цинка (22 мг-экв) оказывается значительно меньше того количества, которое сорбировалось в «горячей» стадии.

Можно говорить, что в этом эксперименте (рис. 3) проявилось образование двух разных стационарных состояний ионита при контакте с одним и тем же смешанным раствором при температуре 293 К. Одно стационарное и равновесное состояние образовалось на предварительном этапе, когда при температуре 293 К через ионит в Na-форме пропусклся исходный смешанный раствор. Второе стационарное состояние образовалось, когда через ионит с дополнительно сорбированным при высокой температуре цинком далее при температуре 293 К пропустили тот же исходный раствор. Эти два состояния различаются содержаниями цинка: во втором из них содержание цинка больше, чем в первом.

Возможность образования разных стационарных состояний в ионном обмене ранее не обсуждалась в литературе. Отметим только, что в нашей работе [28] было обнаружено, что разные стационарные степени набухания (размеры гранулы) устанавливаются при помещении в водный раствор NiCl_2 сферической гранулы полиметакрилового катионита в Na-форме в исходном сухом состоянии и затем той же гранулы в Na-форме, но уже предварительно набухшей в воде. Кроме того, еще раньше в работе [29] было обнаружено, что влагосодержание сколлапсировавшего термочувствительного слабосшитого поли-N-изопропилакриламидного геля может зависеть от размера частицы, что объяснялось образованием поверхностной жесткой «корки», которая не позволяла полностью сжиматься полимерной сетки внутри частицы. То, что воздействие поверхностного давления на частицы полимерного геля может изменять влагосодержание, было показано в прямом эксперименте [30].

Причину образования разных стационарных состояний при ионном обмене на полиметакриловом катионите объясняют результаты нашей работы [31]. В ней были изучены упруго-пластические свойства зерен ионитов. Было показано, что в растворе хлорида натрия зерно полиметакрилового катионита в Na-форме проявляет упругие свойства – зерно восстанавливает свой размер после вертикального нагружения и последующей разгрузки. То же самое имеет место и в случае Ca-формы ионита в разбавленном растворе хлорида кальция. Иное поведение в растворах хлорида никеля: ионит сжимается, становится неупругим жестким материалом, для которого даже при повышенных механических нагрузках величина упругих деформаций сжатия очень невелика и проявляется его пластичность, т.к. после снятия нагрузки зерно не восстанавливает свой размер. Таким образом, и причиной описанных выше результатов является то, что в растворе, содержащем хлорид цинка, полиметакриловый ионит становится неупругим жестким материалом.

Тот же вывод об образовании разных стационарных состояний можно сделать и на основании данных эксперимента со смешанным хлоридным раствором 2.5 н NaCl и 0.05 н ZnCl_2 (рис. 4). Когда через ионит, при температуре 293 К приведенный в начале в равновесие с раствором, содержащим 2.5 н NaCl и 0.05 н ZnCl_2 , был пропущен тот же самый раствор, но уже при повышенной температуре 363 К, в некотором объеме фильтрата обнаруживается снижение концентрации ионов цинка (дополнительно сорбировалось 16 мг-экв ионов цинка). Но последующее понижение температуры не привело к вытеснению в раствор «избыточно» сорбированного в «горячей» стадии цинка. В данном случае к уже отмеченному свойству полиметакрилового катионита, возможно, добавляется влияние температуры на устойчивость хлоридных комплексов.

Заключение

Таким образом, результаты данной работы показали высокую селективность полиметакрилового катионита к иону цинка из концентрированных растворов хлорида и нитрата натрия, а также увеличение селективности при повышении температуры. Оказалось также, что селективность в нитратной системе выше, чем в хлоридной системе из-за образования хлоридных анионных комплексов цинка в концентрированном растворе хлорида натрия.

Очевидно, что проведение очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей цинка на полиметакриловых катионитах в форме того же иона щелочного металла при высоких температурах позволяет увеличивать объемы очищаемых растворов по сравнению с традиционными условиями с комнатной температурой. Однако этот положительный эффект проявляется в случае нитратной системы и очень малозначим в хлоридной системе из-за образования анионных хлоридных комплексов цинка в растворе.

Список литературы/References

1. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996; 208(1): 23-45. <https://doi.org/10.1007/BF02039748>
2. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual temperature methods of separation and concentration of elements in ion exchange columns. In: *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*, Vol. 20, Ed.: A.K. SenGupta. Taylor & Francis Group, CRC Press. 2010: 171-232.
3. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. Dual-temperature ion exchange: A review. *React. Func. Polym.*

В то же время применение техники двухтемпературного безреагентного разделения в случае систем с солями цинка не удастся. После того как ионит в колонне приходит в равновесие с исходным раствором смеси солей натрия и цинка при повышенной температуре, при последующем понижении температуры и селективности ионита к цинку при пропускании того самого исходного раствора эффективного и полного вытеснения избыточно сорбированного цинка не наблюдается. Таким образом, в случае смешанного раствора солей натрия и цинка образуются два различающихся стационарных состояния полиметакрилового катионита. Причиной этого является очень высокая селективность ионита к иону цинка, в результате чего в растворе, содержащем хлорид цинка, полиметакриловый ионит становится неупругим жестким материалом.

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.

2010; 70(8): 521-530. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.002>

4. Ivanov V. A., Khamizov R. K. Role of temperature in ion-exchange processes of separation and purification. In: *Ion-exchange chromatography and related techniques* (Eds: P. Nesterenko, C. Poole, Y. Sun) Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2024: 591-614.

5. Van der Poll E.F., Sadie O. High AVT regime at Matimba power station impact on air cooled condensers and condensate polishing plant. *Proc. ESCOM Power Plant Chemistry Symposium*. Midrand, South Africa. 1994.

6. Ivanov V.A., Khamizov R.Kh. Ionnyi obmen. Kn.: *Vysokochistye veshchestva* (Red.: Churbanov M.F., Karpov Yu.A., Zlomanov V.P., Fyodorov V.A.). M., Nauchnyi mir. 2018: 105-139. (In Russ.).



7. Gregor H.P., Bregman J.I. Studies on ion exchange resins. IV. Selectivity coefficients of various cation exchangers towards univalent cations. *J. Colloid Sci.* 1951; 6(4): 323-347. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(51\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(51)90003-7)
8. Myers G.E., Boyd G.E. A thermodynamic calculation of cation exchange selectivities. *J. Phys. Chem.* 1956; 60(5): 521-529. <https://doi.org/10.1021/j150539a003>
9. Bonner O.D., Smith L.L. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. I. The sodium-hydrogen and cupric-hydrogen exchanges. *J. Phys. Chem.* 1957; 61(12): 1614-1617. <https://doi.org/10.1021/j150558a009>
10. Matorina A.A., Popov A.N. Vliyanie temperatury na sostoyanie ionoobmennogo равновесия. II Temperaturnye izmeneniya ionoobmennoi adsorbции na sulfosmolakh. // *Zhurn. Fiz. Khim.* 1958; 32(12): 2772-2779. (In Russ.).
11. Bonner O.D., Pruett R.R. The effect of temperature on ion exchange equilibria. II. The ammonium-hydrogen and thallous-hydrogen exchanges. *J. Phys. Chem.* 1959; 63(9): 1417-1420. <https://doi.org/10.1021/j150579a019>
12. Bonner O.D., Pruett R.R. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. III. Exchanges involving some divalent ions. *J. Phys. Chem.* 1959; 63(9): 1420-1423. <https://doi.org/10.1021/j150579a020>
13. Kraus K.A., Raridon R.J. Temperature dependence of some cation exchange equilibria in the range 0 to 200°. *J. Phys. Chem.* 1959; 63(11): 1901-1907. <https://doi.org/10.1021/j150581a026>
14. Kraus K.A., Raridon R.J., Holcomb D.L. Anion exchange studies: a column method for measurement of ion exchange equilibria at high temperature. Temperature coefficient of the $\text{Br}^- - \text{Cl}^-$ exchange reaction. *Chromatogr.* 1960; 3(1): 178-179. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)96974-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)96974-2)
15. Bonner O.D., Dickel G., Brümmer H. The temperature and counter-ion dependency of cation exchange equilibria. *Z. Phys. Chem.* 1960; 259(1-2): 81-89. https://doi.org/10.1524/zpch.1960.25.1_2.081
16. Timofeevskaya V.D., Ivanov V.A., Gorshkov V.I. Influence of temperature on the equilibrium of $\text{Na}^+ - \text{Me}^{2+}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}$) exchange on KB-4 carboxyl cationite. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1988; 62(9): 2531-2534. (In Russ.).
17. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Eliseeva T.V. Vliyanie temperatury na равновесие обмена ионов $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ na karboksilnykh ionitakh. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1991; 65(9): 2455-2460. (In Russ.)
18. Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V. Influence of temperature on ion-exchange equilibrium accompanied by complex formation in resins. *React. Func. Polymers.* 1998; 38(2-3): 205-218. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00162-4)
19. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V., Gorshkov V.I. E'ksperimental'noe issledovanie vliyaniya temperatury na равновесие обмена разноразрядных ионов на нерастворимых сшитых полиэлектrolитах. *Zhurn. fiz. ximii.* 2000; 74(4): 734-738. (In Russ.)
20. Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T., Kargov S.I. Superheated solutions in dual-temperature ion exchange separations. *React. Func. Polym.* 2018; 122(1): 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.009>
21. Harjula R., Lehto J. The international workshop on uniform and reliable nomenclature, formulations and experimentation for ion exchange, Helsinki, Finland, May 30-June 1, 1994. *React. Func. Polym.* 1995; 27(2): 147-153. [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)00039-I](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)00039-I)
22. Harjula R., Lehto J. Memorandum mezhdunarodnogo simpoziuma po unifikacii nomenklatury, formulirovok i eksperimentalnykh metodov pri izuchenii

processov ionnogo obmena. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1996; 70(9): 1723-1725. (In Russ.)

23. Ivanov V.A., Karpyuk E.A. Nekotorye aspekty termodinamiki ionnogo obmena. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy.* 2015; 15(1): 19-34. (In Russ.)

24. Kraus K.A., Moore G.E. Anion Exchange Studies. VI. The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 1953; 75(6): 1460-1462. <https://doi.org/10.1021/ja01102a054>

25. Riman V., Uolton G. Ionoobmennaya khromatografiya v analiticheskoi khimii. M., Mir, 1973: 359-360. (In Russ.)

26. Skorokhodov V.I., Radionov B.K., Goryaeva Yu.O. Sorbtsiya kompleksnykh ionov tsinka ionitami iz khloridnykh rastvorov. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2004; 77(9): 1456-1461. (In Russ.)

27. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I. Ion-exchange separation of alkali and alkaline earth ions in concentrated solutions based on temperature changes. *React. Func. Polym.* 1992; 17(1): 101-107. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(92\)90575-M](https://doi.org/10.1016/0923-1137(92)90575-M)

28. Karpyuk E.A., Titova O.I., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Kargov S.I., Ivanov V.A. Complex formation of divalent cations with carboxylic acid resins as a factor determining different stationary states of their swelling. *Solv. Ext. Ion Exch.* 2016; 34(4): 362-374. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1155898>

29. Park C.-H., Orozco-Avila I. Concentrating cellulases using a temperature-sensitive hydrogels: Effect of gel particle size and geometry. *Biotechnol. Prog.* 1993; 9(6): 640-646. <https://doi.org/10.1021/bp00024a011>

30. Vervoort S., Patlazhan S., Weyts J., Budtova T. Solvent release from highly swollen gels under compression. *Polymer.* 2005; 46(1): 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.046>

31. Karpyuk E.A., Pastukhov A.V., Gavlina O.T., Kargov S.I., Ivanov V.A. Uprugo-plasticheskie svoystva ionoobmennikov na osnove sshitykh polielektrolitov. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy.* 2024; 24(2): 170-179. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12123> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

О.Т. Гавлина – к.х.н., старший научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Е.А. Карпюк – к.х.н., доцент, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В.А. Иванов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

С.И. Каргов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

O.T. Gavlina – Doctor of Chemistry, Senior Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ogavlina@mail.ru

E.A. Karpyuk – Doctor of Chemistry, Docent. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, 89261204843, kat_il@mail.ru

V.I. Ivanov – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ivanov@phys.chem.msu.ru

S.I. Kargov – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, skargov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 17.06.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 04.09.2024.

The article was submitted 17.06.2024; approved after reviewing 26.08.2024; accepted for publication 04.09.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12584

Сорбция флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, на октадецилсиликагеле в условиях ОФ ВЭЖХ

Варвара Михайловна Разницына [✉], Роман Владимирович Шафигулин,
Кирилл Юрьевич Виноградов, Анжела Владимировна Буланова

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

Аннотация. Флавоноиды представляют собой биологически активные соединения, содержащиеся в лекарственных растениях и широко использующиеся при производстве фитопрепаратов. В связи с этим, важным аспектом при их качественном и количественном определении методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) является изучение взаимосвязи структуры сорбатов с их удерживанием и изучение влияния различных добавок на хроматографический анализ. В работе исследовано влияние структуры некоторых флавоноидов на их удерживание в системах «водно-ацетонитрильный раствор – имидазолиевая ионная жидкость (ИЖ) – октадецилсиликагель». В качестве специфических добавок в элюент использовали следующие ИЖ: 1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромид [C4dMIM][Br], 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C4MIM][Br], 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C6MIM][Br], 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C10MIM][Br], 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат [C4dMIM][BF₄], 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C6MIM][BF₄], 1-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C10MIM][BF₄]. Показано, что одним из определяющих факторов, влияющих на удерживание, является планарность флавоноидов. Установлено, что планарные молекулы агликонов флавоноидов удерживаются на октадецилсиликагеле в водно-ацетонитрильных системах с ИЖ значительно сильнее, чем гликозиды флавоноидов. Показано, что природа и структура ИЖ, используемой в качестве специфической добавки к водно-ацетонитрильному элюенту, значительно изменяет величину факторов удерживания исследуемых флавоноидов. В частности, установлено, что факторы удерживания флавоноидов увеличиваются в системах с бромидными ИЖ в следующем ряду: [C4dMIM][Br] < [C4MIM][Br] < [C6MIM][Br] < [C10MIM][Br]. Удерживание флавоноидов в системах с бромидными имидазолиевыми ИЖ выше, чем в системах с аналогичными тетрафторборатными ИЖ ([C6MIM][BF₄] < [C6MIM][Br] и [C10MIM][BF₄] < [C10MIM][Br]). Обратная тенденция наблюдается для ИЖ, содержащих дополнительную метильную группу во втором положении имидазольного кольца: удерживание с бромидной ИЖ ниже, чем с тетрафторборатной ИЖ ([C4dMIM][BF₄] > [C4dMIM][Br]). Изменения факторов удерживания в системах с различными ИЖ связано с изменением гидрофобного эффекта в системе, за счет различного влияния космотропного и хаотропного эффектов катионов и анионов ИЖ на водно-ацетонитрильный раствор. Проанализированы концентрационные зависимости факторов удерживания в рамках моделей Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера (диапазон содержания ацетонитрила 20÷40 об.%). Получены соответствующие линейные уравнения, характеризующиеся высокими значениями коэффициентов детерминации, для которых найдены значения угловых коэффициентов в рамках рассматриваемых моделей.

Ключевые слова: флавоноиды, сорбция, ОФ ВЭЖХ, октадецилсиликагель, имидазолиевые ионные жидкости

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00397, <https://rscf.ru/project/23-23-00397/>.

Для цитирования: Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Буланова А.В. Сорбция флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, на октадецилсиликагеле в условиях ОФ ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 975-993. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12584>

Original article

Sorption of flavonoids from aqueous acetonitrile solutions containing imidazolium ionic liquids on octadecyl silica gel under RP-HPLC conditions

Varvara M. Raznitsyna[✉], Roman V. Shafigulin, Kirill Yu. Vinogradov, Andzhela V. Bulanova

Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation, v_rznitsyna@mail.ru [✉]

Abstract. Flavonoids are biologically active compounds in medicinal plants, they are widely used in the production of herbal medicines. In this regard, it is important to study the relationship between the structure of sorbates and their retention and to understand the influence of various additives on the chromatographic analysis for their qualitative and quantitative determination by reversed-phase HPLC (RP HPLC). In this paper, we studied the influence of the structure of some flavonoids on their retention in the aqueous acetonitrile solution/imidazolium ionic liquid (IL)/octadecyl silica gel systems. The following ILs were used as specific additives to the eluent: 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bromide [C4dMIM][Br], 1-butyl-3-methylimidazolium bromide [C4MIM][Br], 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide [C6MIM][Br], 1-decyl-3-methylimidazolium bromide [C10MIM][Br], 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate [C4dMIM][BF₄], 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [C6MIM][BF₄], 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [C10MIM][BF₄]. It was shown that the planarity of flavonoids is one of the main factors influencing the retention. It was found that planar molecules of flavonoid aglycones are retained on octadecyl silica gel in aqueous acetonitrile systems containing ILs much better than flavonoid glycosides. It was determined that the nature and structure of the IL used as a specific additive to the aqueous acetonitrile eluent significantly change the retention factors of the studied flavonoids. In particular, it was found that retention factors of flavonoids increase in systems with bromide ILs in the following series: [C₄dMIM][Br]<[C₄MIM][Br]<[C₆MIM][Br]<[C₁₀MIM][Br]. The retention of flavonoids in systems with imidazolium bromide ILs is greater than in systems with similar tetrafluoroborate ILs: ([C₆MIM][BF₄]<[C₆MIM][Br] and [C₁₀MIM][BF₄]<[C₁₀MIM][Br]). ILs containing an additional methyl group in the 2-position of the imidazole ring show the opposite trend: the retention factor with bromide ILs is lower than with tetrafluoroborate ILs ([C₄dMIM][BF₄]>[C₄dMIM][Br]). Changes in the retention factors in systems with different ILs are associated with changes in the hydrophobic effect in the system due to the different impacts of the cosmotropic and chaotropic effects of IL cations and anions on the aqueous acetonitrile solution. We analysed the concentration dependences of retention factors using the Snyder-Sochevinsky and Sochevinsky-Wachtmeister models (the range of acetonitrile content was 20÷40 vol.%). We obtained the corresponding linear equations with high values of the determination coefficients, which were used to find the angular coefficients within the considered models.

Keywords: flavonoids, sorption, RP HPLC, octadecyl silica gel, imidazolium ionic liquids.

Acknowledgements: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 23-23-00397, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00397/>.

For citation: Raznitsyna V.M., Shafigulin R.V., Vinogradov K.Yu., Bulanova A.V. Sorption of flavonoids from aqueous acetonitrile solutions containing imidazolium ionic liquids on octadecyl silica gel under RP-HPLC conditions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 975-993. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12584>

Введение

Флавоноиды представляют собой полифенольные соединения сложного строения, которые широко распространены в растительном сырье. Этот класс веществ привлекает внимание благодаря ряду фармакологических и биологически активных свойств, за счет чего флавоноиды имеют большую пищевую и лекарственную ценность. Они способствуют профилактике сердечно-сосудистых заболева-

ний, обладают антиоксидантными, противомикробными и противовоспалительными свойствами [1, 2]. Обращенно-фазовая ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) является одним из распространенных и универсальных методов качественного и количественного анализа состава лекарственного растительного сырья. Анализ растительных объектов сложен, поскольку в составе анализируемых образцов нередко содержится большое число фенольных соединений схожего строения и близких физико-химических свойств, что приводит к

проблемам с разделением компонентов смеси и наложению хроматографических пиков [3]. В связи с этим, подбор оптимальных хроматографических условий для разделения многокомпонентных смесей является сложной и актуальной задачей, требующей новых современных подходов, обеспечивающих наибольшую эффективность процесса. Одним из способов воздействия на селективность и эффективность хроматографического разделения является подбор органического растворителя и состава подвижной фазы, а также использование специфических добавок в элюент, например, кислот, буферных растворов или ионных жидкостей [4, 5].

Ионные жидкости (ИЖ) – соли, имеющие двойственную природу и находящиеся в жидком состоянии при температуре ниже 100°C, являются объектами исследования многих ученых [6]. Благодаря совокупности уникальных физико-химических свойств (хорошая растворяющая способность, низкое давление паров, высокая полярность, негорючесть и нетоксичность) ИЖ используются как «зеленые» растворители в катализе, органическом синтезе, экстракции, электрохимии, процессах разделения, успешно заменяя обычные летучие и токсичные органические растворители (метанол, ацетонитрил, тетрагидрофуран, ацетон) [6, 7]. ИЖ имеют высокую вязкость, но обладают хорошей растворимостью в воде и органических растворителях, поэтому чаще ИЖ используются в качестве модификаторов электрофоретических и хроматографических систем. В ряде работ показано, что природа ИЖ и их концентрация влияет на время удерживания аналитов и форму их пиков [5, 8-12]. Наиболее распространенными сорбентами в ОФ ВЭЖХ служат силикагели с привитыми алкильными группами [13]. Предполагается, что ИЖ могут действовать как подаватели остаточных силанольных групп сорбентов на основе кремнезема, что мо-

жет способствовать увеличению эффективности процесса и селективности разделения [9, 14, 15]. Катионы ИЖ эффективно экранируют силанольные группы в ионизированном состоянии за счет электростатических взаимодействий, снижая их активность [15]. При определенных условиях анализа возможны случаи динамического модифицирования сорбента ионными жидкостями и реализация варианта гидрофильной хроматографии (HILIC) [9, 16, 17]. Отмечается, что ИЖ могут образовывать ионные пары различной степени гидрофобности с анализируемыми веществами, которые дальше участвуют в процессе сорбции [18, 19]. Наконец, может происходить конкурентная сорбция между молекулами ИЖ и анализируемыми веществами на границе раздела фаз [20]. Таким образом, в системах с ИЖ может реализовываться сложный механизм удерживания, включающий различные типы взаимодействий.

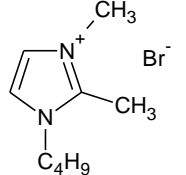
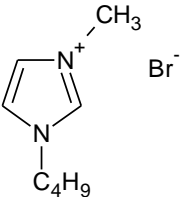
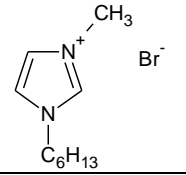
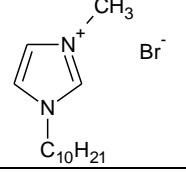
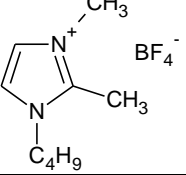
В работе [20] изучено влияние имидазолиевых ИЖ на удерживание четырех флавоноидов в ОФ ВЭЖХ в водно-ацетонитрильных системах без подкисления элюента (рН составлял около 6). Настоящее исследование является продолжением работы по изучению влияния ионных жидкостей на сорбцию биологически активных соединений в условиях ОФ ВЭЖХ. Расширен набор флавоноидов и имидазолиевых ИЖ, а также в водно-ацетонитрильные элюенты была добавлена трифторуксусная кислота для создания кислого значения рН среды.

Цель работы заключается в изучении влияния природы и структуры имидазолиевых ионных жидкостей на сорбцию некоторых флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов на октадецилсиликагеле в условиях ОФ ВЭЖХ.

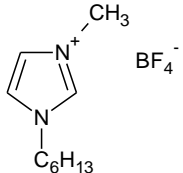
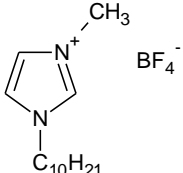
Экспериментальная часть

Исследования проводили в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Все эксперименты выполняли в

Таблица 1. Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры ионных жидкостей
Table 1. Structural formulas and some physicochemical parameters of ionic liquids

Название и структурная формула	Mr, г/моль	Т.пл., °C	Плотность (ρ), г/см ³	LogP	Rotable Bond Count	Heavy Atom Count	Е _т (30), ккал·моль ⁻¹
1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромид [C ₄ dMIM][Br] 	233.15	104	1.294 (25°C)	4.223	3	12	—
1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C ₄ MIM][Br] 	219.12	65-75	1.300 (25°C)	3.590	3	11	51.61
1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C ₆ MIM][Br] 	247.18	-54.9	1.230 (25°C)	4.728	5	13	50.5
1-децил-3-метилимидазолий бромид [C ₁₀ MIM][Br] 	303.28	30	1.130 (25°C)	7.004	9	17	—
1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат [C ₄ dMIM][BF ₄] 	240.05	38 - 40	1.198 (20°C)	5.298	3	16	49.4

Продолжение табл. 1

1-гексил-3-мети- лимидазолий тет- рафторборат [C ₆ MIM][BF ₄] 	254.08	–82	1.149 (20°C)	6.200	5	17	53.6
1-децил-3-мети- лимидазолий тет- рафторборат [C ₁₀ MIM][BF ₄] 	310.18	–4	1.064 (25°C)	8.476	9	21	–

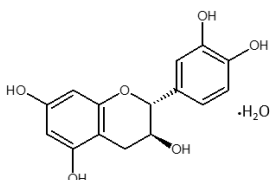
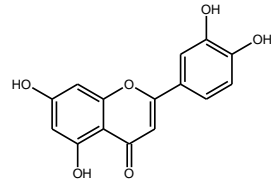
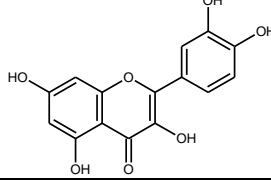
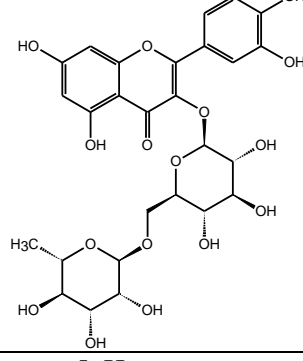
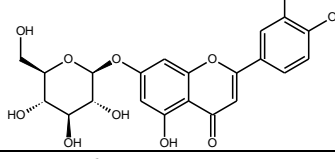
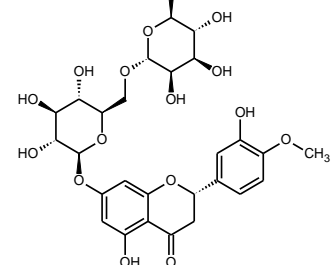
линейной области изотермы сорбции (область Генри) с предельно разбавленными растворами сорбатов. Подтверждением этому являлись симметричные хроматографические пики сорбатов и неизменность их времени выхода (в пределах ошибки эксперимента) при увеличении и уменьшении объема вводимой пробы в 3 раза от экспериментально используемой в работе. Эксперименты выполняли на жидкостном хроматографе Милихром А-02 со спектрофотометрическим детектором. Детектирование проводили при различных длинах волн (254, 280, 300 нм). Использовали неполярный коммерческих сорбент: октадецилсиликагель ProntoSil 120-5-C18 AQ – размер зерна 5 мкм, удельная площадью поверхности – 300 м²/г. Размер колонки – 75×2 мм. Температура колонки поддерживалась с помощью твердотельного электрического термостата (35°C). Хроматографические эксперименты проводили в изократическом режиме элюирования. Скорость потока элюента – 50 мкл/мин. Использовали водно-ацетонитрильные смеси в достаточно широком диапазоне концентраций (вода/ацетонитрил – 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40 об.%). Для создания

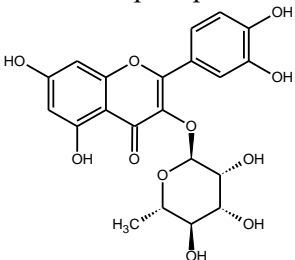
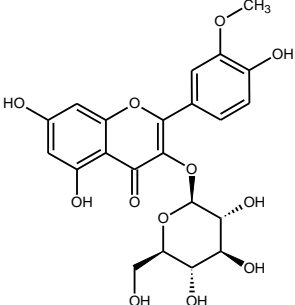
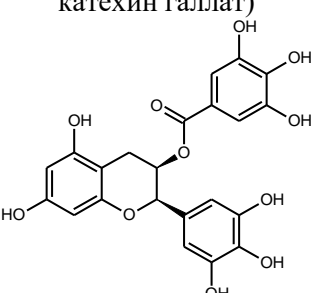
рН среды добавляли 0.1 об.% трифторуксусной кислоты (ТФУ) (рН≈2). Перед началом хроматографического анализа элюенты дегазировали на ультразвуковой установке «МЭЛФИЗ». В качестве специфических модификаторов водно-ацетонитрильного элюента использовали коммерческие имидазолиевые ионные жидкости (ИЖ) (чистота > 96%), приобретенные у фирм «Sigma-Aldrich» (Германия), «abcg» (Германия) и «BLDpharm» (Китай). Растворы ИЖ готовили путем растворения соответствующих навесок в элюенте с последующей ультразвуковой обработкой. Наиболее оптимальная экспериментально установленная концентрация ИЖ – 2.64 ммоль/дм³. Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры используемых ИЖ приведены в таблице 1.

В качестве сорбатов использовали коммерческие стандарты флавоноидов (чистота > 98%), приобретенные у фирм «Sigma-Aldrich» (Германия), «abcg» (Германия) и «BLDpharm» (Китай). В таблице 2 приведены структурные формулы и некоторые физико-химические параметры исследуемых соединений. Расчёт молекулярных параметров сорбатов проводили

Таблица 2. Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры исследуемых соединений

Table 2. Structural formulas and some physicochemical parameters of the studied compounds

	Dipole Moment Debye	Polarizability (α), a.u.	Van der Waals volume, \AA^3	Van der Waals surface, \AA^2
<p>1. (+)-катехин гидрат</p> 	6.89	207.32	251.12	284.13
<p>2. Лютеолин</p> 	6.78	270.26	237.02	265.72
<p>3. Кверцетин</p> 	6.30	286.14	243.89	271.26
<p>4. Рутин</p> 	6.47	484.63	499.75	547.40
<p>5. Цинарозид</p> 	13.72	376.15	369.42	416.33
<p>6. Гесперидин</p> 	11.82	415.26	520.54	579.41

Продолжение табл. 2				
<p>7. Кверцитрин</p> 	11.56	369.71	371.26	416.74
<p>8. Изорамнетин-3-O-Glc</p> 	9.21	397.57	395.17	439.10
<p>9. (-)-EGCG ((-)-эпигалло- катехин галлат)</p> 	2.83	358.01	376.04	426.74

*Дальнейшая нумерация сорбатов соответствует нумерации в Таблице 2

путём квантово-химического моделирования структур молекул с последующей дополнительной обработкой оптимизированных структур. Квантово-химическое моделирование осуществляли при помощи программного обеспечения Gaussian 09 с применением функционала плотности B3LYP и базиса CC-pVDZ и учётом растворителя – ацетонитрила, методом самосогласованного реакционного поля SCRF (Self-Consistent Reaction Field).

По экспериментально полученным временам удерживания сорбатов были рассчитаны факторы удерживания (k) соединений в каждой хроматографической системе. Мертвое время определяли по времени выхода системного пика, возникающего как отклик на изменение давле-

ния при вводе пробы. Время удерживания определяли, как среднюю величину из 5 параллельных экспериментов. Ошибка, рассчитываемая как среднеквадратическое отклонение, в определении факторов удерживания не превышала 3%.

Полуэмпирические модели Снайдера-Сочевинского (1) и Сочевинского-Вахтмейстера (2) использовались для изучения влияния состава элюента на сорбцию исследуемых органических соединений.

Модель Снайдера-Сочевинского основана на представлениях о конкурентной сорбции на поверхности сорбента и изначально была разработана для нормально-фазового варианта хроматографии с локализованной сорбцией с образованием водородных связей. В настоящее время эта модель применяется и для описания

механизма удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Модель Снайдера-Сочевинского описывается уравнением, отражающим зависимость логарифма фактора удерживания ($\log k$) от логарифма мольной доли органического модификатора подвижной фазы:

$$\log k = a - n \log X_m, \quad (1)$$

где a – константа, характеризующая компоненты растворителя; n – число молекул органического модификатора, вытесняемых при сорбции одной молекулой сорбата; X_m – мольная доля органического модификатора подвижной фазы [21-23].

Для описания удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ используется уравнение Сочевинского-Вахтмейстера:

$$\log k = \log k_w - S\varphi, \quad (2)$$

где $\log k_w$ – логарифм фактора удерживания соединений при 100%-ом содержании воды в водно-органическом элюенте; S – угловой коэффициент, указывающий на интенсивность изменения фактора удерживания сорбатов от концентрации органического модификатора;

φ – объемная доля органического модификатора в элюенте [21, 23-26].

Обсуждение результатов

Удерживание флавоноидов в зависимости от их строения. Установлено, что порядок выхода исследуемых флавоноидов не меняется в зависимости от природы и структуры имидазолиевых ИЖ, содержащихся в водно-ацетонитрильном элюенте. На рис. 1 представлена сравнительная диаграмма по факторам удерживания использованных флавоноидов на октадецилсиликагеле в зависимости от их строения.

Установлено, что агликоны флавоноидов (лютеолин и кверцетин (сорбаты №№2 и 3 соответственно)) удерживаются на октадецилсиликагеле гораздо сильнее гликозидов флавоноидов (рутин, цинарозид, гесперидин, кверцитрин и изорамнетин-3-O-Glc (сорбаты №№ 4-8)). Вероятно, реализуется распределительный ме-

ханизм удерживания флавоноидов в исследуемой хроматографической системе. Происходит выталкивание менее полярных молекул флавоноидов на границу раздела из полярного водно-ацетонитрильного элюента (реализация гидрофобного эффекта полярного элюента) [27] и дальнейшее проникновение определенной части молекул в слой октадецилсиликагеля. Можно предположить, что флавоновый каркас молекул проникает во внутреннее пространство октадецилсиликагеля, а углеводный заместитель располагается над его поверхностью. Вероятно, сорбция неплоских и конформационно подвижных гликозидов флавоноидов протекает не только в слое сорбента, но и на поверхности за счет углеводного заместителя. Углеводный фрагмент молекулы способен к специфическим взаимодействиям с компонентами водно-ацетонитрильного элюента, за счет чего снижается степень проникновения агликоновой части молекулы в слой сорбента, и сорбция таких производных флавоноидов уменьшается, по сравнению с агликонами. Подобный механизм можно сопоставить с известным в литературе, так называемым «поплавочным» механизмом удерживания [28].

Отмечено, что моногликозидные производные флавоноидов удерживаются в условиях ОФ ВЭЖХ сильнее дигликозидных производных (например, дигликозид рутина элюируется раньше моногликозидов кверцитрина и изорамнетин-3-O-Glc). Это можно объяснить тем, что более объемный гликозидный заместитель сильнее взаимодействует с компонентами водно-органического элюента и не позволяет более глубоко проникать в объем октадецилсиликагеля агликоновой части соответствующих молекул. Исключение составляет пара сорбатов №№ 5 и 6 (цинарозид/гесперидин). Обе молекулы имеют углеводные заместители в 7 положении и элюируются

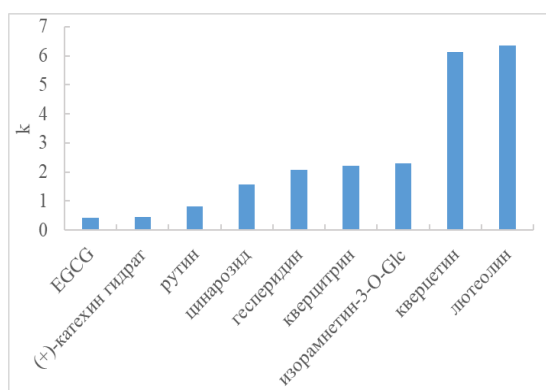


Рис 1. Порядок выхода флавоноидов на октадецилсиликагеле в зависимости от их строения (вода/ацетонитрил –75/25 об.%, 0,1% ТФУ, 35 °С).

Fig. 1. The order of flavonoids elution on octadecyl silica gel depending on their structure (water/acetonitrile –75/25 vol.%, 0.1% TFA, 35°C).

практически одновременно. По-видимому, это связано с различным строением агликоновой части этих соединений.

Реализуемый распределительный механизм удовлетворительно описывает удерживание в ряду родственных флавоноидов, относящихся к классу флавонов (лютеолин и цинарозид (сорбаты №№ 2, 5)) и флавонолов (кверцетин, рутин, кверцитрин, изорамнетин-3-O-Glc (сорбаты №№ 3, 4, 7, 8)). Установлено, что появление в структуре флавоноида более объемного полярного углеводного заместителя приводит к уменьшению удерживания соответствующих флавоноидов на октадецилсиликагеле: кверцетин > изорамнетин-3-O-Glc > кверцитрин > рутин. Кверцитрин (сорбат № 7) удерживается слабее изорамнетин-3-O-Glc (сорбат № 8), вследствие различий не только в гликозидном фрагменте, но и в флавоновом каркасе молекулы в 3'(5') положении (-ОН и -ОСН₃ группы).

При рассмотрении зависимости между фактором удерживания и дипольным моментом (рис. 2) наблюдается корреляция для большинства рассматриваемых соединений, включая флавоноиды различных классов (флавоны, флавонолы и флаваноны). Из корреляционной зависимости выбиваются производные катехинов

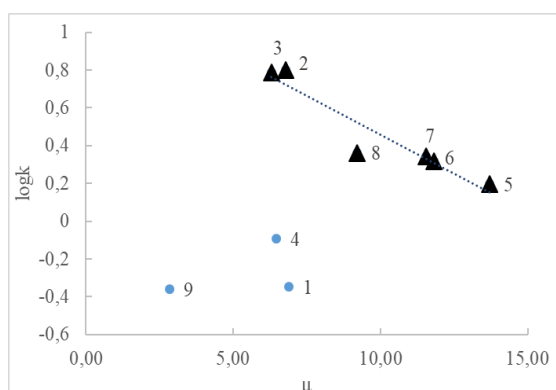


Рис 2. Зависимость факторов удерживания флавоноидов от их дипольных моментов в системах без добавок ИЖ.

Fig. 2. Dependence of flavonoid retention factors on their dipole moments in the systes witout ILs additives.

(сорбаты №№1 и 9) и рутин (сорбат №4), относящийся к флавонолам. Рутин не входит в корреляционную зависимость за счет наличия объемного углеводного полярного заместителя, способного интенсивно взаимодействовать с компонентами полярного элюента. За счет этого, по-видимому, сорбция рутина на октадецилсиликагеле будет снижаться относительно других исследуемых флавонолов.

Молекулы (+)-катехин гидрата и кверцетина относятся к разным подклассам флавоноидов (катехинам и флавонолам соответственно), при этом обе молекулы не содержат в своей структуре гликозидных заместителей и имеют близкие величины молекулярного объема и дипольных моментов. Отмечается, что неплоская молекула (+)-катехин гидрата удерживается на октадецилсиликагеле значительно меньше молекулы кверцетина, являющейся плоской структурой [20]: их факторы удерживания отличаются в 13 раз при одинаковых условиях хроматографирования. Таким образом, удерживание флавоноидов на октадецилсиликагеле во многом зависит от строения агликоновой части молекулы.

Молекула EGCG (сорбат № 9) удерживается слабее всех исследуемых флавоноидов в изучаемых хроматогра-

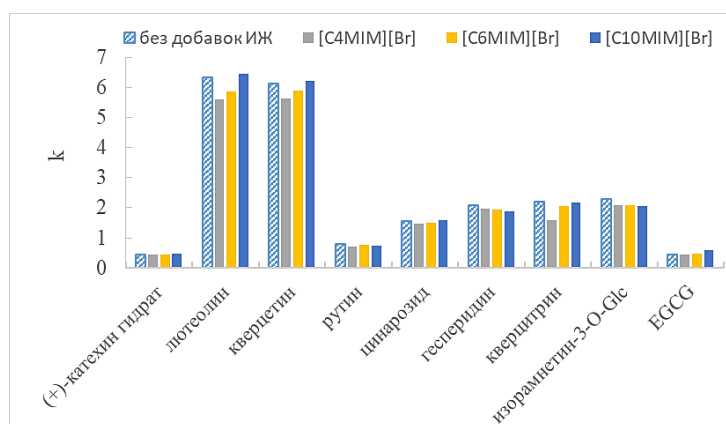


Рис. 3. Диаграмма по факторам удерживания флавоноидов на октадецилсиликагеле с бромидными ИЖ с различной гидрофобностью.

Fig. 3. Diagram of retention factors of flavonoids on octadecyl silica gel with bromide ILs with different hydrophobicity.

фических системах, но при этом характеризуется самым низким дипольным моментом и достаточно высоким объемом. Таким образом, можно предположить, что слабое удерживание EGCG также связано с непланарностью структуры и возможностью к усилению специфических взаимодействий ароматических гидроксильных групп в галлатном заместителе с подвижной фазой.

Влияние имидазолиевых ИЖ на удерживание сорбатов на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильного элюента. Влияние природы и структуры имидазолиевых ИЖ на удерживание исследуемых флавоноидов рассматривается со следующих позиций:

- исходя из литературных данных наиболее часто упоминаемый механизм действия ИЖ – это блокировка остаточных силанольных групп модифицированного кремнезема, приводящая к увеличению гидрофобности сорбента [14, 29-31]. Однако, при высоком содержании воды в водно-органическом элюенте (более 50 об.%) привитые углеводородные октадецильные группы будут находиться не в щеточной, а в жидкостно-подобной конформации [32]. Эти неполярные группы будут сокращать свою поверхность (углеводородные заместители будут «переплетаться» между собой) под воздействием полярного компонента элюента (воды), и,

тем самым, будет происходить экранирование силанольных групп кремнезема. Таким образом, проникновение катиона имидазолия внутрь сорбента в данной конформации будет затруднено и настоящий механизм мало реализуем.

- возможность реализации ион-парного механизма удерживания за счет образования ионных пар между положительно заряженными имидазольными фрагментами ИЖ и отрицательными фрагментами молекул сорбатов. Удерживание в системах с ИЖ будет возрастать, по сравнению с системой без ИЖ. Такой эффект был исследован в статье [20]. Однако в исследованных системах водно-ацетонитрильные элюенты не модифицировались кислотами для понижения рН среды и флавоноиды были в диссоциированном виде, что могло способствовать реализации ион-парного механизма удерживания в ОФ ВЭЖХ. В данном исследовании молекулы флавоноидов находятся в молекулярном виде и этот механизм не реализуется;

- реализации конкурентной сорбции молекул ИЖ с сорбатами на границе раздела фаз [20];

- возможность изменения гидрофобного эффекта в системе, так как ИЖ являются солями и возможна специфическая и неспецифическая сольватации в фазе полярного водно-органического элюента.

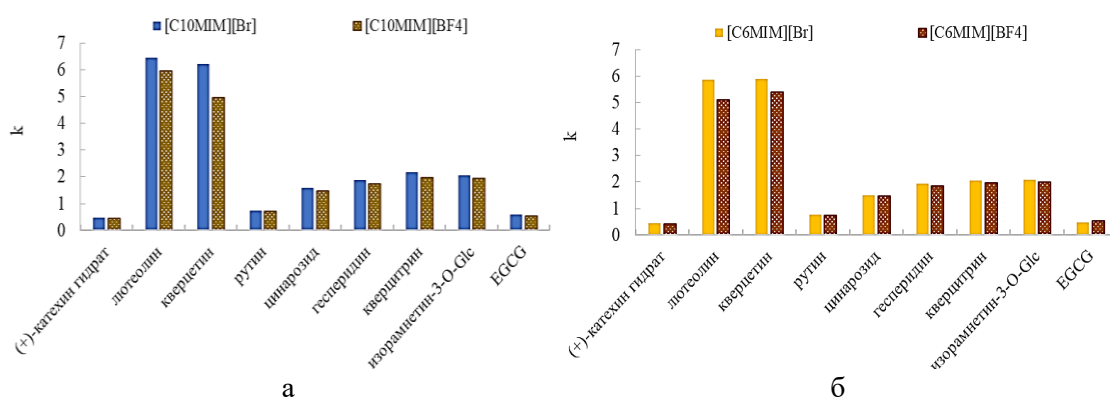


Рис. 4. Диаграмма по факторам удерживания флавоноидов на октадецилсиликагеле с ИЖ различной природы.

Fig. 4. Diagram of retention factors of flavonoids on octadecyl silica gel with ILs of different nature.

Эти процессы могут привести к дополнительной структурированности сетки водородных связей элюента и изменить интенсивность вытеснения сорбатов на границу раздела фаз.

На рис. 3 представлены сравнительные диаграммы по факторам удерживания флавоноидов на октадецилсиликагеле в системах с бромидными имидазолиевыми ИЖ различной степени гидрофобности.

Для большинства флавоноидов наблюдается тенденция к увеличению удерживания на октадецилсиликагеле в системах с бромидными ИЖ в следующем ряду: $[C_4MIM][Br]$ - $[C_6MIM][Br]$ - $[C_{10}MIM][Br]$ (исключением является сорбат № 6 – гесперидин). Относительно системы без ИЖ факторы удерживания флавоноидов в системах с $[C_4MIM][Br]$ и $[C_6MIM][Br]$ ниже. В системе с $[C_{10}MIM][Br]$ факторы удерживания флавоноидов сопоставимы с таковыми в системе без ИЖ, но также есть тенденция к незначительному уменьшения удерживания для большинства сорбатов.

Эти закономерности можно объяснить, во-первых, конкурентной сорбцией между молекулами сорбатов и молекулами ИЖ. Достаточно гидрофобные и объемные имидазолиевые ИЖ могут вытеснять молекулы сорбатов в объемную фазу элюента за счет конкуренции на границе раздела фаз. Удерживание в этом

случае будет снижаться, что и наблюдается в ходе настоящего эксперимента. Удерживание исследуемых флавоноидов не согласуется с вышеприведенными объяснениями, так как более гидрофобные молекулы ИЖ должны интенсивнее вытеснять молекулы флавоноидов с поверхности сорбента в объемную фазу. Таким образом, данный подход к описанию удерживания флавоноидов в системах с ИЖ не совсем правильный.

Во-вторых, в системах с ИЖ происходит изменение влияния гидрофобного эффекта на процесс вытеснения флавоноидов на границу раздела фаз. Вероятно, в системах с исследуемыми ИЖ происходит деструктурирование сетки водородных связей водно-ацетонитрильного раствора за счет сольватации анионов и катионов ионной жидкости. Это и приводит к изменению интенсивности влияния гидрофобного эффекта на процесс вытеснения молекул сорбатов в фазу сорбента, и, соответственно, к изменению факторов удерживания относительно системы без ИЖ. Автором [33] показано для большого массива различных по природе и структуре ИЖ, что чем объемнее катион ионной жидкости (в нашем случае катион имидазолия), тем выше его космотропный эффект в водной среде. Это связано с эффектом гидрофобной гидратации углеродородного заместителя ИЖ молекулами воды. По-видимому, в водно-ацетонитрильном растворе этот эффект будет

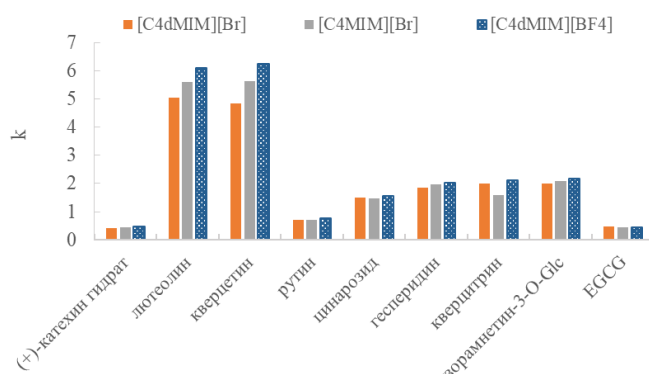


Рис. 5. Диаграмма по факторам удерживания флавоноидов на октадецилсиликагеле в системах с ИЖ – [C₄MIM][Br], [C₄dMIM][BF₄] и [C₄dMIM][Br].

Fig.5. Diagram of retention factors of flavonoids on octadecyl silica gel in systems with ILs – [C₄MIM][Br], [C₄dMIM][BF₄] and [C₄dMIM][Br].

несколько изменен за счет молекул ацетонитрила, также способных к сольватации углеводородного заместителя. В настоящем исследовании прослеживается тенденция, что чем больше ион имидазолия, тем больше его космотропное действие на водно-ацетонитрильный раствор. Это согласуется и с удерживанием сорбатов в соответствующих системах с ИЖ: факторы удерживания для большинства флавоноидов возрастают в системах в следующем порядке: [C₄MIM][Br] - [C₆MIM][Br] - [C₁₀MIM][Br].

На рис. 4 приведены сравнительные диаграммы факторов удерживания флавоноидов для систем с ИЖ с различными анионами: [C₁₀MIM][Br] - [C₁₀MIM][BF₄] и [C₆MIM][Br] - [C₆MIM][BF₄].

Показано, что для большинства флавоноидов удерживание в системах с бромидными ИЖ ([C₁₀MIM][Br] и [C₆MIM][Br]) выше, чем в системах с тетрафторборатными ИЖ ([C₁₀MIM][BF₄] и [C₆MIM][BF₄]). Это связано с тем, что бромид-ион характеризуется более выраженным космотропным эффектом, по сравнению с тетрафторборатным ионом [33]. Водно-ацетонитрильные системы с бромидными ИЖ ([C₁₀MIM][Br] и [C₆MIM][Br]) будут более структурированы и интенсивность выталкивания флавоноидов на границу раздела фаз будет выше, по сравнению с системами с тетрафторборатными ИЖ.

Наблюдаются специфические закономерности удерживания флавоноидов в системах с ИЖ, имеющими дополнительные алкильные заместители в имидазольном фрагменте – [C₄MIM][Br], [C₄dMIM][BF₄] и [C₄dMIM][Br] (рис. 5).

Для большинства флавоноидов прослеживается увеличение удерживания в системах с ИЖ в следующем ряду: [C₄dMIM][Br] - [C₄MIM][Br] - [C₄dMIM][BF₄]. Таким образом, можно предположить, что для бромидных имидазольных ИЖ катион [C₄dMIM]⁺ будет обладать более выраженным хаотропным эффектом для водно-ацетонитрильного элюента, чем [C₄MIM]⁺. Интересно, что в системе с [C₄dMIM][BF₄] флавоноиды удерживаются сильнее, чем в системах с бромидными ИЖ ([C₄dMIM][Br] и [C₄MIM][Br]). Таким образом, ионная жидкость [C₄dMIM][BF₄] проявляет большую способность к структурированию водно-ацетонитрильного раствора и усилению гидрофобного эффекта. Этот эффект требует дополнительного осмысления и проведения дополнительных экспериментов.

Полуэмпирические модели удерживания. При анализе концентрационных зависимостей факторов удерживания флавоноидов в изучаемых хроматографических системах были использованы полуэмпирические модели Снайтера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера.

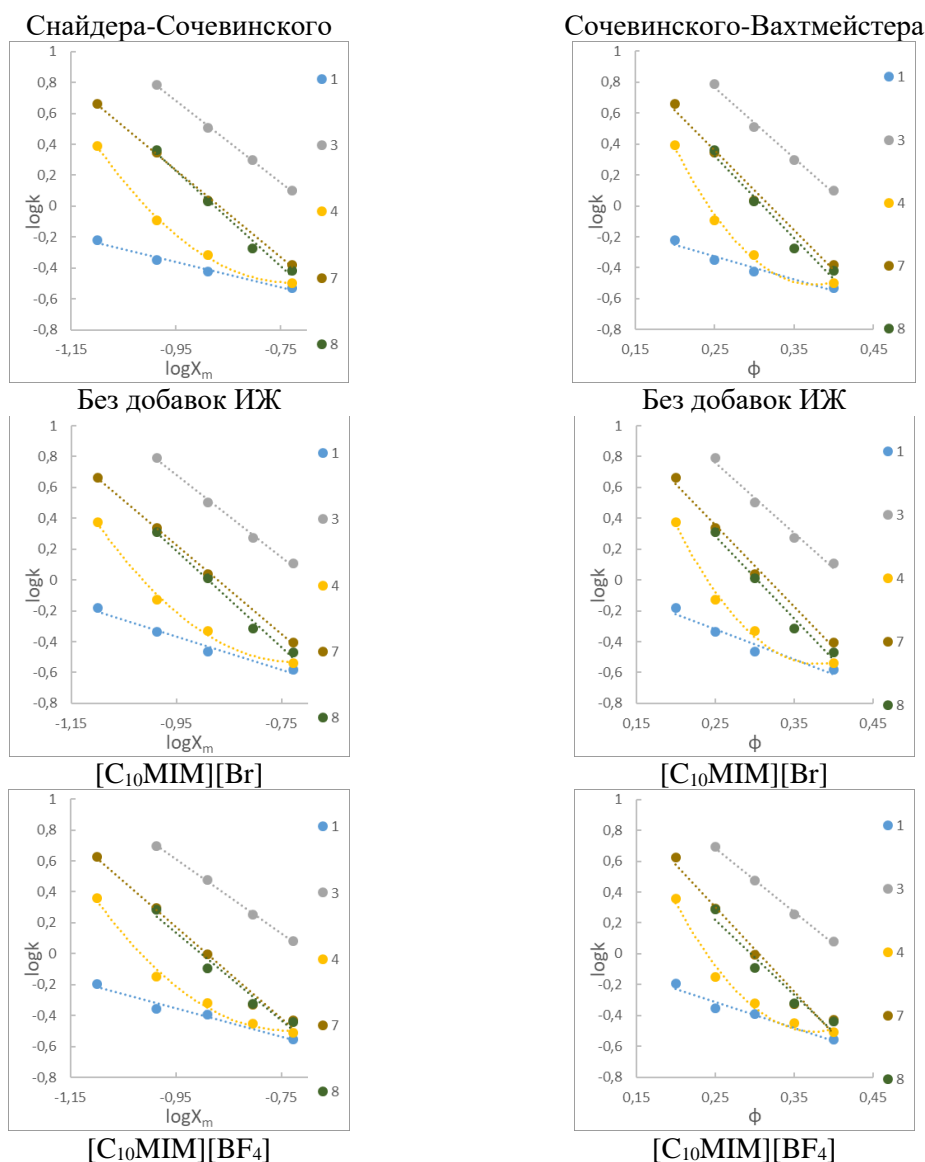


Рис. 6. Концентрационные зависимости факторов удерживания на основании полуэмпирических моделей Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера для некоторых флавоноидов в системах с добавками различных имидазольевых ионных жидкостей.

Fig. 6. Dependences in Snyder-Soczewinski and Soczewinski–Wachtmeister coordinates for some flavonoid systems with addition of different imidazolium ionic liquids.

Для большинства флавоноидов (кроме рутина (сорбат № 4)) были получены линейные зависимости с удовлетворительными коэффициентами детерминации (рис. 6).

Из анализа линейных зависимостей видно, что удерживание рутина не удовлетворительно описывается с помощью используемых полуэмпирических моделей. На основании линейных зависимо-

стей были получены уравнения и определены угловые коэффициенты соответствующих моделей (таблица 3).

Концентрационные зависимости для агликонов флавоноидов характеризуются более высокими коэффициентами детерминации, по сравнению с флавоноидами, содержащими углеводные заместители. Вероятно, углеводные заместители будут усиливать специфические взаимодействия с полярными компонентами водно-ацетонитрильного элюента, и за счет этого

Таблица 3. Уравнения, полученные в координатах полуэмпирических моделей Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера (содержание ацетонитрила 20÷40 об.%)

Table 3. Equations obtained within the framework of semiempirical Snyder–Soczewiński and Soczewiński–Wachtmeister models (acetonitrile content 20÷40 vol.%)

№*	Снайдера-Сочевинского		Сочевинского-Вахтмейстера	
	Уравнение	R ²	Уравнение	R ²
Без добавок ИЖ				
1	$\log k = -0.82 \log X_m - 1.14$	0.98	$\log k = -1.49\varphi + 0.05$	0.95
2	$\log k = -2.74 \log X_m - 1.91$	0.99	$\log k = -4.70\varphi + 1.95$	0.99
3	$\log k = -2.65 \log X_m - 1.83$	0.99	$\log k = -4.55\varphi + 1.90$	0.99
4	$\log k = -2.32 \log X_m - 2.27$	0.90	$\log k = -4.14\varphi + 1.06$	0.85
5	$\log k = -2.56 \log X_m - 2.38$	0.95	$\log k = -4.65\varphi + 1.33$	0.92
6	$\log k = -3.03 \log X_m - 2.70$	0.99	$\log k = -5.53\varphi + 1.70$	0.97
7	$\log k = -2.82 \log X_m - 2.45$	0.99	$\log k = -5.17\varphi + 1.65$	0.99
8	$\log k = -3.10 \log X_m - 2.71$	0.99	$\log k = -5.30\varphi + 1.65$	0.97
9	—	—	—	—
[C ₄ dMIM][Br]				
1	$\log k = -0.63 \log X_m - 0.98$	0.98	$\log k = -1.14\varphi - 0.07$	0.95
2	$\log k = -2.64 \log X_m - 1.90$	0.99	$\log k = -4.53\varphi + 1.82$	0.99
3	$\log k = -2.43 \log X_m - 1.71$	0.99	$\log k = -4.18\varphi + 1.72$	0.99
4	$\log k = -2.10 \log X_m - 2.10$	0.87	$\log k = -3.74\varphi + 0.91$	0.81
5	$\log k = -2.49 \log X_m - 2.34$	0.94	$\log k = -4.52\varphi + 1.27$	0.91
6	$\log k = -2.85 \log X_m - 2.57$	0.96	$\log k = -5.18\varphi + 1.56$	0.93
7	$\log k = -2.67 \log X_m - 2.38$	0.98	$\log k = -4.87\varphi + 1.50$	0.96
8	$\log k = -2.70 \log X_m - 2.43$	0.94	$\log k = -4.58\varphi + 1.36$	0.91
9	$\log k = -0.84 \log X_m - 1.12$	0.97	$\log k = -1.54\varphi + 0.10$	0.93
[C ₄ MIM][Br]				
1	$\log k = -0.73 \log X_m - 1.05$	0.96	$\log k = -1.31\varphi - 0.01$	0.93
2	$\log k = -2.54 \log X_m - 1.77$	0.99	$\log k = -4.36\varphi + 1.82$	0.99
3	$\log k = -2.49 \log X_m - 1.71$	0.99	$\log k = -4.27\varphi + 1.80$	0.99
4	$\log k = -1.96 \log X_m - 1.94$	0.84	$\log k = -3.48\varphi + 0.87$	0.78
5	$\log k = -2.46 \log X_m - 2.30$	0.95	$\log k = -4.47\varphi + 1.26$	0.92
6	$\log k = -2.74 \log X_m - 2.40$	0.99	$\log k = -5.00\varphi + 1.57$	0.97
7	$\log k = -2.55 \log X_m - 2.26$	0.97	$\log k = -4.61\varphi + 1.42$	0.93
8	$\log k = -2.92 \log X_m - 2.63$	0.94	$\log k = -4.96\varphi + 1.47$	0.92
9	—	—	—	—
[C ₆ MIM][Br]				
1	$\log k = -0.92 \log X_m - 1.24$	0.99	$\log k = -1.71\varphi + 0.11$	0.99
2	$\log k = -2.70 \log X_m - 1.90$	0.99	$\log k = -4.64\varphi + 1.91$	0.99
3	$\log k = -2.54 \log X_m - 1.75$	0.99	$\log k = -4.37\varphi + 1.84$	0.99
4	$\log k = -2.16 \log X_m - 2.14$	0.89	$\log k = -3.86\varphi + 0.98$	0.83
5	$\log k = -2.54 \log X_m - 2.38$	0.96	$\log k = -4.62\varphi + 1.30$	0.93
6	$\log k = -2.92 \log X_m - 2.61$	0.98	$\log k = -5.33\varphi + 1.63$	0.96
7	$\log k = -2.75 \log X_m - 2.41$	0.99	$\log k = -5.05\varphi + 1.59$	0.98
8	$\log k = -2.95 \log X_m - 2.63$	0.98	$\log k = -5.03\varphi + 1.52$	0.96
9	—	—	—	—
[C ₁₀ MIM][Br]				
1	$\log k = -1.08 \log X_m - 1.39$	0.98	$\log k = -1.95\varphi + 0.17$	0.95
2	$\log k = -2.79 \log X_m - 1.97$	0.99	$\log k = -4.78\varphi + 1.96$	0.98
3	$\log k = -2.67 \log X_m - 1.85$	0.99	$\log k = -4.57\varphi + 1.91$	0.99
4	$\log k = -2.37 \log X_m - 2.35$	0.91	$\log k = -4.24\varphi + 1.06$	0.86

Продолжение табл. 3

5	$\log k = -2.80 \log X_m - 2.63$	0.95	$\log k = -5.09\varphi + 1.43$	0.93
6	$\log k = -2.75 \log X_m - 2.46$	0.99	$\log k = -5.04\varphi + 1.54$	0.98
7	$\log k = -2.88 \log X_m - 2.51$	0.99	$\log k = -5.28\varphi + 1.68$	0.99
8	$\log k = -3.12 \log X_m - 2.77$	0.99	$\log k = -5.34\varphi + 1.62$	0.98
9	—	—	—	—
[C ₄ dMIM][BF ₄]				
1	$\log k = -0.78 \log X_m - 1.07$	0.99	$\log k = -1.43\varphi + 0.06$	0.99
2	$\log k = -2.65 \log X_m - 1.85$	0.99	$\log k = -4.54\varphi + 1.89$	0.99
3	$\log k = -2.60 \log X_m - 1.79$	0.99	$\log k = -4.45\varphi + 1.88$	0.98
4	$\log k = -2.18 \log X_m - 2.15$	0.89	$\log k = -3.90\varphi + 1.00$	0.84
5	$\log k = -2.50 \log X_m - 2.32$	0.95	$\log k = -4.55\varphi + 1.31$	0.92
6	$\log k = -2.87 \log X_m - 2.55$	0.97	$\log k = -5.23\varphi + 1.62$	0.95
7	$\log k = -2.72 \log X_m - 2.36$	0.99	$\log k = -4.98\varphi + 1.60$	0.98
8	$\log k = -3.00 \log X_m - 2.65$	0.98	$\log k = -5.13\varphi + 1.58$	0.97
9	—	—	—	—
[C ₆ MIM][BF ₄]				
1	$\log k = -0.64 \log X_m - 0.98$	0.95	$\log k = -1.15\varphi - 0.07$	0.91
2	$\log k = -2.66 \log X_m - 1.92$	0.99	$\log k = -4.57\varphi + 1.83$	0.99
3	$\log k = -2.63 \log X_m - 1.87$	0.99	$\log k = -4.52\varphi + 1.84$	0.99
4	$\log k = -2.05 \log X_m - 2.03$	0.88	$\log k = -3.65\varphi + 0.92$	0.82
5	$\log k = -2.51 \log X_m - 2.35$	0.93	$\log k = -4.55\varphi + 1.28$	0.90
6	$\log k = -2.75 \log X_m - 2.47$	0.96	$\log k = -4.98\varphi + 1.51$	0.93
7	$\log k = -2.68 \log X_m - 2.38$	0.98	$\log k = -4.89\varphi + 1.51$	0.96
8	$\log k = -2.72 \log X_m - 2.45$	0.95	$\log k = -4.62\varphi + 1.37$	0.92
9	$\log k = -1.21 \log X_m - 1.47$	0.93	$\log k = -2.27\varphi + 0.30$	0.95
[C ₁₀ MIM][BF ₄]				
1	$\log k = -0.93 \log X_m - 1.23$	0.97	$\log k = -1.70\varphi + 0.11$	0.95
2	$\log k = -2.86 \log X_m - 2.06$	0.99	$\log k = -4.90\varphi + 1.97$	0.99
3	$\log k = -2.40 \log X_m - 1.67$	0.99	$\log k = -4.78\varphi + 1.96$	0.98
4	$\log k = -2.26 \log X_m - 2.26$	0.90	$\log k = -4.09\varphi + 1.01$	0.85
5	$\log k = -2.59 \log X_m - 2.44$	0.95	$\log k = -4.70\varphi + 1.31$	0.92
6	$\log k = -2.59 \log X_m - 2.36$	0.97	$\log k = -4.72\varphi + 1.39$	0.94
7	$\log k = -2.96 \log X_m - 2.64$	0.99	$\log k = -5.46\varphi + 1.67$	0.98
8	$\log k = -2.83 \log X_m - 2.56$	0.97	$\log k = -4.82\varphi + 1.42$	0.94
9	$\log k = -1.01 \log X_m - 1.28$	0.99	$\log k = -1.74\varphi + 0.15$	0.98

будут некоторые отклонения от линейности на фазах с содержанием ацетонитрила более 30 об.% (особенно это проявляется для рутина (сорбат № 4)). Однако, при сравнении угловых коэффициентов модели Снайдера-Сочевинского для агликонов и гликозидов флавоноидов (лютеолин, кверцетин, цинарозид, гесперидин, кверцитрин и изорамнетин-3-О-гликозид (сорбаты №№ 2, 3, 5, 6, 7, 8 соответственно)) видно, что их коэффициенты примерно одинаковы ($n \pm 0.3$). Однако разница в объемах, например, для

пары сорбатов №№ 3 и 6 (кверцетин/гесперидин), значительная. Это косвенно указывает на то, что в целом механизм удерживания этих сорбатов одинаковый. В основном сорбция связана с неспецифическими взаимодействиями с октадецилсиликагелем, а также влиянием гидрофобного эффекта полярного элюента. Можно предположить, что взаимодействия с сорбентом в основном будут осуществляться за счет флавонового каркаса молекул. Однако, наличие объемных углеводных заместителей у гликозидов

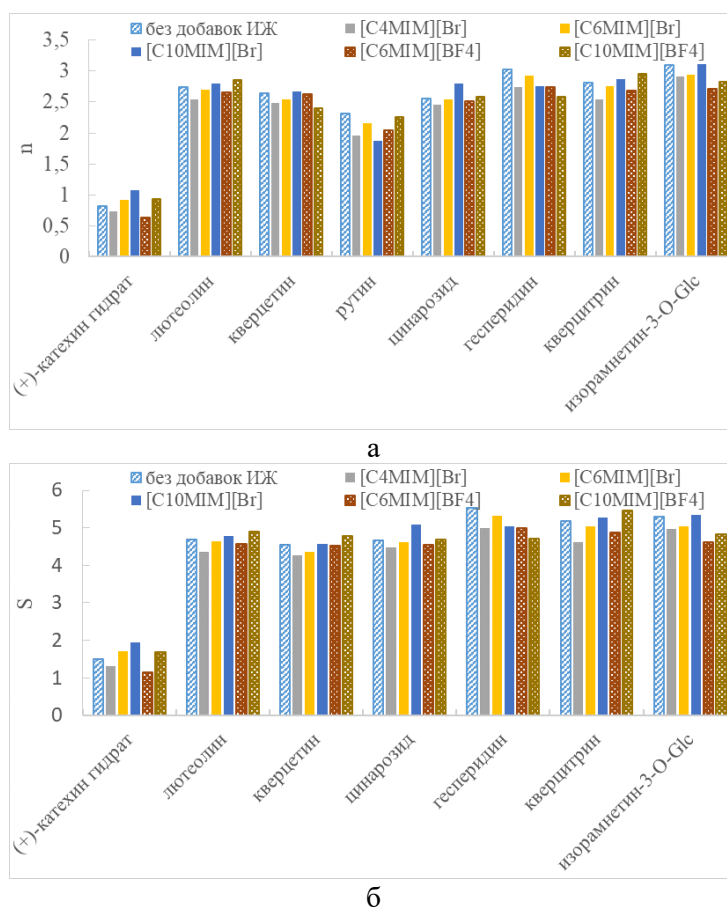


Рис. 7. Угловые коэффициенты для флавоноидов, полученные по моделям а – Снай-дера-Сочевинского и б – Сочевинского-Вахтмейстера, для систем с различным имидазольевыми ИЖ.

Fig. 7. Angular coefficients for flavonoids obtained from the a – Snyder-Soczewiński and b – Soczewiński-Wachtmeister models for systems with addition of different imidazolium ILs.

флавоноидов будет приводить к некоторым специфическим пространственным ориентациям их относительно сорбента. Наименьшими значениями угловых коэффициентов характеризуются катехин и EGCG. Эти молекулы не планарные и, вероятно, их ориентация на границе раздела будет сильно отличаться от ориентации планарных молекул кверцетина и лютеолина.

На рис. 7 представлены сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам в некоторых исследуемых системах.

Установлено, что значения угловых коэффициентов соответствующих полумпирических моделей значительно различаются в системах с разными ИЖ и в системе без ИЖ. Для флавоноидов про-

слеживается тенденция к увеличению угловых коэффициентов в системах с ИЖ в следующем ряду: $[C_4MIM][Br]$ - $[C_6MIM][Br]$ - $[C_{10}MIM][Br]$. В системах с $[C_{10}MIM][BF_4]$ большинство флавоноидов имеют большие значения угловых коэффициентов, по сравнению с системой $[C_6MIM][BF_4]$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что структура ИЖ очень сильно влияет на их сорбцию на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильного элюента. Добавление ИЖ к водно-ацетонитрильному элюенту позволяет либо ослаблять сорбцию, либо ее усиливать на октадецилсиликагеле относительно системы без ИЖ. При этом механизм удерживания остается прежним и связан в основном с конкурентной сорб-

цией и гидрофобным эффектом подвижной фазы. Таким образом, с помощью имидазольных ионных жидкостей можно изменять элюирующую силу водно-ацетонитрильных элюентов, а на основании полученных уравнений можно прогнозировать удержание исследуемых флавоноидов на октадецилсиликагеле.

Заключение

В работе изучено хроматографическое поведение девяти флавоноидов различной структуры, а также рассмотрено влияние добавок имидазольных ионных жидкостей (ИЖ) различной природы в водно-ацетонитрильный элюент на удержание исследуемых соединений.

Установлено, что планарные молекулы флавоноидов удерживаются на октадецилсиликагеле сильнее, чем более объемные и конформационно подвижные структуры. Гликозиды флавоноидов характеризуются меньшими временами выхода, чем соответствующие агликоны. Для большей выборки соединений наблюдается корреляция между удерживанием и дипольным моментом молекул.

Были рассмотрены и предложены механизмы действия имидазольных ИЖ на удержание флавоноидов на октадецилсиликагеле.

Показано, что времена выхода соединений уменьшается при добавлении имидазольных ИЖ в водно-ацетонитрильный элюент. При этом с ростом углеводородного заместителя в катионе имидазолия бромидных ИЖ наблюдается тенденция к увеличению удерживания практически всех флавоноидов (за исключением

гесперидина) ($[C_4MIM][Br] < [C_6MIM][Br] < [C_{10}MIM][Br]$).

Удержание флавоноидов в системах с тетрафторборатными ИЖ ниже, чем в системах с соответствующими бромидными ИЖ. Это связано с тем, что тетрафторборатный анион характеризуется более выраженным хаотропным эффектом, деструктурирующим водно-ацетонитрильный элюент, по сравнению с бромидным анионом.

Обратная картина наблюдается при использовании ИЖ, содержащих дополнительную метильную группу во 2 положении имидазольного кольца: удержание флавоноидов выше в системах с тетрафторборатными ИЖ ($[C_4dMIM][Br] < [C_4dMIM][BF_4]$). Вероятно, это связано с более хаотропным эффектом катиона $[C_4dMIM]^+$, превалирующим над вкладом анионов в эти эффекты.

Для всех сорбатов (кроме рутина) установлена удовлетворительная выполнимость полуэмпирических моделей удерживания Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера в диапазоне концентраций содержания ацетонитрила 20÷40 об.%. Уравнения, полученные в рамках рассматриваемых моделей, характеризуются высокими коэффициентами детерминации.

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. Tungmunthum D., Thongboonyou A., Pholboon A., Yangsabai A. Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: An overview, *Medicines*. 2018; 5(3): 93. <https://doi.org/10.3390/medicines5030093>
2. Mutha R.E., Tatiya A.U., Surana S.J. Flavonoids as natural phenolic compounds and

their role in therapeutics: An overview, *Future journal of pharmaceutical sciences*. 2021; 7: 1-13. <https://doi.org/10.1186/s43094-020-00161-8>

3. Mizzi L., Chatzitzika C., Gatt R., Val-dramidis V. HPLC analysis of phenolic compounds and flavonoids with overlapping peaks, *Food technology and biotechnology*. 2020; 58(1): 12-19. <https://doi.org/10.17113/ftb.58.01.20.6395>
4. Deineka V.I., Oleinits E.Y., Blinova I.P., Deineka, L.A. Selectivity Control of the

Separation of Anthocyanins: Replacing Acetonitrile for Methanol in the Mobile Phase, *J. Anal. Chem.* 2021; 76: 939-945. <https://doi.org/10.1134/S1061934821060022>

5. Li S., Tian M., Row K. H. Effect of mobile phase additives on the resolution of four bioactive compounds by RP-HPLC, *Int. J. Mol. Sci.* 2010; 11(5): 2229-2240. <https://doi.org/10.3390/ijms11052229>

6. Qiu H., Mallik A.K., Takafuji M., Jiang S., Ihara H. Ionic liquids in liquid chromatography. *Handbook of ionic liquids: properties, applications and hazards*. 2012. 325-350.

7. Ho T.D., Zhang C., Hantao L.W., Anderson J.L. Ionic liquids in analytical chemistry: fundamentals, advances, and perspectives, *Anal. Chem.* 2014; 86(1): 262-285. <https://doi.org/10.1021/ac4035554>

8. David V., Moldoveanu S.C. Ionic Liquids in Liquid Chromatography, *In Analytical Liquid Chromatography-New Perspectives*. 2022; 1-16. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.104122>

9. Fan Z., Yu H. Determination of piperidinium cations by hydrophilic interaction chromatography with imidazolium ionic liquids as mobile phase additives, *J. Anal. Chem.* 2019; 74: 126-133. <https://doi.org/10.1134/S1061934819020059>

10. He L., Zhang W., Zhao L., Liu X., Jiang S. Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 2003; 1007(1-2): 39-45. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00987-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00987-7)

11. Axente R.E., Stan M., Chitescu C.L., Nistescu V.G., Vlasceanu A.M., Baconi D.L. Application of Ionic Liquids as Mobile Phase Additives for Simultaneous Analysis of Nicotine and Its Metabolite Cotinine in Human Plasma by HPLC-DAD, *Molecules*. 2023; 28(4): 1563. <https://doi.org/10.3390/molecules28041563>

12. Petruczynik A. Effect of ionic liquid additives to mobile phase on separation and system efficiency for HPLC of selected alkaloids on different stationary phases, *Journal of chromatographic science*. 2012; 50(4): 287-293. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bms004>

13. Yashin Y.I., Yashin A.Y. Sorbents for HPLC. Current state and new directions of development (Overview), *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy*. 2021; 21(2): 235-245.

<https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3357> (In Russ.)

14. Carda-Broch S., García-Alvarez-Coque M.C., Ruiz-Angel M.J. Extent of the influence of phosphate buffer and ionic liquids on the reduction of the silanol effect in a C18 stationary phase, *J. Chromatogr. A.* 2018; 1559: 112-117. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.05.061>

15. Trujillo-Rodríguez M.J., Nan H., Varrona M., Emaus M.N., Souza I.D., Anderson J.L. Advances of ionic liquids in analytical chemistry, *Anal. Chem.* 2018; 91(1): 505-531. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04710>

16. Somova V.D., Bessonova E.A., Kartsova L.A. A new version of hydrophilic interaction liquid chromatography with the use of ionic liquids based on imidazole for the determination of highly polar drugs in body fluids, *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*. 2017; 21(3): 241-250. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.004> (In Russ.)

17. Peris-García E., Burgos-Gil R., García-Alvarez-Coque M.C., Ruiz-Angel M.J. Hydrophilic liquid chromatography versus reversed-phase liquid chromatography in the absence and the presence of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride for the analysis of basic compounds, *Separations*. 2020; 7(2): 30. <https://doi.org/10.3390/separations7020030>

18. Zhang Y.N., Yu H., Ma Y.J., Cui G. Imidazolium ionic liquids as mobile phase additives in reversed phase liquid chromatography for the determination of iodide and iodate, *Anal. Bioanal. Chem.* 2018; 410: 7347-7355. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1347-5>

19. Zhang Y.N., Yu H. Imidazolium ionic liquids as mobile phase additives in reversed phase liquid chromatography for the analysis of anions, *Chromatographia*, 2017; 80: 1615-1622. <https://doi.org/10.1007/s10337-017-3409-9>

20. Raznitsyna V.M., Shafigulin R.V., Vinogradov K.Yu., Bulanov A.V. Influence of the structure of imidazolium ionic liquids on the chromatographic behaviour of some flavonoids under RP HPLC conditions, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(4): 592-605. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11568> (In Russ.)

21. Komsta L. A new general equation for retention modeling from the organic modifier content of the mobile phase, *Acta Chromatographica*. 2010; 22(2): 267-279. <https://doi.org/10.1556/achrom.22.2010.2.9>



22. Soczewinski E. Solvent composition effects in thin-layer chromatography systems of the type silica gel-electron donor solvent, *Anal. Chem.* 1969; 41(1): 179-182. <https://doi.org/10.1021/ac60270a035>
23. Soczewinski E. Mechanistic molecular model of liquid-solid chromatography: Retention-eluent composition relationships, *J. Chromatogr. A.* 2002; 965(1-2): 109-116. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01278-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01278-X)
24. Pitucha M., Matysiak J., Senczyna B. Synthesis and RP HPLC studies of biologically active semicarbazides and their cyclic analogues 1, 2, 4-triazol-3-ones, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly.* 2012. 143: 657-667. <https://doi.org/10.1007/s00706-011-0715-z>
25. Soczewinski E., Wachtmeister C.A. The relation between the composition of certain ternary two-phase solvent systems and RM values, *J. Chromatogr. A.* 1962. 7: 311-320. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)86422-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)86422-0)
26. Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R. Gradient elution in high-performance liquid chromatography: I. Theoretical basis for reversed-phase systems, *J. Chromatogr. A.* 1979. 165(1): 3-30. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)85726-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85726-X)
27. Civadze A.Ju. Ctrukturnaja samoorganizacija v rastvorah i na granice razdela faz. Moskva, LKI, 2008, 544 p
28. Deineka V.I., Deineka L.A., Saenko I.I., Chulkov A.N. A float mechanism of retention in reversed-phase chromatography, *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2015. 89: 1300-1304. <https://doi.org/10.1134/S0036024415070079>
29. García-Alvarez-Coque M.C., Ruiz-Angel M.J., Berthod A., Carda-Broch S. On the use of ionic liquids as mobile phase additives in high-performance liquid chromatography. A review, *Anal. Chim. Acta.* 2015; 883: 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.042>
30. Buszewska-Forajta M., Markuszewski M.J., Kaliszan R. Free silanols and ionic liquids as their suppressors in liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 2015; 1559: 17-43. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.002>
31. Marszał M.P., Bączek T., Kaliszan R. Reduction of silanophilic interactions in liquid chromatography with the use of ionic liquids, *Anal. Chim. Acta.* 2005; 547(2): 172-178. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.045>
32. Lisichkin G.V. Khimija Privitykh Poverhnostnykh Soedinenij. M., Fizmatlit, 2003, 592 p.
33. Zhao H. Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 2006; 81(6): 877-891. <https://doi.org/10.1002/jctb.1449>

Информация об авторах / Information about the authors

В.М. Разницына – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Самара, Россия

Р.В. Шафигулин – к.х.н., доцент кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Самара, Россия

К.Ю. Виноградов – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Самара, Россия

А.В. Буланова – д.х.н., профессор кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Самара, Россия

V.M. Raznitsyna – postgraduate student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Samara, Russia, e-mail: v_raznitsyna@mail.ru

R.V. Shafigulin – Dr.Sci (Chemistry), associate Professor of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Samara, Russia, e-mail: shafiro@mail.ru

K.Yu. Vinogradov – postgraduate student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Samara, Russia, e-mail: winyur@yandex.ru

A.V. Bulanova – Dr.Sci (Chemistry), professor of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Samara, Russia, e-mail: av.bul@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 06.05.2024; одобрена после рецензирования 03.09.2024; принята к публикации 04.09.2024.

The article was submitted 06.05.2024; approved after reviewing 03.09.2024; accepted for publication 04.09.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12586

Влияние гидроксильных и метоксильных групп на удерживание некоторых фенольных соединений

Виктор Иванович Дейнека^{1✉}, Сергей Вадимович Симаков¹,
Иван Станиславович Пронин¹, Людмила Александровна Дейнека¹,
Ирина Петровна Блинова¹, Владимир Федорович Селеменев²,
Татьяна Викторовна Елисеева²

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

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. В работе рассмотрено влияние введения двух (гидроксильной и метоксильной) важнейших для природных фенольных соединений функциональных групп на удерживание соединений в обращенно-фазовой ВЭЖХ. В предлагаемом подходе не рекомендуется использовать для расчетов или выводов удерживание веществ в случайно выбранной хроматографической системе, а следует использовать только асимптотическое удерживание веществ в элюентах с нулевым содержанием органического модификатора. Анализ результатов по удерживанию однотипных гликозидов шести основных природных антоцианидинов и набора часто встречающихся в природных объектах обычных замещенных коричневых кислот показал, что добавление ОН-групп в бензольное кольцо в одно или оба *мета*-положения (*para*-положение в этих соединениях занято ОН-группой) всегда приводит к росту гидрофильности молекул. При этом добавление метокси-групп в те же положения приводит к росту гидрофобности по удерживанию в подвижных фазах с нулевым содержанием органического модификатора, хотя порядок элюирования в случайно выбранных составах подвижных фаз может изменяться. Для двух редко встречающихся в природных объектах замещенных коричневых кислот – 4-метоксикоричной и 3,4-диметоксикоричной получены уникальные результаты. Так при добавлении к коричневой кислоте метокси-группы в положение 4 липофильность возрастает, но незначительно. А добавление второй метокси-группы в положение 3 вместо роста липофильности приводит к существенному уменьшению этого параметра. Для объяснения полученного результата привлечены расчеты по AM1 в программе HyperChem и по методу молекулярной механики ММ в программе Chen3D. Последний метод предсказывает расположение атомов метокси-группы (кроме атомов водорода) в плоскости молекулы, тогда как вторая метокси-группа, добавляемая в орто-положение к уже существующей метокси-группе, из-за стерических напряжений выводится из плоскости молекулы, что позволило объяснить неэквивалентность двух метокси-групп в орто-положении друг к другу.

Ключевые слова: обращенно-фазовая ВЭЖХ, функциональные группы, гидроксильные, метоксильные, влияние на удерживание.

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

Для цитирования: Дейнека В.И., Симаков С.В., Пронин И.С., Дейнека Л.А., Блинова И.П., Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В. Влияние гидроксильных и метоксильных групп на удерживание некоторых фенольных соединений // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 994-1002. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12586>

Original article

The influence of hydroxyl and methoxyl groups on the retention of some phenolic compounds

Victor I. Deineka^{1✉}, Sergei V. Simakov¹, Ivan S. Pronin¹, Lyudmila A. Deineka¹,
Irina P. Blinova¹, Vladimir F. Selemenev², Tatiana V. Eliseeva²

¹Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, deineka@bsuedu.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The paper examines the effect of the introduction of two (hydroxy and methoxy) functional groups that are most important for natural phenolic compounds on the retention of compounds in reverse-phase HPLC. In the proposed approach, it is not recommended to use the retention of substances in a randomly selected chromatographic system for calculations or conclusions, but to use only the asymptotic retention of substances in eluents with zero organic modifier content.

Analysis of the results on the retention of similar glycosides of six main natural anthocyanidins and a set of common substituted cinnamic acids often found in natural objects showed that the addition of OH groups to the benzene ring in one or both meta positions (the para position in these compounds is occupied by the OH group) always leads to an increase in the hydrophilicity of molecules. In this case, the addition of methoxy groups to the same positions leads to an increase in hydrophobicity in terms of retention in mobile phases with zero organic modifier content, although the order of elution in randomly selected compositions of mobile phases may change. For two substituted cinnamic acids, 4-methoxycinnamic and 3,4-dimethoxycinnamic, which are rarely found in natural objects, unique results were obtained. Thus, when a methoxy group is added to cinnamic acid at position 4, the lipophilicity increases, but only slightly. And the addition of a second methoxy group to position 3, instead of increasing lipophilicity, leads to a significant decrease in this parameter. To explain the obtained result, calculations using AM1 in the HyperChem program and using the MM molecular mechanics method in the Chen3D program were used. The latter method predicts the location of the atoms of the methoxy group (except hydrogen atoms) in the plane of the molecule, while the second methoxy group, added in the *ortho* position to the already existing methoxy group, is moved out of the plane of the molecule due to steric effects, which made it possible to explain the nonequivalence two methoxy groups in *ortho* position to each other.

Keywords: reverse phase HPLC, functional groups, hydroxyl, methoxy, effect on retention.

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

For citation: Deineka V.I., Simakov S.V., Pronin I.S., Deineka L.A., Blinova I.P., Selemenev V.F., Eliseeva T.V. The influence of hydroxyl and methoxyl groups on the retention of some phenolic compounds. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 994-1002. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12586>

Введение

До конца XX-го века в хроматографии важным направлением был подход, по которому предполагалось, что изменение удерживания базового вещества А, в структуру которого добавлены некоторые функциональные группы, можно рассчитать, если известны вклады (инкременты) этих функциональных групп [1] в удерживание, по формуле:

$\lg k(A^*) = \lg k(A) + \sum_i n(i) \cdot \Delta(i)$, (1)
где $\lg k(A)$ и $\lg k(A^*)$ – логарифмы факторов удерживания базового соединения

(А) и его производного, полученного добавлением функциональных групп i , количество каждого вида которых равно $n(i)$, с инкрементами $\Delta(i)$ для каждой из функциональных групп. Разумеется, такой подход не применим к соединениям со стерическими затруднениями в доступе к функциональным группам. К сожалению, к настоящему времени вследствие ошибок в понимании и в способе использования от инкрементного подхода практически полностью отказались, перейдя к другим направлениям в рамках QSRR [2]. Однако, как было показано в

серии работ, выполненных в НИУ БелГУ [3-5], корректное использование инкрементного подхода на самом деле позволяет добиться превосходных результатов, например, в определении состава триацилглицеринов по удерживанию и в предсказании удерживания при изменении строения.

Из множества возможных функциональных групп две – гидроксильная и метоксильная, – имеют большое значение в химии многих типов фенольных соединений [6]. Один из основных методов их разделения и определения – высокоэффективная жидкостная хроматография [7]. В этом отношении не вызывает вопросов положение о том, что при добавлении гидроксильной группы в структуры некоторой основы гидрофильность соединения возрастает, а удерживание в обращенно-фазовой ВЭЖХ уменьшается, если не возникают внутримолекулярные водородные связи. Но относительно вклада метокси-группы на суммарное удерживание информация противоречивая – приводятся данные от небольшого падения удерживания для ряда производных бензола до роста для замещенных пиридинов и фуранов [1].

На примере антоцианов в НИУ БелГУ была исследована зависимость удерживания антоцианов от числа введенных в кольцо В ОН- и ОСН₃-групп в подвижных фазах с различными органическими модификаторами [8-10]. В итоге было установлено, что добавление ОН-групп в однотипные 3-гликозиды в положение 3', – переход от производных пеларгонидина, Pg3Gly, к производным цианидина, Cy3Gly, а затем и в 5', – к производным дельфинидина, Dp3Gly, приводит к последовательному уменьшению удерживания во всех составах подвижных фаз, включая результаты аппроксимации удерживания на нулевое содержание органического модификатора. При этом добавление ОСН₃-групп, наоборот, также всегда сказывается в росте удерживания, например, в ряду однотипных гликозидов

пеларгонидина – пеонидина, Pn3Gly, – мальвидина, Mv3Gly. Но исключение возникает при хроматографировании последней пары в элюентах на основе этанола при его высокой концентрации – для 3-гликозидов, ацилированных *пара*-кумаровой кислотой [10]. Это связано с тем, что в общем случае сопоставление удерживания веществ в некотором (обычно случайном) составе подвижных фаз с их строением не корректно. Удерживание веществ зависит от концентрации органического модификатора (ОМ) подвижной фазы тем сильнее, чем выше их липофильность, поэтому асимптотический порядок элюирования (в чисто водных подвижных фазах) может измениться при повышении концентрации ОМ. Т.е. относительная липофильность сорбатов может быть корректно оценена только по удерживанию в подвижных фазах, не содержащих ОМ. В таком случае введение ОН-групп увеличивает гидрофильность сорбатов, а введение ОСН₃-групп в положение 3' или в положения 3' и 5' приводит к росту липофильности на примере антоцианов.

Цель настоящей работы – определить влияние метокси-групп на удерживание некоторых фенольных соединений с использованием разработанного ранее подхода по анализу карт разделения [11].

Экспериментальная часть

В работе использовали коричную, *n*-кумаровую, кофейную, феруловую и синаповую (все Alta Aestar) и 3,4-диметоксикоричную (Acros) кислоты. 4-метоксикоричная была синтезирована в НИУ БелГУ. Образцы кислот для исключения артефактов растворяли в подвижной фазе.

Разделение осуществляли на оборудовании Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором. Хроматограммы записывали при 300 нм. В работе использовали хроматографическую колонку

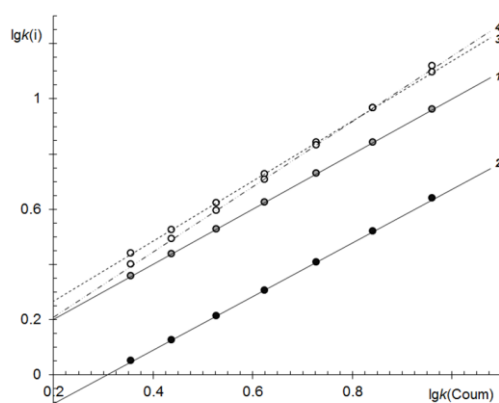


Рис. 1. Карта разделения замещенных коричных кислот: 1 – *n*-кумаровая, 2 – кофейная; 3 – феруловая; 4 – синаповая кислоты. Стационарная фаза Kromasil 100-5C18; подвижные фазы системы «ацетонитрил – 0.2 об. % H_3PO_4 – вода», 30°C.

Fig. 1. Substituted cinnamic acids separation map: 1 – *p*-coumaric acid, 2 – caffeic acid; 3 – ferulic acid; 4: sinapic acid. Kromasil 100-5C18 stationary phase; mobile phases of the “acetonitrile/0.2 vol% H_3PO_4 /water” system, 30°C.

100×4.6 мм Kromasil 100-5-C18. Элюирование в изократических режимах осуществляли со скоростью подачи подвижной фазы 0.8 см³/мин при температуре 30°C. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали программой ChemStation, необходимые расчеты выполняли в MS Excel. Метчик мертвого времени – щавелевая кислота.

Расчет параметров липофильности (как logP) осуществляли в программах ChemSketch и Chem3D, и интерактивно – на сайтах vclab.org и molinspiration.com. Квантово-химические расчеты выполняли в программном пакете HyperChem 8.0. Оптимизацию геометрии проводили полуэмпирическим методом AM1 в вакууме.

Обсуждение результатов

Производные коричной кислоты. К числу наиболее часто встречающихся в природных растительных объектах соединений относится ряд производных коричной кислоты с гидроксильными и метоксильными группами: *пара*-кумаровая (II), кофейная (III), феруловая (IV) и синаповая (V), схема 1.

Карта разделения второго типа (по классификации [11]) этих кислот в элюентной системе «ацетонитрил –

0.2 об. % H_3PO_4 – вода» (в диапазоне концентраций ацетонитрила от 13 до 26 об. %) представлена на рис. 1.

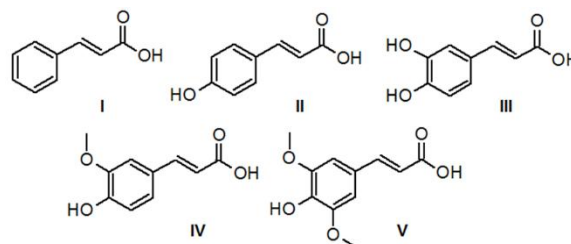


Схема 1. Строение наиболее часто встречающихся в растительных объектах замещенных коричных кислот: I – коричной; II – *n*-кумаровой; III – кофейной; IV – феруловой; V – синаповой.

Из данных на рис. 1 следует, что при изменении концентрации ацетонитрила в подвижной фазе изменяется порядок элюирования двух кислот: феруловой и синаповой. Это подчеркивает тот факт, что по порядку элюирования в любом случайно взятом составе подвижной фазы сопоставлять липофильности соединений не корректно. Корректный параметр получают при аппроксимировании удерживания на нулевую концентрацию органического модификатора по картам разделения первого типа [11]:

$$\lg k(i) = a_0 + a_1 \cdot \phi + a_2 \cdot \phi^2, \quad (2)$$

где ϕ – объемная доля ацетонитрила в подвижной фазе.

Таблица 1. Результаты расчета липофильности четырех наиболее распространенных замещенных кумаровых кислот по четырем программам расчета CLOGP

Table 1. Results of lipophilicity calculation of 4 most common substituted coumaric acids using 4 CLOGP calculation programmes

Кислоты	CLOGP ¹	ALOGP ²	miLogP ³	CLOGP ⁴	a_0^5
Кофейная	1.42 ± 0.36	1.67	0.84	0.975	1.82
<i>n</i> -Кумаровая	1.88 ± 0.34	1.75	1.43	1.572	2.12
Феруловая	1.64 ± 0.32	1.58	1.25	1.421	2.38
Синаповая	1.29 ± 0.37	1.63	1.26	1.204	2.59

Примечания: Значения получены при расчете: 1 – по программе ChemSketch; 2 – на сайте <https://vclab.org/lab/alogs/>; 3 – на сайте <https://www.molinspiration.com/>; 4 – по программе Chem3D; 5 – по уравнению (2).

Таким образом, в рассматриваемом случае липофильность возрастает в ряду:

$$a_0(\text{III}) < a_0(\text{II}) < a_0(\text{IV}) < a_0(\text{V}).$$

При добавлении метокси-группы липофильность замещенных коричных кислот возрастает. Наклон линии тренда для синаповой кислоты больше, чем у феруловой, поэтому, например, в элюентах, содержащих более 14.5 об.% ацетонитрила синаповая кислота элюируется перед феруловой, а при содержании ацетонитрила более 30 об.% она будет элюироваться даже перед *n*-кумаровой кислотой.

Тем не менее, корректный вывод из полученных данных – рост липофильности при добавлении метокси-групп и падение при добавлении гидроксильных групп. Если рассчитать вклады метокси-групп для рассмотренных кислот как разность логарифмов факторов удерживания кислот, $\lg k(i)^*$, при нулевой концентрации органического модификатора, табл. 1, составят:

$$\Delta_{\text{CH}_2\text{O}}(i \rightarrow j) = \lg k(j)^* - \lg k(i)^* = a_0(j) - a_0(i); \quad (3)$$

для двух пар соединений из табл. 1 получаем довольно близкие результаты:

$$\Delta_{\text{CH}_2\text{O}}(\text{II} \rightarrow \text{IV}) = 0.26;$$

$$\Delta_{\text{CH}_2\text{O}}(\text{IV} \rightarrow \text{V}) = 0.21.$$

Вывод об увеличении липофильности при добавлении в структуру замещенных коричных структур метокси-групп аналогичен полученному при исследовании удерживания однотипных антоцианов.

Однако анализ литературных данных указывает на уникальность метокси-

групп, как заместителей при их нахождении в *орто*-положении друг к другу [12-17]. Для исследования этого явления нами было сопоставлено хроматографическое поведение незамещенной, 4-метокси (VI) и 3,4-диметокси- (VII) коричных кислот, схема 2.

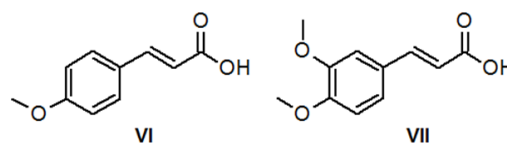


Схема 2. Строение 4-метокси- и 3,4-диметокси- коричных кислот

Карта разделения первого типа для указанных кислот представлена на рис. 2.

По представленным данным добавка метокси-группы в положение 4 (*транс*-положение) приводит лишь к небольшому росту липофильности, поэтому разделение VI и I возможно при содержании ацетонитрила менее 30 об.% с большим удерживанием I, а при росте концентрации органического модификатора подвижной фазы порядок элюирования обращается, но эти кислоты могут быть дифференцированы по электронным спектрам поглощения, рис. 3.

Добавка второй метокси-группы в *орто*-положение относительно первой приводит к неожиданному резкому снижению удерживания, что не характерно для обычных заместителей, если при этом не образуются внутримолекулярные водородные связи:

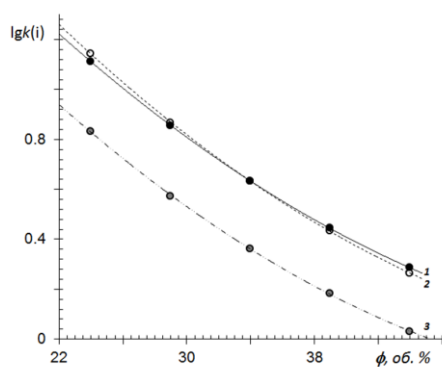


Рис. 2. Карта разделения 1 – незамещенной коричной; 2 – 4-метокси-, 3 – 3,4-диметокси коричных кислот. Стационарная фаза Kromasil 100-5C18; подвижные фазы системы «ацетонитрил – 0.2 об. % H_3PO_4 – вода», 30°C.

Fig. 2. Separation map of unsubstituted cinnamic acid: 2: 4-methoxy-, 3: 3,4-dimethoxycinnamic acids. Kromasil 100-5C18 stationary phase; mobile phases of the “acetonitrile/0.2 vol% H_3PO_4 /water” system, 30°C

$$\Delta_{\text{CH}_2\text{O}}(\text{I} \rightarrow \text{VI}) = 0.14;$$

$$\Delta_{\text{CH}_2\text{O}}(\text{VI} \rightarrow \text{VII}) = -0.41,$$

т.е. вторая метокси-группа ведет себя как совершенно иная группа.

Рассмотрим результаты расчета липофильности (как ClogP) трех соединений (I, VI и VII) по нескольким различным программам в сопоставлении, с логарифмом фактора удерживания, полученным при экстраполяции удерживания на нулевое содержание ацетонитрила в подвижной фазе, представлены в табл. 2.

Только по программе miLogP получены результаты, удовлетворительно коррелирующие с экспериментальными данными по удерживанию этих соединений в условиях ВЭЖХ, аппроксимированных на нулевое содержание органического модификатора.

Для объяснения полученных результатов учтем, что в случае 4-метокси коричной кислоты (рис. 4а) ориентация sp^3 -гибридного атома углерода этой группы в одной плоскости с остальным sp^2 -гибридными атомами углерода и атомами кислорода указывает на возмож-

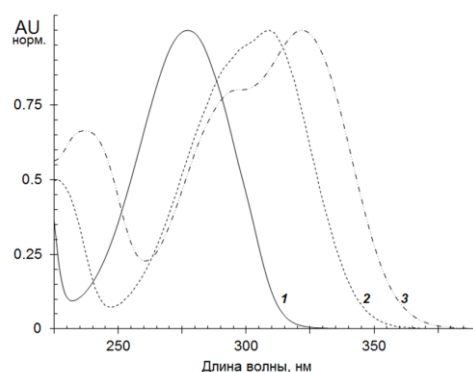


Рис. 3. Электронные спектры поглощения коричной (1), 4-метокси коричной (2) и 3,4-диметокси коричной (3) кислот, записанные в кювете детектора в подвижной фазе 25 об. % ацетонитрила и 0.2 об. % H_3PO_4 в воде при 30°C

Fig. 3. Electronic absorption spectra of cinnamic (1), 4-methoxycinnamic (2), and 3,4-dimethoxycinnamic (3) acids recorded in the detector cuvette in mobile phase of 25 vol.% acetonitrile and 0.2 vol.% H_3PO_4 in water at 30°C

ность гиперконъюгации [18, 19]. И действительно, с учетом C_{3v} -симметрии метильной группы одна из двукратно вырожденных фрагментарных орбиталей метильной группы имеет строение, позволяющее вступить в сопряжении с p_z -орбиталями остальных атомов. Это подтверждается анализом МО, полученных в программе HyperChem 6.0, рис. 4 и рис. 5а.

Для 3,4-диметокси коричной кислоты программа HyperChem предлагает также плоскую структуру с противоположно направленными (в плоскости молекулы) метильными группами метокси-фрагментов. Но метод молекулярной механики (в программе Chem3D) для второй метокси-группы в *орто*-положении к первой предлагает вывод метильной группы из плоскости сопряжения (рис. 5б), т.е. показывает неэквивалентность этих двух метоксигрупп, что согласуется с экспериментальными данными. Полученное различие результатов применения двух методов может быть связано с тем, что в методах молекулярной механики недооцени-

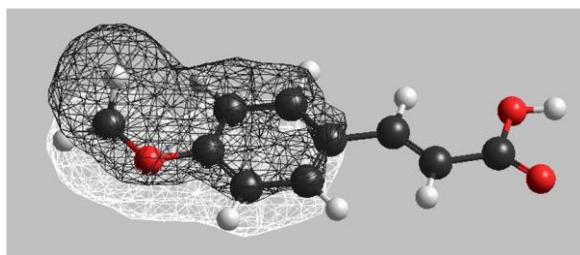


Рис. 4. Одна из связывающих молекулярных орбиталей в молекуле 4-метоксикоричной кислоты, показывающая наличие гиперконъюгации с участием метоксильной группы при расчете молекулы по программе HyperChem 6.0 по методу AM1

Fig. 4. One of the binding molecular orbitals in the molecule of 4-methoxycinnamic acid, indicating the hyperconjugation involving the methoxy group during the molecule calculation in the HyperChem 6.0 using the AM1 method.

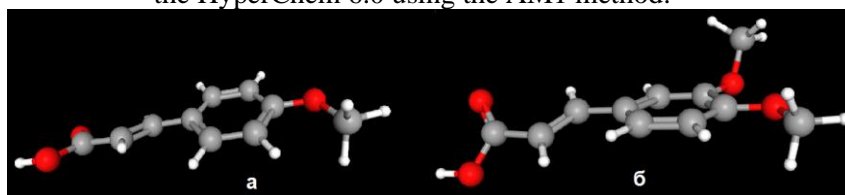


Рис. 5. Строение молекул 4-метоксикоричной (а) и 3,4-диметоксикоричной (б) кислот, найденные по методу молекулярной механики в программе Chem3D

Fig. 5. Structure of the molecules of 4-methoxycinnamic acid (a) and 3,4-dimethoxycinnamic acid (b) determined by the molecular mechanics method using the Chem3D software

Таблица 2. Результаты расчета липофильности трех кислот по четырем программам расчета CLOGP

Table 2. Results of lipophilicity calculation of three acids using four CLOGP calculation programmes

Кислоты	CLOGP ¹	ALOGP ²	miLogP ³	CLOGP ⁴	a_0^5
Коричная	2.41±0.32	2.39	1.91	2.239	2.79
4-Метоксикоричная	2.36±0.34	2.37	1.97	1.987	2.93
3,4-Диметоксикоричная	2.24±0.32	2.50	1.56	1.897	2.52

Примечания: Значения получены при расчете: 1 – по программе ChemSketch; 2 – на сайте <https://vclab.org/lab/alogps/>; 3 – на сайте <https://www.molinspiration.com/>; 4 – по программе Chem3D; 5 – по уравнению (2).

вается π -связывание. А поскольку предложенный методом ММ вариант строения 3,4-диметоксикоричной кислоты согласуется с экспериментальными данными, то можно считать, что квантово-химический метод AM1 переоценивает гиперконъюгацию по сравнению со стерическими напряжениями в молекуле. Отметим также, что именно такой вариант структуры 3,4-диметоксикоричной кислоты представлен на сайте <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

Закключение

Таким образом, добавление метокси-группы может как повышать, так и понижать липофильность молекул, что, наиболее вероятно, связано с различной ориентацией группы относительно исходной структуры. Плоская структура с гиперконъюгацией, которой способствует больший вклад эффектов сопряжения, может быть заменена на неплоскую структуру с выводом метильной группы из плоскости сопряжения, как следствие



(по всей вероятности) преваляирования эффектов, связанных со стерическими напряжениями.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы/References

1. Smith R.M. Functional group contributions to the retention of analytes in reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*. 1993; 656: 381-415. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80811-L](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80811-L)

2. Kaliszan R. QSRR: Quantitative Structure-(Chromatographic) Retention Relationships. *Chem. Rev.* 2007; 107: 3212-3246. <https://doi.org/10.1021/cr068412z>

3. Deineka V.I., Staroverov V.M., Fofanov G.M., Balyatinskaya L.N. An increment approach to the HPLC analysis of triglycerides. *Pharm. Chem. J.* 2002; 36: 392-395. <https://doi.org/10.1023/A:1021004516406>

4. Nguyen A.V., Deineka V., Deineka L., Ngoc A.V.T. Comparison of Separation of Seed Oil Triglycerides Containing Isomeric Conjugated Octadecatrienoic Acid Moieties by Reversed-Phase HPLC. *Separations*. 2017; 4: 37. <https://doi.org/10.3390/separations4040037>

5. Deineka V.I., Nguyen Anh Van, Deineka L.A. Quantitative relationship between structure and retention in reversed-phase HPLC: an extended incremental approach to predict triacylglycerines retention. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19: 280-288. (in Russ). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/745>

6. Lattanzio V. Phenolic compounds: Introduction / In book "Natural compounds". Ed. Rmawat K.G., Merliot J.M. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013: 1543-1580. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6_57

7. Khoddami Ali, Wilkes M.A., Roberts T.H. Techniques for Analysis of Plant Phenolic Compounds. *Molecules*. 2013; 18:

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

2328-2375. <https://doi.org/10.3390/molecules18022328>.

8. Deineka V.I., Deineka L.A., Saenko I.I. Regularities of Anthocyanins Retention in RP HPLC for "Water-Acetonitrile-Phosphoric acid" Mobile Phase. *J. Anal. Meth. Chem.* 2015; 2015: ID 732918. <https://doi.org/10.1155/2015/732918>

9. Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Kulchenko Y.Yu., Blinova I.P., Deineka L.A. Chromatographic Separation and Determination of Anthocyanins under Conditions of Reversed Phase Chromatography, When Used As Mobile Phases of Acetonitrile-Formic Acid/Phosphoric Acid-Water Systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021; 95: 1729-1734. <https://doi.org/10.1134/S0036024421080094>

10. Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Blinova I.P., Deineka L.A. Replacement of Acetonitrile with Ethanol in the Determination of Anthocyanins by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *J. Anal. Chem.* 2023; 78: 63-67. <https://doi.org/10.1134/S1061934822110053>

11. Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Blinova I.P., Deineka L.A. Comparing Two Versions of a Separation Map in Reversed Phase Liquid Chromatography. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022; 96: 1768-1772. <https://doi.org/10.1134/S0036024422080076>

12. Andrade P.B., Leitão R., Seabra R.M., Oliveira M.B., Ferreira M.A. 3,4-Dimethoxycinnamic acid levels as a tool for differentiation of *Coffea canephora* var. *robusta* and *Coffea arabica*. *Food Chem.* 1998; 61: 511-514. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00067-8)

13. Li P., Yao X., Zhou Q., Meng X., Zhou T., Gu Q. Citrus Peel Flavonoid Extracts: Health-Beneficial Bioactivities and Regulation of Intestinal Microecology in vitro. *Frontiers in Nutrition*. 2022; 9:

888745. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.888745>

14. Rouseff R.L., Ting S.V. Quantitation of polymethoxylated flavones in orange juice by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 1979; 176: 75-87. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)92088-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)92088-0)

15. Ting S.V., Rouseff R.L., Dougherty M.H., Attaway J.A. Determination of some methoxylated flavones in citrus juices by high performance liquid chromatography. *J. Food Sci.* 1979; 44: 69-71. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1979.tb10006.x>

16. Heimhuber B., Galensa R., Herrmann K. High-performance liquid chromatographic determination of polymethoxylated flavones in orange juice after solid-phase extraction. *J. Chromatogr.* 1988; 439: 481-483. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)83865-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)83865-6)

17. Sendra J.M., Navarro J.L., Izquierdo L. C18 Solid-Phase Isolation and High-Performance Liquid Chromatography/Ultraviolet Diode Array Determination of Fully Methoxylated Flavones in Citrus Juices. *J. Chromatogr. Sci.* 1988; 26: 443-48. <https://doi.org/10.1093/chromsci/26.9.443>

18. Ferreira V.A.V., do Nascimento V.G., de Amorim M.B. Conjugation and Hyperconjugation Effects: Comparative Studies Through Localized Molecular Orbitals Energy Decomposition Analysis (LMO-EDA) and Natural Bond Orbitals (NBO). *Revista Processos Químicos.* 2015; 63: 234-239. <https://doi.org/10.19142/rpq.v9i18.308>

19. de la Mare P.B.D. Hyperconjugation: Intermediates and transition states in replacement and elimination. *Pure Appl. Chem.* 1984; 56: 755-1766. <https://doi.org/10.1351/pac198456121755>

Информация об авторах / Information about the authors

Д.И. Дейнека – профессор кафедры общей химии, доктор химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

С.В. Симаков – доцент кафедры общей химии, кандидат химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

И.С. Пронин – аспирант института фармации, химии и биологии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

Л.А. Дейнека – доцент кафедры общей химии, кандидат химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

И.П. Блинова – доцент кафедры общей химии, кандидат химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

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

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

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

S.V. Simakov – Docent of General Chemistry Department. Ph.D. (Chemistry), Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: simakov@bsuedu.ru

I.S. Pronin – postgraduate student of Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology, Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, z-mail: 1244380@bsuedu.ru

L.A. Deineka – Docent of General Chemistry Department.. Ph.D. (Chemistry), Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: deyneka@bsuedu.ru

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

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

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

Статья поступила в редакцию 17.06.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 04.09.2024.

The article was submitted 17.06.2024; approved after reviewing 26.08.2024; accepted for publication 04.09.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12587

Сорбция ионов никеля зольными остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения

Светлана Николаевна Салтыкова, Кирилл Гарегинович Карапетян,
Александр Дмитриевич Коршунов[✉], Максим Юрьевич Назаренко,
Инна Васильевна Дорош

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия, korshunov-a-d@mail.ru[✉]

Аннотация. Актуальность исследования определяется растущим интересом к переработке низкосортных твердых горючих ископаемых, таких как горючие сланцы. Этот интерес связан с возможностью увеличить общие запасы топливно-энергетических и химических ресурсов. Существенным препятствием для широкого использования горючих сланцев является большое количество отходов, образующихся при их переработке. Разработка методов получения товарной продукции из золы горючих сланцев позволит не только повысить экономический эффект процесса переработки сланцев, но и уменьшить общее число образующихся отходов. Целью исследований является определение возможности использования углезольных и зольных остатков горючих сланцев в качестве сорбентов. В работе применены следующие методы исследований: рентгенофлуоресцентный анализ, индикаторный метод определения кислотно-основных центров, определение сорбционной емкости по ионам никеля, определение удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера. Определено, что зольные остатки горючих сланцев состоят преимущественно из оксидов кальция, кремния, алюминия и железа. Удельная поверхность зольных остатков, определенная методом БЭТ, составила 27 м²/г и 2.5 м²/г для углезольного и зольного остатка соответственно. Зольные остатки являются плотным материалом, близким по значению насыпной плотности (0.75 г/см³) к бентонитам. Углезольные остатки менее плотные (0.5 г/см³) и по этому показателю близки к калий и железосодержащим алюмосиликатам. Зольные остатки имеют сорбционную емкость по ионам никеля (II) в диапазоне 46.8-59.6 мг/г. Определенная по модели Дубинина-Радushкевича величина свободной энергии адсорбции указывает на то, что процесс адсорбции происходит по ионообменному механизму. Установлено распределение кислотно-основных центров зольных и углезольных остатков. Наличие этих центров указывает на возможность применения зольных остатков в широком интервале значений величины сродства к водороду. Полученные экспериментальные данные по адсорбции ионов никеля (II) обработаны с применением моделей Ленгмюра, Дубинина-Радushкевича и Фрейндлиха. Полученное значение свободной энергии адсорбции указывает на химическую природу адсорбции ионов никеля (II). По совокупности полученных характеристик сделан вывод о перспективности использования зольных остатков горючих сланцев в качестве сорбента.

Ключевые слова: горючий сланец, кероген, зольный остаток, адсорбция, сорбент, кислотно-основные центры, сорбционная емкость, термообработка, выщелачивание.

Для цитирования: Салтыкова С.Н., Карапетян К.Г., Коршунов А.Д., Назаренко М.Ю., Дорош И.В. Сорбция ионов никеля зольными остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 1003-1014. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12587>

Original article

Adsorption properties of oil shale ash residues of Leningradskoye field

Svetlana N. Saltykova, Kirill G. Karapetyan, Aleksandr D. Korshunov[✉],
Maksim Yu. Nazarenko, Inna V. Dorosh

St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, korshunov-a-d@mail.ru[✉]

Abstract. The relevance of the study is determined by the growing interest in the processing of low-grade solid fuels, such as oil shale. This interest is related to the opportunity to increase the total reserves of fuel, energy and chemical resources. A significant obstacle to the widespread use of oil shales is the large amount of waste generated during their processing. The development of methods for obtaining marketable products from oil shale ash will not only increase the economic effect of the shale processing process, but also reduce the total amount of waste generated. The purpose of the research is to determine the possibility of using coal and ash residues of oil shales as sorbents. The following research methods were used in the work: X-ray fluorescence analysis, indicator method for determining acid-base centers, determination of sorption capacity by nickel ions, determination of specific surface area by the Brunauer-Emmett-Teller method. It was determined that the ash residues of burning shales consist mainly of oxides of calcium, silicon, aluminum and iron. The specific surface area of ash residues, determined by the BET method, was 27 and 2.5 m²/g for coal-ash and ash residue, respectively. Ash residues are a dense material close to bentonites in terms of bulk density (0.75 g/cm³). Carbonaceous residues are less dense (0.5 g/cm³) and in this indicator are close to potassium and iron-containing aluminosilicates. The ash residues have a sorption capacity for nickel (II) ions in the range of 46.8-59.6 mg/g. The value of the free energy of adsorption determined by the Dubinin-Radushkevich model indicates that the adsorption process occurs by an ion-exchange mechanism. The distribution of acid-base centers of ash and carbonaceous residues has been established. The presence of these centers indicates the possibility of using ash residues in a wide range of values of affinity for hydrogen. The obtained experimental data on the adsorption of nickel (II) ions were processed using Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Freundlich models. The obtained value of the free energy of adsorption indicates the chemical nature of the adsorption of nickel (II) ions. Based on the totality of the obtained characteristics, it is concluded that the use of ash residues of oil shale as a sorbent is promising.

Keywords: oil shale, kerogen, ash residue, adsorption, sorbent, acid-base centers, sorption tank, heat treatment, leaching.

For citation: Saltykova S.N., Karapetyan K.G., Korshunov A.D., Nazarenko M.Yu., Dorosh I.V. Adsorption properties of oil shale ash residues of Leningradskoye field. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 1003-1014. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12587>

Введение

Горючий сланец – природный энергоноситель, в котором кроме неорганических компонентов входит и органическая составляющая, называемая керогеном. Неорганическая часть представлена в основном оксидами кальция, алюминия и кремния. Данный вид топлива широко применяется в США, Эстонии и Китае. При его переработке образуется сланцевая смола, фенолы, газ с высоким содержанием водорода и котельное топливо [1]. Запасы месторождений горючих сланцев в России по массе сопоставимы с разведанными запасами нефти [2].

Основными отходами процесса переработки горючих сланцев являются зола и пыль [3]. Количество образующихся отходов весьма значительно, поскольку минеральная часть сланцев по своей массе сравнима с его органической частью. Для размещения образующихся отходов необходимо строительство золоотвалов, занимающих большие площади. Это представляет собой проблему, которая

ограничивает применение горючих сланцев, в том числе в качестве сырья для термохимических процессов.

В настоящее время зольные остатки чаще всего рассматривают как сырье или добавка для изготовления различных строительных материалов, таких как кирпичи [4], геополимеры, цемент [5]. Ввиду своего состава зольные остатки могут быть потенциальным сорбентом для углекислого газа и диоксида серы [6-8]. Проведено множество исследований по применению зольных остатков для очистки газов, однако их применения в водных средах изучается менее активно. Ученые из Марокко исследовали горючий сланец в качестве сорбента для никеля и доказали достаточно высокую его сорбционную емкость [9]. Использование горючего сланца в качестве сорбента может быть нецелесообразным, так как загрязненный сланец нельзя переработать в ценные продукты. Более эффективным является использование для улавливания никеля сланцевой золы. В Ленинградской

области, где находятся золоотвалы горючих сланцев, имеются предприятия, занимающиеся никелированием, где подобный сорбент можно было бы использовать для очистки сточных вод. Как было упомянуто выше, зольные остатки можно использовать в качестве строительных материалов, и отработанный сорбент вместе с никелем может быть переработан в строительный материал, что также позволит уменьшить площадь занимаемую золоотвалами.

Проведенный литературный анализ показал, что в основном для очистки сточный вод от тяжелых металлов, в том числе никеля, чаще всего применяют цеолиты и модифицированные активированные угли.

Целью данной работы является изучение процесса сорбции ионов никеля углезольными (УЗО) и зольными (ЗО) остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича и исследование распределения кислотно-основных центров на поверхности.

Экспериментальная часть

Объект исследования – УЗО, полученные в процессе их газификации. Исходные образцы предварительно нагревали в муфельной печи до температуры 950°C с последующей выдержкой в течение 2 часов. В результате термической обработки были получены зольные остатки (ЗО). Путем двухкратной промывки в дистиллированной воде получены выщелоченные образцы УЗО и ЗО, из которых были удалены водорастворимые компоненты. На первом этапе соотношение массы образца к дистиллированной воде было подобрано экспериментально и составило 1:10, промывка производилась в течение 24 часов в статическом режиме. На втором этапе соотношение составляло 1:1 и промывка осуществлялась в проточном режиме. После промывки, образец су-

шили в течении 3-х часов при температуре 120°C. По истечении времени образцы взвешивались и сравнивались с массой исходного образца. Проведение данной операции привело к увеличению химической стойкости исследуемых образцов [10].

Состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) на спектрометре EDX-7000P [11], удельную поверхность – методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на Quantachrome NOVA 1000e, вакуумирование производилось при температуре 150°C в течение 4 часов. Истинную и насыпную плотности образцов определяли в соответствии по ГОСТ Р 51641-2000.

Кислотно-основные свойства поверхности горючих сланцев исследовали индикаторным методом, используя стандартные водные растворы индикаторов с концентрацией $C_{ind} \approx 10^{-4}$ моль/дм³. Каждый индикатор характеризовался длиной волны (λ_{max}) и величиной рK_a, определяющей степень сродства к водороду [12]. Список использованных индикаторов представлен в таблице 1.

Для определения концентрации кислотно-основных центров использовали навеску исследуемого образца m_1 массой от 0.020 до 0.025 г. Навеску помещали в 5 см³ раствора индикатора и выдерживали 30 минут. После выдержки, раствор разбавляли до 10 см³ дистиллированной водой и на фотометре измеряли значение оптической плотности (D_1) в кювете с длиной сторон 1 см. Измерение производили при длине волны, при которой плотность для каждого раствора должна быть максимальна. Измерения проводились на спектрофотометре UNICO 2100.

Для исключения влияния водорастворимых компонентов и изменения оптической плотности растворов индикаторов за счет изменения рН навеску образца m_2 массой от 0.020 до 0.025 г помещали в 3 см³ дистиллированной воды на 30 минут. По истечении данного времени раствор декантировали и добавляли в него

Таблица 1. Индикаторы, использованные для анализа
Table 1. Indicators used for the analysis

Индикатор	pK _a	λ _{max} , нм	Индикатор	pK _a	λ _{max} , нм
Индигокармин	12.80	610	Бромфеноловый синий	4.10	590
Тропеолин О	12.00	440	Метиловый оранжевый	3.46	460
Нильский синий	10.50	640	Метанитроанилин	2.50	340
Тимоловый синий	8.80	430	Фуксин	2.10	540
Бромтимоловый синий	7.30	430	Бриллиантовый зеленый	1.30	610
Бромкрезоловый пурпурный	6.40	540	Кристаллический фиолетовый	0.80	580
Метиловый красный	5.00	430	Орто-нитроанилин	-0.29	410

необходимое количество индикатора, потом доводили дистиллированной водой объем до 10 см³, выдерживали ещё 30 минут и после этого измеряли оптическую плотность (D₂).

Для определения оптической плотности индикатора до процессов сорбции (D₀) готовили 10 см³ раствора индикатора и после выдержки в течение 30 минут производили измерение оптической плотности на фотометре.

Содержание активных центров g_{ind} мкмоль/г для соответствующих значений pK_a рассчитывали по формуле (1):

$$g_{ind} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \left(\frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right) \quad (1)$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем раствора индикатора, моль/дм³ и л; m₁ и m₂ – массы навесок образца при измерении D₁ и D₂ соответственно, г; знак «+» используется в случае однонаправленного изменения D₁ и D₂ относительно D₀, при разнонаправленном изменении используется знак «-».

Определение сорбционной емкости УЗО или ЗО проводили с использованием растворов Ni(NO₃)₂·6H₂O с концентрацией ионов Ni (II) 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 и 0.5 г/дм³. Растворы были приготовлены путем разбавления раствора Ni(NO₃)₂·6H₂O (чда) концентрацией 5 г/дм³ до необходимых концентраций. Для определения сорбционной емкости по никелю 1 г сорбента помещали в 100 см³ раствора с заранее известной концентрацией. Сорбент выдерживали в растворе в течение 24 часов. По истечении указанного времени сорбент с

поглощенным никелем отфильтровывали.

Оставшийся в растворе никель определяли гравиметрическим методом по Чугаеву. Никель осаждали, добавляя 1% спиртовой раствор диметилглиоксима, что приводило к выпадению нерастворимого красного остатка. Перед добавлением диметилглиоксима, в раствор добавляли 3-5 см³ 10% винной кислоты для удаления влияния ионов железа и несколько капель раствора аммиака до pH=8-9 по лакмусовой бумаге. Полученный осадок отфильтровывали, промывали небольшим объемом воды и сушили при температуре 90°C. Используя коэффициент перерасчета k=0.2032 и измеренную массу осадка, рассчитывали оставшийся в растворе никель. По изменению концентрации никеля в растворе до и после сорбции, определяли значение сорбционной емкости золы [13].

Обсуждение результатов

Химический состав образцов приведен в табл. 2. Как следует из приведенных данных, исследуемые образцы, за исключением выщелоченного УЗО, состоят преимущественно из оксидов кальция, кремния, алюминия, железа, калия и натрия. Известно, что оксид кальция активно используется в промышленности как сорбент для улавливания сернистого и углекислого газов, а оксид кремния – в качестве фильтров в водных средах, оксиды железа эффективно очищают газы

Таблица 2. Химический состав зольных и углезольных остатков

Table 2. Chemical composition of ash and coal ash residues

Компонент	ЗО исходный	УЗО исходный	ЗО выщелоченный	УЗО выщелоченный
	%			
CaO	35.31	41.37	71.37	62.80
Fe ₂ O ₃	4.63	4.18	15.66	16.93
SiO ₂	32.31	28.22	7.96	9.44
SO ₃	8.31	8.04	2.05	4.22
Al ₂ O ₃	13.01	12.01	1.1	0
Na ₂ O+K ₂ O	4.03	3.48	0.42	3.96
MgO	1.9	2.1	0.4	0.98
TiO ₂	0.36	0.34	0.86	1.09

Таблица 3. Плотность и удельная поверхность сорбентов

Table 3. Density and specific surface area of the sorbents

Сорбент	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
ЗО исходный	0.75	3.64	2.5
УЗО исходный	0.5	2.55	27
ЗО выщелоченный	0.76	3.52	2
УЗО выщелоченный	0.52	2.54	12
Бентонит [18]	0.8	2.6	–
Кальцийсодержащий алюмосиликат [19]	0.52	2.70	–
Железосодержащий алюмосиликат [19]	0.75	2.5	–
Горючий сланец	–	–	30
Каолинит [20]	–	–	30-40
Сапонит [21]	–	–	35-40
Природные цеолиты [22]	–	–	4.5-39.3

от H₂S [14]. Присутствие перечисленных выше оксидов в УЗО и ЗО позволяет говорить о возможности их использования в качестве сорбентов для очистки газовых выбросов от H₂S, CO₂ и SO₂. Наличие алюминия в пробах указывает на возможность использования зольных остатков для производства цеолитов [15-17]. При выщелачивании из ЗО вымываются Si, Al, S, Na, K. В случае ЗО калий и натрий уходят почти полностью, а для УЗО их выход минимален. В процессе выщелачивания изменяется pH воды – для УЗО – 8.47, для ЗО – 9.68. Потери в массе при выщелачивании примерно равны 5%. Снижение кремния и алюминия объясняется образованием силикатов и алюминатов калия и натрия в ходе процесса газификации и обжига УЗО, которые растворяются при выщелачивании. Уменьшение содержания серы происходит за счет растворения MgSO₄. Истинная ($\rho_{\text{ист}}$) и

насыпная ($\rho_{\text{нас}}$) плотности зольных остатков определены пикнометрическим и гравиметрическим методами, удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) зольных остатков – методом БЭТ (табл. 3).

Сравнение исходных данных показывает, что зольные остатки (исходный и выщелоченный) по насыпной плотности близки к бентониту, а УЗО по показателям истинной и насыпной плотности близки к кальций и железосодержащих алюмосиликатов. Удельная поверхность УЗО сравнима с природными цеолитами и несколько уступает горючим сланцам и каолиниту. После термической обработки наблюдается резкое снижение удельной поверхности, что связано с удалением углерода. Данный вывод подтверждается исследованиями в работе [9]. Снижение удельной поверхности выщелоченных остатков можно объяснить

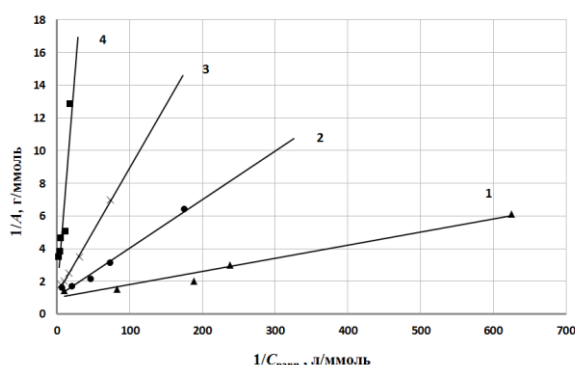


Рис.1. Изотерма адсорбции по модели Ленгмюра в линейном виде: 1 – ЗО исходный; 2 – УЗО исходный; 3 – ЗО выщелоченный; 4 – УЗО выщелоченный

Fig. 1. The Langmuir adsorption isotherms in a linear form: 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

Таблица 4. Параметры модели Ленгмюра
Table 4. Parameters of the Langmuir model

Сорбент	A_{∞} , ммоль/г	A_{∞} , мг/г	K	R^2	R_L
ЗО исходный	1.015	59.6	122.72	0.97	0.002
УЗО исходный	0.936	55.0	36.02	0.99	0.007
ЗО выщелоченный	0.797	46.8	16.27	0.997	0.016
УЗО выщелоченный	0.808	47.4	2.26	0.85	0.101

снижением содержания Al и Si и возможностью частичного закупоривания пор УЗО и ЗО продуктами выщелачивания.

Адсорбция ионов никеля (II) исследована с применением изотерм адсорбции. Параметры процесса адсорбции определяли по изотерме Ленгмюра, представленной в линейном виде на рис.1.

Используя изотерму адсорбции, были подсчитаны константа уравнения Ленгмюра и предельная величина адсорбции (табл.4).

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot C_{\text{равн}}}{1 + K \cdot C_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – предельная величина адсорбции (сорбционная емкость), ммоль/г; K – константа уравнения Ленгмюра; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов никеля (II), ммоль/дм³.

Высокое значение коэффициента детерминации (R^2) подтверждает, что процесс идет в соответствии с моделью Ленгмюра, следовательно, адсорбция монослойна. Степень извлечения никеля для концентраций 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 г/дм³ составила соответственно 94.4;

93.2; 90.3; 88.3; 73.1%. При приближении к максимальному значению сорбции степень извлечения уменьшается. Сравнение параметров модели, показывает, что наибольшей сорбционной емкостью обладают исходные остатки, не прошедшие выщелачивания. Константа K также указывает на наиболее сильное взаимодействие адсорбата с адсорбентами – исходными УЗО и ЗО. Характеристики изотермы Ленгмюра представлены в виде безразмерного коэффициента разделения R_L , определяемого выражением:

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_0}, \quad (3)$$

где K – константа уравнения Ленгмюра; C_0 – исходная концентрация ионов никеля (II), ммоль/дм³.

По величине коэффициента разделения оценивается является ли адсорбция вещества «благоприятной» или «неблагоприятной». Значения в диапазоне $0 \leq R_L \leq 1$ указывают на осуществление адсорбции в благоприятных условиях, причем представленные значения существенно смещены в сторону 0 (за исключением УЗО выщелоченного) и приближаются к той

Таблица 5. Сорбционная емкость различных сорбентов по ионам никеля
Table 5. Sorption capacity of different sorbents with respect to nickel ions

Сорбент	A_{∞} , мг/г
УЗО/ЗО	46.8-59.6
Горючий сланец из Марокко [9]	14.28
Монтмориллонит модифицированный [23]	139-179
Монтмориллонит [23]	26-33
Цеолит [24]	0.738
Н-форма глины Луговского месторождения [25]	22.62
Модифицированный Сибайский цеолит [26]	2.35

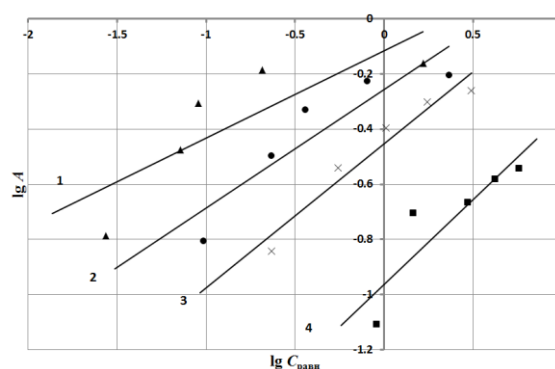


Рис.2. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) по модели Фрейндлиха: 1 – ЗО исходный; 2 – УЗО исходный; 3 – ЗО выщелоченный; 4 – УЗО выщелоченный
Fig.2. The Freundlich adsorption isotherms for nickel (II) ions: 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

области, в которой (при $R_L=0$) адсорбция становится необратимой и адсорбированная частица не может ни диффундировать по поверхности, ни десорбироваться с поверхности.

Сравнение величины сорбционной емкости (A_{∞}) УЗО и ЗО с данными других сорбентов (табл.5) показало, что по сорбционной емкости УЗО превосходит большинство известных сорбентов, за исключением модифицированного монтмориллонита.

В работе [23] показано, что величина сорбции связана с наличием ионов кальция и натрия в материале, поэтому, большая сорбционная емкость глины в сравнении с цеолитами объясняется высоким содержанием кальция в глинах (2.0-3.5%). По той же причине, величина сорбции горючих сланцев Марокко [9] ниже, чем у глин и УЗО.

Данные по адсорбции ионов никеля (II) были проанализированы с применением модели Фрейндлиха. Логарифмический вид уравнения:

$$\lg A = \lg K_F + 1/n \cdot \lg C_{\text{равн}}, \quad (4)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; K_F и n – константы; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов никеля (II), ммоль/дм³.

Изотермы адсорбции ионов никеля (II), построенные по модели Фрейндлиха, приведены на рис.2.

Параметр n является фактором, характеризующим квазигауссову энергетическую неоднородность адсорбционной системы. С уменьшением значения этого параметра увеличивается энергетическая неоднородность поверхности адсорбента. Данные, полученные при адсорбции ионов никеля (II), показывают, что наибольшая энергетическая однородность и, следовательно, наилучшие адсорбционные свойства проявляют исходные ЗО и УЗО (табл. 6). Полученные по

Таблица 6. Параметры модели Фрейндлиха
Table 6. Parameters of the Freundlich model

Сорбент	K_F	n	R^2
ЗО исходный	0.765	3.165	0.68
УЗО исходный	0.553	2.333	0.82
ЗО выщелоченный	0.352	1.913	0.94
УЗО выщелоченный	0.109	1.629	0.80

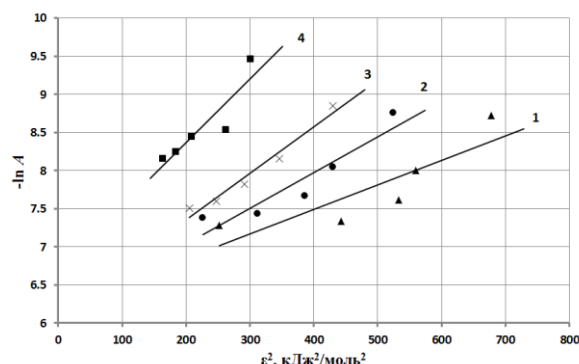


Рис.3. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) по модели Дубинина-Радушкевича:
1 – ЗО исходный; 2 – УЗО исходный; 3 – ЗО выщелоченный; 4 – УЗО выщелоченный
Fig.3. The Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms for nickel (II) ions: 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

модели Фрейндлиха значения коэффициента детерминации (R^2) несколько уступают аналогичным значениям в модели Ленгмюра, из чего следует, что модель Ленгмюра более точно описывает процесс адсорбции ионов Ni (II).

Для выяснения механизма адсорбции данные о равновесии были проверены по изотермической модели Дубинина-Радушкевича. Модель Дубинина-Радушкевича позволяет определить механизм сорбции адсорбата на адсорбенте и используется для расчета средней свободной энергии сорбции.

Уравнение Дубинина-Радушкевича в логарифмической форме можно записать как:

$$\ln A = \ln A_m - k \cdot \varepsilon^2, \quad (5)$$

где A_m – предельная адсорбция, ммоль/г; k – константа, моль²/кДж²; ε – потенциал Поляни, кДж/моль, определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{\text{равн}}} \right), \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная (кДж/моль); T – температура (К); $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация адсорбата.

На рис.3 представлены изотермы адсорбции ионов никеля (II) по модели Дубинина-Радушкевича в виде $\ln A = f(\varepsilon^2)$.

По уравнению (4) определены константы A_m и k (табл.7), а также рассчитана величина свободной энергии адсорбции:

$$E = (2k)^{-0.5} \quad (7)$$

Величина свободной энергии адсорбции указывает на характер процесса адсорбции. В случае, если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то процесс протекает по ионообменному механизму, если значение меньше 8 кДж/моль, то характер адсорбции – физический [27]. Для всех исследуемых образцов, кроме выщелоченного углезольного остатка, значение свободной энергии адсорбции выше 8 кДж/моль, что указывает на ионообменный механизм сорбции. Для выщелоченного углезольного остатка значение E чуть ниже 8 кДж/моль, что говорит о физическом характере адсорбции.

Используя индикаторный метод, определяли реакционную способность зольных остатков (рис.4).

Индикаторным методом показано присутствие в ЗО и УЗО как кислотных, так

Таблица 7. Параметры модели Дубинина-Радушкевича
Table 7. Parameters of the Dubinin-Radushkevich model

Сорбент	A_m , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
ЗО исходный	2.026	0.0032	12.45	0.75
УЗО исходный	2.255	0.0047	10.32	0.87
ЗО выщелоченный	2.157	0.0061	9.07	0.96
УЗО выщелоченный	1.230	0.0083	7.75	0.82

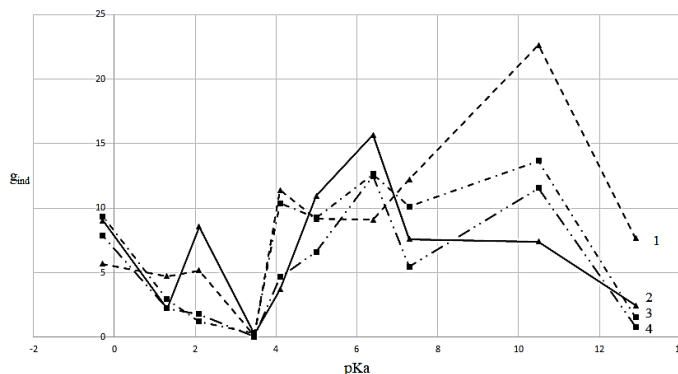


Рис. 4. Распределение кислотно-основных центров (g_{ind}): 1 – ЗО исходный; 2 – ЗО выщелоченный; 3 – УЗО исходный; 4 – УЗО выщелоченный

Fig. 4. Distribution of the acid-base sites (g_{ind}): 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

и основных центров Бренстеда. Проведенные эксперименты показали, что выщелачивание УЗО приводит к уменьшению количества кислотных центров. У ЗО после процесса выщелачивания количество основных центров увеличиваются. Ионы никеля лучше всего поглощаются при значениях $pH=8-10$. Наблюдается прямая зависимость содержания центров в этой области и количества сорбированного никеля. У ЗО самая высокая концентрация центров в этой области и самая высокая емкость по никелю. У УЗО концентрация центров меньше, чем у ЗО, как и емкость по никелю. После выщелачивания УЗО уменьшается значение и емкости и содержания центров. На основе этих данных можно говорить о том, что основные центры Бренстеда играют важную роль при сорбции никеля.

Заключение

Адсорбция ионов никеля (II) на зольных и углезольных остатках изучена с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Наилучшим образом процесс адсорбции описывает

модель Ленгмюра. Зольные и углезольные остатки имеют сорбционную емкость по ионам никеля (II) в диапазоне 46.8-59.6 мг/г. Наибольшей сорбционной емкостью обладают исходные зольные и углезольные остатки. Более высокая сорбционная емкость исходных зольных и углезольных остатков в сравнении с модифицированными цеолитами и глиной свидетельствует об их высокой эффективности при сорбции ионов никеля. Определенная по модели Дубинина-Радушкевича величина свободной энергии адсорбции E указывает на то, что процесс адсорбции происходит по ионообменному механизму поскольку её значение лежит между 8 и 16 кДж/моль, а для УЗО выщелоченного значение немного ниже 8 кДж/моль, что говорит о возможном физическом характере сорбции. Так как концентрация кислотно-основных центров в большинстве значений pK_a выше 0, то можно говорить о том, что сорбенты можно использовать в широком диапазоне значений pK_a (от -0.29 до 12.80), ввиду наличия соответствующих цен-

тров, которые могут положительно ска-
заться при сорбции различных загрязни-
телей. Полученные данные позволяют
сделать вывод о перспективности исполь-
зования зольных остатков горючих слан-
цев в качестве сорбента и необходимости
дальнейшего изучения их сорбционных
свойств.

Список литературы/References

1. Petrovich N.I., Ostroukhov N.N., Vasilyev V.V., Salamatova E.V., Strakhov V.M. Comparison of light fuel-oil fractions produced by semicoking of kukersite shale in a gas generator and in a solid-fuel system. *Coke and Chemistry*, 2019; 62(6): 249-257. <https://doi.org/10.3103/S1068364X1906005X>
2. Korolev E.A., Eskin A.A., Korolev A.E., Barieva E.R., Khuzin I.A. Oil shale of the Middle Volga region: Composition, structure, energy properties. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021; 808(1): 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/808/1/012025>
3. Bazhin V.Y., Kuskov V.B., Kuskova Y.V. Problems of using unclaimed coal and other carbon-containing materials as energy briquettes. *Ugol*, 2019; 4: 50-54. <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2019-4-50-54>
4. Hadi N.A.R.A., Abdelhadi M. Characterization and utilization of oil shale ash mixed with granitic and marble wastes to produce lightweight bricks. *Oil Shale*, 2018; 35(1): 56-69. <https://doi.org/10.3176/oil.2018.1.04>
5. Salah Alaloul W., Al Salaheen M., Malkawi A.B., Alzubi K., Al-Sabaei A.M., Ali Musarat M. Utilizing of oil shale ash as a construction material: A systematic review. *Construction and Building Materials*, 2021; 299: 123844 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123844>
6. Lu H., Jia F., Guo C., Pan H., Long X., Liu G. Effect of Shale Ash-Based Catalyst on the Pyrolysis of Fushun Oil Shale. *Catalysts*, 2019; 9(11): 900 <https://doi.org/10.3390/catal9110900>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-
вестных финансовых конфликтов интере-
сов или личных отношений, которые
могли бы повлиять на работу, представ-
ленную в этой статье.

7. Uibu M., Tamm K., Viires R., Reinik J., Somelar P., Raado L., Hain T., Kuusik R., Triikkel A. The composition and properties of ash in the context of the modernization of oil shale industry. *Oil Shale*, 2021; 38(2): 155-176. <https://doi.org/10.3176/oil.2021.2.04>
8. Alsafasfeh A., Alawabdeh, M., Alfugara, D., Gougazeh, M., Amairah, M.N. Oil Shale Ash as a Substitutional Green Component in Cement Production. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2022; 16(4): 157-162. <https://doi.org/10.12913/22998624/152464>
9. Saoiabi S., Latifi S., Gouza A., Hammari L. El, Boukra O., Saoiabi A. Elimination of heavy metal Ni^{2+} from wastewater using Moroccan oil shale as bio sorbent. *Material Today: proceedings*. 2022; 58: 987-993. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.457>
10. Korshunov A.D., Saltykova S.N., Dmitriev I.M. Evaluation of the possibility of use of coal-ash residues of oil shales as a sorbent. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences*, 2023; 14(1): 127-131.
11. Sverchkov I.P., Gembitskaya I.M., Povarov V.G., Chukaeva M. A. Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis. *Talanta*, 2023; 252. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123820>
12. Yakushova N.D., Krupkin E.I., Pronin I.A., Sychev M.M., Maraeva E.V., Moshnikov V.A., Karmanov A.A., Averin I.A. Study of the distribution of adsorption centers by the indicator method using the example of zinc oxide. *Proceedings of the international symposium Reliability and quality*. 2018; 1: 234-236.



13. Kozhina L.F., Kosyreva I.V., Li E.P. Nickel and its compounds: properties and methods of determination. Study guide for the direction "Pedagogical education" profile "Chemistry". Saratov. Electronic resource. 2017, 62 p. (In Russ.)
14. Lebedev A.B., Utkov V.A., Khalifa A.A. Sintered sorbent utilization for H₂S removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol.237, pp.292–297. doi.org/10.31897/pmi.2019.3.292.
15. Bai S., Chu M., Zhou L., Chang Z., Zhang C., Guo H., Liu B., Wang S. Modified oil shale ash and oil shale ash zeolite for the removal of Cd²⁺ ion from aqueous solutions. *Environmental Technology (United Kingdom)*. 2019; 40(11): 1485-1493. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1537311
16. Miyah Y., Lahrichi A., Mejbar F., Khalil A., Idrissi M., Zerrouq F. Elaboration and Characterization of New Adsorbent Using Oil Shale Ash for Dyes Removal from Aqueous Solutions. *Advances in Science, Technology and Innovation*. 2018; 105-107. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01665-4_25
17. Jia L. Preparation method of oil shale ash-based adsorbent and method thereof for recycling nitrogen and phosphorus in biogas slurry. Patent CN106955662A, 2017.
18. Abdullaev A.M., Abdullaev M.A., Abdullaev R.M. Issledovanie granulometrii prirodnogo bentonite mestorozhdeniya Chenchenskoj respubliki [Study of the granulometry of natural bentonite deposits in the Chechen Republic]. *Innovacii. Nauka. Obrazovanie*, 2021; 36: 1349-1357. (In Russ.)
19. Khatsrinov A.I., Mezhevich Z.V., Kornilov A.V., Lygina T.Z. Inorganic sorbents based on modified natural calcium- and iron-containing aluminosilicates. *Inorganic Materials*, 2019; 55(11): 1204-1212.
20. Gerasimov A.M., Ustinov I.D., Zyryanova O.V. Use of clay-containing waste as pozzolanic additives. *Journal of Mining Institute*, 2023; 260: 313-320. https://doi.org/10.31897/PMI.2023.33
21. Zubkova O.S., Pyagay I.N., Pankratieva K.A., Toropchina M.A. Development of composition and study of sorbent properties based on saponite. *Journal of Mining Institute*, 2023; 259: 21-29. https://doi.org/10.31897/PMI.2023.1
22. Seilkhanova G., Rakhym A., Kan A., Kenessova A., Mastai Y. The use of natural zeolite and chamotte clay-based sorbents for the extraction of sodium and potassium ions from saline water: a preliminary study. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 2022; 105(2): 44-53. https://doi.org/https://doi.org/10.15328/cb1276
23. Sviridov A.V., Yurchenko V.V., Sviridov V.V., Ganebnykh E.V. Sorption of copper and nickel cations in the layered aluminosilicates. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2016; 16(1): 78-86. (In Russ.)
24. Belova T.P. Sorption kinetics of copper, nickel and cobalt ions under their compresence from aqueous solutions by zeolites. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2018; 18(3): 324-331. https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2018.18/535 (In Russ.)
25. Ivanova E.S., Gavronskaya Yu.Yu., Pak V.N. Struktura i sorbcionnye svojstva H-formy gliny Lugovskogo mestorozhdeniya Pskovskoj oblasti [Structure and sorption properties of the H-form clay from the Lugovskoye deposit, Pskov region]. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2014; 14(2): 254-259. (In Russ.)
26. Marchenkova T.G., Kunilova I.V. Issledovanie sorbcii medi, nikelya, cinka i serebra na modificirovannom Sibajskom ceolite [Study of sorption of copper, nickel, zinc and silver on modified Sibay zeolite]. *Mining informational and analytical bulletin* (scientific and technical journal), 2004; 11: 298-301. (In Russ.)
27. Filatova E.G., Matienko O.I. Investigation of the adsorption of nickel(II) ions by natural sorbents. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*. 2023; 23(1): 116-128. https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/10999 (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

С.Н. Салтыкова – к.т.н., доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

К.Г. Карапетян – д.т.н., заведующий кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

А.Д. Коршунов – аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

М.Ю. Назаренко – к.т.н., доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

И.В. Дорош – аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

S.N. Saltykova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, ssn_58@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-3753-7675

K.G. Karapetyan K – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Chemical Technologies and Energy Processing, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, Karapetyan_KG@pers.spmi.ru, ORCID ID: 0000-0002-7305-403X

A.D. Korshunov – postgraduate student of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University St. Petersburg, Russian Federation, korshunov-a-d@mail.ru

M.Yu. Nazarenko – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, max.nazarenko@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-1684-4828

I.V. Dorosh – postgraduate student of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, inna.doroshv@yandex.ru, ORCID ID: 0000-0003-0116-9898

Статья поступила в редакцию 26.06.2024; одобрена после рецензирования 25.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 17.06.2024; approved after reviewing 25.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.112.083

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12588

Поиск белков, сорбирующихся на некодирующие РНК гена *uxuR* в *Escherichia coli* K-12

Артеми́й Ильи́ч Дахновец¹, Татья́на Алекса́ндровна Бессонова^{2,3},
Ольга Николаевна Озолинь², Мария Николаевна Тутукина¹⁻³✉

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия, tutukina@iitp.ru✉

²Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН, Пушкино, Россия

³Институт проблем передачи информации РАН им. А.А. Харкевича, Москва, Россия

Аннотация. При изучении бактериальных геномов и транскриптомов обнаружено несколько сотен малых некодирующих РНК и тысячи внутригенных транскриптов, в том числе, антисмысловых. У *Escherichia coli* их отношение к общему количеству аннотированных генов может достигать 25%, но функциональное значение установлено менее, чем для двух десятков малых РНК. Кроме того, недавно было обнаружено, что бактерии способны секретировать РНК во внешнюю среду – такие РНК получили название экзоРНК. Подавляющая часть экзоРНК *E. coli* синтезируется из кодирующих областей генов метаболических регуляторов. Так, в конце гена фактора транскрипции *UxuR*, контролирующего метаболизм гексуронатов, закодировано, по меньшей мере, три регуляторных РНК трех типов – внутриклеточная антисмысловая, антисмысловая экзоРНК и сонаправленная РНК *UxuT*. В данной работе с помощью жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LC/MS) были идентифицированы белки-партнеры этих РНК. Химически синтезированные аналоги РНК были конъюгированы с биотином и иммобилизованы на покрытые стрептавидином магнитные частицы. На них были специфически сорбированы белки лизата клеток *E. coli*, выращенных до экспоненциальной фазы в присутствии D-глюкозы или D-галактуроната. LC/MS спектрометрия выявила зависимость спектра сорбированных белков от источника углерода, но в комплексах со всеми малыми РНК были обнаружены белки метаболизма гексуронатов и шаперон *SecB*. Это может говорить об участии некодирующих РНК гена *uxuR* в регуляции углеводного обмена и определенной роли *SecB* в их транспорте.

Ключевые слова: *Escherichia coli*, некодирующие РНК, экзоРНК, сорбция на магнитные шарики, LC/MS спектроскопия.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФ 24-24-00435

Для цитирования: Дахновец А.И., Бессонова Т.А., Озолинь О.Н., Тутукина М.Н. Поиск белков, сорбирующихся на некодирующие РНК гена *uxuR* в *Escherichia coli* K-12 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 1015-1022. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12588>

Original article

Search for the proteins bound to the non-coding RNAs synthesized from the *uxuR* gene in *Escherichia coli* K-12

Artemiy I. Dakhnovets¹, Tatiana A. Bessonova^{2,3}, Olga N. Ozoline², Maria N. Tutukina¹⁻³✉

¹Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation, tutukina@iitp.ru✉

²Institute of Cell Biophysics RAS, Pushchino, Russian Federation

³A.A. Kharkevich Institute for Information Transmission Problems RAS, Moscow, Russian Federation

Abstract. While studying bacterial genomes and transcriptomes, several hundreds of small non-coding RNAs (sRNAs) and thousands of intragenic transcripts were found, including antisense ones. In *Escherichia coli*, their ratio to the total amount of annotated genes can be up to 25%, but only for less than two dozen of sRNAs

functions were revealed. Furthermore, it was recently discovered that bacteria can secrete small RNA in the external environment; such RNAs were named exoRNAs. The majority of the *E. coli* exoRNAs are synthesized from within the coding regions of genes for metabolic regulators. UxuR is one of such regulators that controls hexuronate metabolism. In the end of its gene at least three regulatory RNAs are encoded, belonging to three different classes: intracellular antisense RNA, secreted antisense RNA (exoRNA), and *in-cys* sRNA UxuT. In this work, protein partners of these RNAs were identified using liquid chromatography-mass spectrometry (LC/MS). Chemical lysis of the sized RNA analogs was conjugated with biotin and immobilized on the streptavidin-coated magnetic beads. Then, they were used for specific sorption of the proteins from the lysates of the *E. coli* cells grown to exponential phase on D-glucose or D-galacturonate. LC/MS demonstrated the dependence of the spectrum of the sorbed proteins on the carbon source, however all small RNAs formed complexes with the proteins of hexuronate metabolism, and the SecB chaperone. This could indicate involvement of the *uxuR*-derived non-coding RNAs in the regulation of carbohydrate metabolism and participation of SecB in their transport.

Keywords: *Escherichia coli*, non-coding RNAs, exoRNAs, sorption on magnetic beads, LC/MS spectrometry.

Acknowledgments: the work was carried out with the support of the Russian Science Foundation 24-24-00435).

For citation: Dakhnovets A.I., Bessonova T.A., Ozoline O.N., Tutukina M.N. Search for the proteins bound to the non-coding RNAs synthesized from the *uxuR* gene in *Escherichia coli* K-12. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 1015-1022. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12588>

Введение

За несколько десятилетий у бактерий было обнаружено несколько сотен малых некодирующих РНК и тысячи внутригенных транскриптов, в том числе, антисмысловых. У *E. coli* их отношение к общему количеству аннотированных генов может достигать 20-25% [1, 2], однако функциональное значение установлено менее чем для двух десятков [3]. Существуют работы, показывающие, что в прокариотических организмах большинство антисмысловых РНК являются побочными продуктами смысловой транскрипции [4, 5]. В то же время, для эукариотических организмов было показано, что антисмысловые РНК, закодированные в конце белок-кодирующих генов или в их 3'-нетранслируемых областях, могут подавлять уровень экспрессионного шума [6]. У прокариот фрагменты 3'-концов мРНК также могут выполнять регуляторную функцию – например, малая РНК SrxQ, имеющая длину 60 нуклеотидов и представляющая собой результат процессинга мРНК гена шаперона *srxP* РНКазой E, способна ингибировать гены периплазматических белков [7].

Не так давно было обнаружено, что бактерии способны секретировать короткие РНК (экзоРНК, 13-24 нт) во внешнюю среду [8]. Функции экзоРНК пока не

до конца понятны. Есть основание предполагать, что они выполняют, в первую очередь, сигнальную функцию и отвечают за взаимодействие бактерий друг с другом [9-11] или с организмом хозяина, как это делают аналогичные по длине фрагменты транспортных РНК (tRFs) [12, 13]. tRFs есть и среди коротких РНК, секретируемых кишечной палочкой, но преобладают фрагменты мРНК и антисмысловые им транскрипты – причем часто они образуют комплементарные дуплексы [14]. Удивительно, но подавляющая часть экзоРНК *E. coli* синтезируется из кодирующих областей генов метаболических регуляторов. Так, ранее нами было обнаружено, что в конце гена фактора транскрипции UxuR, контролирующего метаболизм гексуронатов, закодировано, по меньшей мере, три регуляторных РНК трех типов – внутриклеточная антисмысловая, антисмысловая экзоРНК и сонаправленная РНК UxuT, синтез которой начинается в 3'-некодирующей области гена [15]. Целью данной работы был поиск потенциальных белков-партнеров, сорбирующихся на эти РНК.

Экспериментальная часть

Для определения спектра белков, взаимодействующих с малыми РНК гена *uxuR*, была использована сорбция биотинилированных РНК-олигонуклеотидов на покрытые стрептавидином магнитные

Таблица 1. Названия и последовательности использованных биотинилированных олигонуклеотидов для детекции взаимодействующих с ними белков.

Table 1. Names and sequences of biotinylated oligonucleotides used for the detection of proteins interacting with them

Название олигонуклеотида	Последовательность
<i>ixuR</i> -aRNA	5'– Biotin– CUAAGUACCGGCGACCUAUUU–3'
<i>ixuR</i> -aRNA дуплекс	5'– Biotin– CUAAGUACCGGCGACCUAUUU–3' 3'–UUCAUGGCCGCGUGGAUAAAGU–Biotin–5'
<i>ixuR</i> -exoRNA388	5'– Biotin–ACUCUUUGCGAUACAGGCUGUC–3'
UxuT	5'– Biotin– CAAGGGUAAACGUUCCUUGCGCUUUCUAAA UUAAGAAGUCGCAAUGAGUAUUACUUUGUAA AUUGCAGGGUAUUGUUU–3'
<i>ixuR</i> -388- <i>shuffle</i> (контроль)	5'– Biotin–AUUAGUACAUGUGGCCGCUUCC–3'
aPHK <i>ixuB</i> (контроль)	5'– Biotin– CGAACGGCACAACGUCUGCAACGAACUGUG–3'

частицы. Биотинилированные аналоги малых РНК были синтезированы в компании «Евроген» (Россия). В качестве модельных были выбраны две антисмысловые РНК: внутриклеточная антисмысловая *ixuR*-aRNA и *ixuR*-exoRNA388 (где 388 – это количество прочтений данной экзоРНК в предварительном эксперименте [14]). Поскольку антисмысловые РНК часто присутствуют в клетке в виде дуплексов, в эксперимент также была взята *ixuR*-aRNA с комплементарной последовательностью. Третьей исследуемой РНК была малая РНК, транскрибируемая с конца гена *ixuR* – UxuT [15]. В качестве контроля неспецифического связывания белков был выбран олигонуклеотид с последовательностью антисмыслового участка гена *ixuB*, для которого не был найден промотор и на который не было картировано антисмысловых транскриптов, как минимум, коротких. Вторым контролем служила рандомизированная последовательность *ixuR*-exoRNA388, для которой не было совпадений в геноме кишечной палочки – *ixuR*-388-*shuffle*. Для получения уникальной рандомизированной последовательности использовалось веб-приложение Shuffle DNA (<http://www.bioinformatics.org/>

[sms2/shuffle_dna.html](http://www.bioinformatics.org/sms2/shuffle_dna.html)). Последовательности РНК-олигонуклеотидов приведены в таблице 1. Поскольку *ixuR* кодирует регулятор метаболизма гексуронатов, то для поиска белков-партнеров закодированных в нем малых РНК, были использованы клетки дикого типа *E. coli* K-12 MG1655, выращенных на D-глюкозе и D-галактуронате (минимальная среда M9+0.2% источника углерода, 37°C, аэробные условия, оптическая плотность OD600=0.2).

20 мл культуры центрифугировали в течение 10 минут при 6000 rpm, после чего супернатант удаляли, а осадок промывали несколько раз однократным раствором фосфатно-солевого буфера, содержащим 137 mM NaCl, 2.7 mM KCl, 10 mM Na₂HPO₄ и 1.8 mM KH₂PO₄. Далее клетки ресуспендировали в 1 мл буфера 1xTENT (20 mM Tris-HCl (pH 8.0), 2 mM EDTA (pH 8.0), 500 mM NaCl, 1% Triton X-100) с добавлением ингибитора протеаз фенилметилсульфонил фторида (PMSF). Образцы обрабатывали ультразвуком (12 циклов) на приборе BioRuptor Pico (Diagenode, Нидерланды) и осаждали при 13400 rpm в течение 15 минут при +4°C. Концентрацию белков в супернатанте измеряли на спектрофотометре NanoDrop-1000 (США) и выравнивали

концентрации различных образцов. Затем к 100 мкл клеточного лизата добавляли 1 мкг очищенной биотинилированной РНК, 5 мкл диэтилпиокарбоната в качестве ингибитора РНКаз и буфер 1xTENT, после чего инкубировали при комнатной температуре в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Далее в образцы добавляли 50 мкл подготовленных частиц Dynabeads™ M-280 Streptavidin (Thermo Fisher Scientific, США), после чего образцы снова инкубировали при комнатной температуре в течение 30 минут при постоянном перемешивании для сорбции на носитель. Для удаления неспецифически связанных белков пробы трижды промывали буфером 1xTENT. Для десорбции специфически связанных белков образцы ресуспендировали в 60 мкл буфера, содержащего 4% SDS, 0.2 М Tris-HCl (pH 6.8) и 20% глицерин, и инкубировали при 95°C в течение 5 минут при 1000 rpm. Супернатант отбирали и хранили на +4°C до дальнейшего масс-спектрометрического анализа.

Для электрофоретического разделения белков был использован 12.5% полиакриламидный гель (ПААГ). Электрофорез проводили по стандартному протоколу, описанному ранее [16]. Гель окрашивали нитратом серебра [16]. Как видно из электрофореграммы на рисунке 1, спектр белков, сорбирующихся на различные РНК, в основном, различался как между олигонуклеотидами, так и между клетками, растущими в присутствии различных источников углерода. Для качественного анализа спектра белков, специфически сорбированных на различные типы РНК, в ЦКП протеомики Сколтеха был проведен их хромато-масс-спектрометрический анализ. Пробоподготовка осуществлялась в несколько этапов. На первом этапе образцы гидролизуют трипсином на фильтре S-trap. Полученные смывы собирали в стеклянной вставке для высокоэффективной жидкостной хроматографии с электрораспылительной иониза-

цией в режиме тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС), упаривали в вакуумном концентраторе и растворяли в 20 мкл 0.1% водного раствора муравьиной кислоты. После гидролиза осуществляли хромато-масс-спектрометрический анализ проб на ВЭЖХ системе Ultimate 3000 RSLCnano, соединенной с масс-спектрометром Q-Exactive HF-X. Масс-спектрометрический анализ проводили в режиме положительной ионизации с использованием источника NESI (Thermo Fisher Scientific, США).

Идентификацию белков проводили при помощи программы MaxQuant (<https://www.maxquant.org/>) с использованием поискового алгоритма Andromeda. Для идентификации белков использовали базу данных UniProt (<https://www.uniprot.org/>) *E. coli*. Белки рассматривались в качестве достоверно идентифицированных, если для них было обнаружено, по крайней мере, два пептида. Безметковая количественная оценка содержания белков происходила на основе iBAQ и LFQ.

Белки, связанные с каждой из исследуемых РНК, сравнивали с белками, сорбированными на контрольные олигонуклеотиды. В случае отсутствия белка среди множества, связавшихся с контрольными олигонуклеотидами, его считали уникальным для той или иной РНК. Визуализацию состава белков, связавшихся с каждым образцом, осуществляли с использованием пакета webr (<https://cran.r-project.org/web/packages/webr/index.html>) для языка программирования R.

Обсуждение результатов

Несмотря на то, визуально спектр белков, сорбированных на *ixiR*-exoRNA388 и ее shuffle версию был похожим (дорожки 8 и 9 на рис. 1), LC/MS спектрометрия выявила ряд белков, специфически связавшихся именно с ней (рис.2). Из рисунка видно, что, независимо от источника углерода, с экзоРНК связываются шаперон транспорта пре-белков SecB и

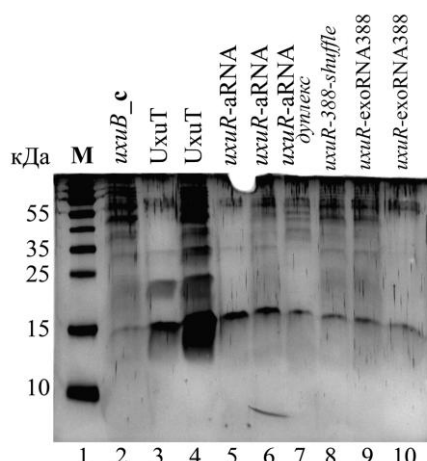


Рис. 1 Электрофореграмма белков-партнёров малых РНК *E. coli* K-12 MG1655. Олигонуклеотиды указаны над дорожками. Первая дорожка – маркер молекулярного веса. Вторая и восьмая дорожки – белки, сорбированные на контрольные олигонуклеотиды. Образцы на дорожках 2, 3, 5, 7, 8, 9 получены из клеток, выращенных на D-глюкозе, образцы на дорожках 4, 6, 10 – из клеток, выращенных на D-галактуронате.

Fig. 1 Electrophoregram of the protein partners of the *E. coli* K-12 MG1655 small RNAs. Oligonucleotides are indicated above the lanes. The first lane contains a marker of molecular weight. The second and eighth lanes contain proteins sorbed on the control oligonucleotides. Samples on the lanes 2, 3, 5, 7, 8, and 9 were obtained from cells grown on D-glucose, samples on lanes 4, 6, and 10 were obtained from cells grown on D-galacturonate.

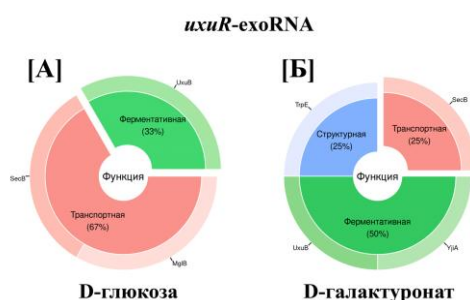


Рис. 2 Белки, сорбированные на антисмысловую экзоРНК (*uxuR*-exoRNA 388) при росте на (А) D-глюкозе (Б) D-галактуронате

Fig. 2 Proteins sorbed to the antisense exoRNA (*uxuR*-exoRNA 388) during growth on (A) D-glucose (B) D-galacturonate

D-маннон оксидоредуктаза UxuB. Гуанозинтрифосфатаза YjiA и субъединица антранилатсинтазы TrpE взаимодействуют с *uxuR*-exoRNA388 только в клетках, растущих на галактуронате, в то время как белок MglA, участвующий в транспорте галактозы, обнаруживается только при росте на глюкозе. SecB – это основной шаперон пути секреции Sec, поддерживающий вновь синтезированные секреторные белки в несвернутом состоянии для транслокации [17]. Несмотря

на то, что его уровень понижен в присутствии глюкозы [18], он связывается с экзоРНК независимо от источника углевода. Это может говорить о том, что SecB играет определенную роль в их секреции из клетки.

С внутриклеточными малыми РНК - антисмысловой *uxuR*-aRNA (Рис. 3А) и сонаправленной UxuT (рис. 3Б) – связалось больше белков. Интересно, что с обеими РНК связывались практически одни и те же белки: ферменты метабо-

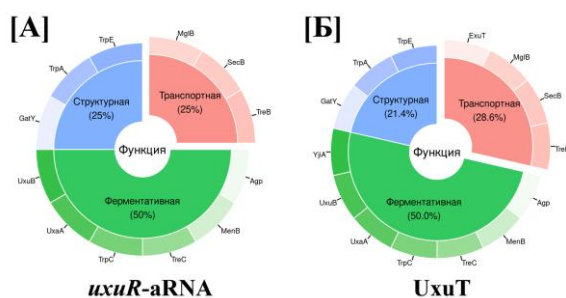


Рис. 3 Спектр белков, связавшихся с антисмысловой *ixuR*-aRNA (A) и сонаправленной с *ixuR* РНК UxuT (Б) при росте клеток в присутствии D-галактуроната.

Fig. 3 Spectrum of proteins bound to the antisense *ixuR*-aRNA (A) and co-directed with *ixuR* RNA UxuT (B) during cell growth in the presence of D-galacturonate

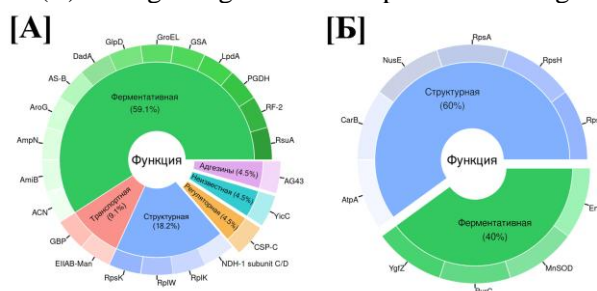


Рис. 4 Спектр белков, связавшихся с одноцепочечной *ixuR*-aRNA (A) и дуплексом *ixuR*-aRNA (B) при росте клеток на D-галактуронате.

Fig. 4 Spectrum of proteins bound to the single-stranded *ixuR*-aRNA (A) and duplex *ixuR*-aRNA (B) during cell growth on D-galacturonate

лизма гексуронатов (D-маннонат оксидоредуктаза UxuV и дегидратаза UxuA), триптофана (структурные субъединицы антранилат синтазы TrpE и триптофан синтазы TrpA, а также изомеразы TrpC) и трегалозы (трегалоза-6-фосфатгидролаза TreC и PTS транспортер TreB). Кроме того, среди сорбированных белков были найдены D-тагатаза-1,6-бисфосфат альдозаза GatY, нафтоил CoA синтаза MenB. Общими с *ixuR*-экзоРНК стали периплазматический белок MglB, участвующий в активном транспорте глюкозы и галактозы, и шаперон транспорта пре-белков SecB.

Среди белков-партнёров UxuT, по сравнению с *ixuR*-aRNA, были дополнительно обнаружены только транспортер гексуронатов EhuT и ГТФаза YjiA. При росте же на глюкозе с этими малыми РНК были связаны всего два белка: D-маннонат оксидоредуктаза UxuV (*ixuR*-aRNA) и глюкозо-1-фосфатаза Agr (UxuT). Таким образом, спектр белков, сорбированных на внутриклеточные регуляторные РНК, закодированные в гене

ixuR, зависит в большей степени от источника углерода, на котором растет культура бактерий, чем от типа РНК.

Поскольку спектр белков, сорбированных на антисмысловую *ixuR*-aRNA, был существенно шире в присутствии D-галактуроната, то для сравнения белков, связанных с одноцепочечной РНК и её дуплексом были взяты именно такие условия. В данном случае мы не учитывали белки, связавшиеся с контрольными олигонуклеотидами, а сравнивали только белки, различавшиеся между одноцепочечной РНК и её дуплексной формой. Результаты сравнения показаны на рис. 4. Видно, что функциональные категории белков, связавшихся с одноцепочечной aРНК и дуплексом, существенно отличались. Среди белков-партнёров одноцепочечной aРНК, помимо структурных белков и ферментов, есть также адгезин AG43 и шаперон GroEL, что может косвенно свидетельствовать о различиях в механизмах экспорта дуплексов и одиночных экзоРНК из клетки.

Заключение

Таким образом, проведенный анализ подтверждает адекватность выбранного подхода для решения задачи поиска белков, специфически сорбирующихся на регуляторные РНК. Установлено, что спектр белков-партнеров внеклеточных и внутриклеточных РНК различался, и для внутриклеточных РНК он зависел от источника углерода. При этом со всеми малыми РНК были ассоциированы белки метаболизма гексуронатов и шаперон SecB, что может говорить об участии

РНК в регуляции углеводного обмена и определенной роли SecB в их транспорте. Для подтверждения полученных результатов целесообразно провести аналогичный эксперимент в присутствии конкурирующих неспецифических РНК.

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. Georg J., Hess W.R., cis-antisense RNA, another level of gene regulation in bacteria, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 2011; 75(2): 286-300. <https://doi.org/10.1128/MMBR.00032-10>
2. Shavkunov K.S., Masulis I.S., Tutukina M.N., Deev A.A., Ozoline O.N., Gains and unexpected lessons from genome-scale promoter mapping, *Nucleic Acids Res.*, 2009; 37(15): 4919-4931. <https://doi.org/10.1093/nar/gkp490>
3. Sesto N., Wurtzel O., Archambaud C., Sorek R., Cossart, P., The excludon: a new concept in bacterial antisense RNA-mediated gene regulation, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2013; 11:75-82. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2934>
4. Huttenhofer A., Vogel J., Experimental approaches to identify non-coding RNAs, *Nucleic Acids Res.*, 2006; 34(2): 635-646. <https://doi.org/10.1093/nar/gkj469>
5. Lloréns-Rico V., Cano J., Kamminga T., Gil R., Latorre A., Chen W.H., Bork P., Glass J.I., Serrano L., Lluch-Senar M., Bacterial antisense RNAs are mainly the product of transcriptional noise. *Sci. Adv.*, 2016; 2(3):e1501363. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501363>
6. Huber F., Bunina D., Gupta I., Khmelinskii A., Meurer M., Theer P., Steinmetz L.M., Knop. M., Protein Abundance Control by Non-coding Antisense Transcription. *Cell Rep.*, 2016; 15(12): 2625-2636. <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2016.05.043>
7. Chao Y., Vogel J., A 3' UTR-Derived Small RNA Provides the Regulatory Noncoding Arm of the Inner Membrane Stress Response. *Mol. Cell.* 2016; 61(3): 352-363. <https://doi.org/10.1016/j.molcel.2015.12.023>
8. Dauros-Singorenko P., Blenkiron C., Phillips A., Swift S., The functional RNA cargo of bacterial membrane vesicles, *FEMS Microbiol. Lett.*, 2018; 365(5): fny023. <https://doi.org/10.1093/femsle/fny023>
9. Plaza J.J.G., Small RNAs in cell-to-cell communications during bacterial infection, *FEMS Microbiol. Lett.*, 2018; 365(7): fny024. <https://doi.org/10.1093/femsle/fny024>
10. Markelova N., Glazunova O., Al-ikina O., Panyukov V., Shavkunov K., Ozoline O., Suppression of *Escherichia coli* Growth Dynamics via RNAs Secreted by Competing Bacteria, *Front. Mol. Biosci.*, 2021; 8: 609979. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2021.609979>
11. Shavkunov K.S., Markelova N.Y., Glazunova O.A., Kolzhetsov N.P., Panyukov V.V., Ozoline O.N., The Fate and Functionality of Alien tRNA Fragments in Culturing Medium and Cells of *Escherichia coli*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023; 24(16): 12960. <https://doi.org/10.3390/ijms241612960>
12. Lalaouna D., Carrier M.C., Semsey S., Brouard J.S., Wang J., Wade J.T., Massé E., A 3' external transcribed spacer in a

tRNA transcript acts as a sponge for small RNAs to prevent transcriptional noise. *Mol. Cell.*, 2015; 58(3): 393-405. <https://doi.org/10.1016/j.molcel.2015.03.013>

13. Shepherd J., Ibba M., Bacterial transfer RNAs. *FEMS Microbiol. Rev.*, 2015; 39(3): 280-300. <https://doi.org/10.1093/femsre/fuv004>

14. Alikina O.V., Glazunova O.A., Bykov A.A., Kiselev S.S., Tutukina M.N., Shavkunov K.S., Ozoline O.N., A cohabiting bacterium alters the spectrum of short RNAs secreted by *Escherichia coli*, *FEMS Microbiol. Lett.*, 2018; 365(24). <https://doi.org/10.1093/femsle/fny262>

15. Tutukina M.N., Dakhnovets A.I., Kaznadzey A.D., Gelfand M.S., Ozoline O.N., Sense and antisense RNA products of the *uxuR* gene can affect motility and chemotaxis acting independent of the UxuR protein, *Front. Mol. Biosci.*, 2023; 10:1121376.

<https://doi.org/10.3389/fmolb.2023.1121376>

16. Shvyreva U.S., Tutukina M.N., Ozoline O.N., «Promoter islands» of the *E. coli* genome as targets for sorption of the RNA processing enzymes, *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie protsessy*, 2015; 15(4): 586-594. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/310>

17. Ullers R.S., Lührink J., Harms N., Schwager F., Georgopoulos C., Genevaux P., SecB is a bona fide generalized chaperone in *Escherichia coli*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2004; 101(20): 7583-7588. <https://doi.org/10.1073/pnas.0402398101>

18. Seoh H.K., Tai P.C., Carbon source-dependent synthesis of SecB, a cytosolic chaperone involved in protein translocation across *Escherichia coli* membrane, *J. Bacteriol.* 1997; 179(4): 1077-1081. <https://doi.org/10.1128/jb.179.4.1077-1081.1997>

Информация об авторах / Information about the authors

А.И. Дахновец – аспирант Центра Молекулярной и Клеточной Биологии, Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Т.А. Бессонова – к.б.н., младший научный сотрудник Института биофизики клетки РАН – обособленного подразделения ФИЦ ПНЦБИ РАН, Пушкино, Россия; младший научный сотрудник Института проблем передачи информации РАН, Москва, Россия

О.Н. Озолин – д.б.н., профессор, заведующая лабораторией функциональной геномики прокариот Института биофизики клетки РАН – обособленного подразделения ФИЦ ПНЦБИ РАН, Пушкино, Россия

М.Н. Тутукина – к.б.н., старший научный сотрудник Центра Молекулярной и Клеточной Биологии, Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия; ведущий научный сотрудник Института проблем передачи информации РАН, Москва, Россия

A.I. Dakhnovets – PhD student of Centre of Molecular and Cellular Biology, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: artemii.dahnovec@mail.ru

T.A. Bessonova – PhD, junior research scientist, Institute of Cell Biophysics RAS, Pushchino, Russian Federation; junior research scientist, Institute for Information Transmission Problems RAS, Moscow, Russian Federation, e-mail: tatianabessonova66@gmail.com

O.N. Ozoline – Dr. Sci., professor, head of the laboratory of functional genomics of prokaryotes, Institute of Cell Biophysics RAS, Pushchino, Russian Federation, e-mail: ozoline@rambler.ru

M.N. Tutukina – PhD, senior research scientist of Centre of Molecular and Cellular Biology, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation; leading research scientist, Institute for Information Transmission Problems RAS, Moscow, Russian Federation, e-mail: tutukina@iitp.ru

Статья поступила в редакцию 02.09.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 02.09.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.23

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12589

Использование диоксида кремния в качестве сорбента для очистки ДНК из ткани печени крыс при бисульфитной конверсии

Михаил Михайлович Винокуров, Ярослав Игоревич Дедов,

Наталья Владимировна Селиванова, Александр Трофимович Епринцев[✉]

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bc366@bio.vsu.ru[✉]

Аннотация. Эпигенетика – одно из наиболее прогрессивных направлений в современной молекулярной биологии. Одним из механизмов эпигенетической регуляции активности генов является процесс метилирования ДНК. Для определения метильного статуса гена чаще всего прибегают к анализу метилирования ДНК с помощью химической модификации цитозиновых оснований, с последующей детекцией с применением метил-специфической ПЦР. Учитывая, что бисульфит натрия является сильным ингибитором многих ферментов, в том числе ДНК-полимеразы, то при недостаточной очистке препарата ДНК, дальнейшая амплификация и детекция становится невозможной. В исследовании был применен модифицированный метод очистки ДНК от бисульфита натрия с помощью спин-колонок с диоксидом кремния (SiO_2) в качестве сорбента. Объектом исследования служили самцы лабораторных крыс (*Rattus norvegicus* L. линии Wistar). Электрофорез в 1% агарозном геле позволил установить, что очистка ДНК от бисульфита с помощью спин-колонок с силикагелем показала более эффективный результат по сравнению с обработкой ДНК смесью спирт-глицерин. В результате количественной оценки ДНК до и после бисульфитной обработки было показано, что выход ДНК после обработки с очисткой с помощью спин-колонок составил 0.95 мкг/мкл (концентрация ДНК до обработки – 1.19 мкг/мкл), а потери составили около 20%. Тогда как количество ДНК после обработки в случае очистки от бисульфита с помощью инкубации ДНК в смеси этанол-гликоген было 0.14 мкг/мкл (потери порядка 88%). В результате исследования при помощи горизонтального электрофореза в 2% агарозном геле и дальнейшей визуализации были получены ПЦР-продукты следующих размеров: 518, 180, 140 п.н., потери целевого продукта в ходе модификации ДНК бисульфитом натрия и последующей очистки составили около 20%. Полученные в ходе метил-специфичной ПЦР продукты соответствовали теоретически рассчитанному размеру. Показано, что данный модифицированный метод очистки ДНК от бисульфита натрия пригоден для анализа метильного статуса промотора гена *pdhb* пируватдегидрогеназы при работе с животными тканями, в частности, с тканями печени лабораторных крыс.

Ключевые слова: кремнезем, сорбент, спин-колонка, метилирование, ген.

Для цитирования: Винокуров М.М., Дедов Я.И., Селиванова Н.В., Епринцев А.Т. Использование диоксида кремния в качестве сорбента для очистки ДНК из ткани печени крыс при бисульфитной конверсии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 1023-1030. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12589>

Original article

The use of silicon dioxide as a sorbent for purification of DNA from rat liver tissue during bisulphite conversion

Mikhail M. Vinokurov, Yaroslav I. Dedov, Natalia V. Selivanova, Alexander T. Eprintsev[✉]

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, bc366@bio.vsu.ru[✉]

Abstract. Epigenetics is one of the most progressive areas in modern molecular biology. One of the mechanisms for the epigenetic regulation of gene activity is the process of DNA methylation. To determine the methyl

status of a gene, DNA methylation analysis is most often used, accompanied by chemical modification of cytosine bases, followed by detection using methyl-specific PCR. Due to the fact that sodium bisulphite is a strong inhibitor of many enzymes, including DNA polymerase, with insufficient purification of the DNA preparation further amplification and detection become impossible. A modified method of DNA purification from sodium bisulphite using spin columns with silicon dioxide (SiO_2) as a sorbent was used in the study. The object of the study was male laboratory rats (*Rattus norvegicus* L. of the Wistar line). Electrophoresis in 1% agarose gel allowed establishing that DNA purification from bisulphite using spin columns with silica gel showed a more effective result as compared to DNA treatment with an alcohol-glycerin mixture.

As a result of the quantitative assessment of DNA before and after bisulphite treatment, it was shown that the yield of DNA after spin column purification was $0.95 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ (DNA concentration before treatment was $1.19 \mu\text{g}/\mu\text{l}$), and losses were about 20%. Meanwhile the amount of DNA after purification from bisulphite by incubation of DNA in an ethanol-glycogen mixture was $0.14 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ (losses of about 88%). As a result of the study, using horizontal electrophoresis in 2% agarose gel and further visualisation, PCR products of the following sizes were obtained: 518, 180, and 140 bp, losses of the target product during DNA modification with sodium bisulphite and subsequent purification were about 20%. The products obtained during methyl-specific PCR corresponded to the theoretically calculated size. It was shown that this modified method of DNA purification from sodium bisulphite is suitable for analysing the methyl status of the promoter of the *pdhb* pyruvate dehydrogenase gene when working with animal tissues, in particular with liver tissues of laboratory rats.

Keywords: silica, sorbent, spin-column, methylation, gene.

For citation: Vinokurov M.M., Dedov Ya.I., Selivanova N.V., Eprintsev A.T. The use of silicon dioxide as a sorbent for purification of DNA from rat liver tissue during bisulphite conversion. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 1023-1030. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12589>

Введение

Одним из разделов генетики, который изучает изменение экспрессии генов под влиянием внешних факторов, без изменения кодирующей способности молекулы ДНК, является эпигенетика [1]. На данный момент известно несколько основных эпигенетических механизмов: модификация белков-гистонов, функционирование различных классов микро-РНК, мобильные генетические элементы, а также химическая модификация отдельных частей гена. В современных исследованиях наиболее часто отдается предпочтение изучению метильного статуса промоторов генов [2]. Метилирование – это процесс химической модификации молекулы ДНК без изменения нуклеотидной последовательности и без нарушения кодирующей способности ДНК, при которой специфические ферменты участвуют в переносе метильных групп с S-аденозилметионина на остатки азотистых оснований в составе CpG-динуклеотида [3]. Показано, что модификации подвергаются не только цитозин, но и аденин, в результате чего образуется C5-метилцитозин и N6-метиладенин соответственно [4]. Однако

именно метилирование цитозина является довольно распространенной пострепликационной модификацией ДНК, как у людей, так и многих других организмов. Изучение степени метилирования ДНК очень полезно для наблюдения за изменением уровня экспрессии генов, а также структуры хроматина при различных условиях. Наиболее часто для исследования метильного статуса применяется метил-специфичная ПЦР [5].

Как известно бисульфит натрия часто выступает сильным ингибитором многих ферментов, ДНК-полимераза не является исключением. Поэтому недостаточная очистка ДНК от названной соли может привести к нарушению процесса амплификации и последующего анализа. Наиболее частым некоммерческим методом очистки ДНК является инкубация с ацетатом аммония, однако время и выход очищенной ДНК очень мал, особенно при работе с органами лабораторных крыс. Применение диоксида кремния в качестве сорбента для выделения нуклеиновых кислот известно очень давно. Процесс взаимодействия SiO_2 с ДНК можно разделить на несколько стадий [6]:

1 – Электростатический эффект. Увеличение концентрации соли (а именно,

ионной силы раствора) способствует увеличению адсорбции молекулы ДНК. Считается, что повышенная концентрация катионов соли экранирует отрицательные заряды, как на поверхности ДНК, так и кремнезема, тем самым уменьшая электростатическое отталкивание (в процессе метилирования геномная ДНК обрабатывается довольно высокой концентрацией бисульфита натрия).

2 – Эффекты дегидратации. Механизм напоминает процесс высаливания белков, в результате которого хаотропные соли разрушают гидратную оболочку, за счет захвата свободных молекул воды. В результате это также способствует увеличению адсорбции.

3 – Образование водородных связей между молекулой ДНК и силикой, зависит от значения pH (снижение pH способствует увеличению адсорбции, за счет того, что некоторые фосфатные группы нуклеотидов становятся протонированными). Помимо этого, имеются данные о том, что на процесс адсорбции оказывает влияние изменение пространственной организации молекулы ДНК [6]. Так, было показано, что конформационного состояния нуклеотида сильно зависит от концентрации электролита (при высоких концентрациях электролита наблюдалось повышение гибкости олигонуклеотида, что приводило к раскручиванию спирали и разделению двух нитей, позволяя им связываться непосредственно с поверхностью кремнезема и наоборот).

Ранее был разработан метод очистки ДНК с помощью кремнезема, однако, низкая концентрации последнего (соотношение SiO_2 :ДНК - 1:33) и последующие стадии отмывки приводили к потере целевого продукта [7]. Помимо этого, выделение геномной ДНК из животной клетки, без использования коммерческих наборов, связано с относительно низким выходом (около 1 мкг/мкл), который значительно снижается после бисульфитной конверсии, что делает затруднительным

последующий анализ. В связи с этим, целью исследования было модификация метода очистки ДНК, позволившая сократить время исследования и повысить выход конечного продукта, что имеет особое значение при бисульфитном секвенировании.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали самцы лабораторных крыс (*Rattus norvegicus* L. линии Wistar) в возрасте 12 недель и массой тела 150-180 г ($n=5$). Животные содержались в виварии при одинаковых, стандартных условиях (температура 25°C, естественное освещение) и свободным доступом в течение дня к воде и корму.

Для получения ткани печени крысы были подвержены декапитации под эфирным наркозом с последующей аутопсией. Вскрытие животных и извлечение печеночной ткани проводили, согласно рекомендациям [8]. Забор биоматериала осуществлялся в течение часа с последующей отмывкой ледяным 0.9% NaCl до бледно-желтого цвета, заморозкой при -80°C и транспортировкой в лабораторию.

Нуклеиновые кислоты выделяли методом фенол-хлороформной экстракции. В качестве главного осадителя РНК и ДНК применялся 10 М ацетат натрия [9]. Для разделения фракций РНК и ДНК использовался 8 М LiCl [10]. Качественный анализ ДНК осуществляли с помощью электрофореза в 1% агарозном геле (Helicon, Россия). Измерение концентрации ДНК осуществляли спектрофотометрически на спектрофотометре Evolution 200 («Thermo scientific», США). Измерения проводили в 0.9% растворе NaCl при длине волны 260 нм. Расчёт концентрации ДНК осуществляли в программе (http://molbiol.ru/scripts/01_03.html). Выход суммарной клеточной ДНК в процессе выделения составил 1.2 мкг/мкл.

Сорбент для спин-колонок готовили по ранее разработанной методике [5].



Рис. 1. Схема спин-колонки: 1 – сорбент; 2 – фильтр из нитроцеллюлозной мембраны
 Fig. 1. Spin column diagram: 1 – sorbent; 2 – nitrocellulose membrane filter

Спин-колонку снизу и сверху фиксировали мембраной из нитроцеллюлозы, а в середину вносили сорбент (рис. 1).

Модификация ДНК бисульфитом натрия. Процесс модификации включал в себя три этапа [1]. На первом этапе, предварительно обработанная 3 М NaOH, ДНК конвертировалась путём добавления смеси, содержащий 4.5 М бисульфита натрия и 200 мМ гидрохинона. Данная смесь инкубировалась в амплификаторе Personal cycle («Biometra», Германия) в течение 3 часов. Программа включала в себя следующие стадии:

- Предварительная денатурация – 95°C на протяжении 5 минут;
- Проведение 11 циклов, включающих стадии: 95°C в течение 30 секунд; 55°C в течение 15 минут

Второй этап включал в себя очистку ДНК, подвергшейся модификации, от бисульфита натрия с использованием спин-колонок. В качестве сорбента была использована кремнеземная матрица. Смесь ДНК-бисульфит (150 мкл) наносили на спин-колонку и центрифугировали 2 мин при скорости 13000 оборотов/мин. Затем жидкость удаляли. Последующую экстракцию ДНК осуществляли путем добавления дистиллированной воды или ТЕ-буфера (с низкой ионной силой и pH 8.0), повторно центрифугировали 5 мин при скорости 13000 оборотов/мин. Полученный фильтрат содержал очищенную ДНК. Параллельно аналогичные образцы ДНК, обработанные бисульфитом очищали инкубацией с раствором

гликогена (20 мг/мл; 2 мкл) и 96% этанола (2 мл) на -20°C в течение 30 минут, после чего раствор центрифугировали 30 минут при скорости 13000 об/мин, осадок растворяли в 100 мкл ТЕ-буфера.

Третий этап – десульфонирование. Очищенную ДНК инкубировали с 0,3 М NaOH в течение 20 минут при 37°C. Затем к ДНК добавляли смесь спирта и ацетата аммония: 10 М ацетата аммония (35 мкл) и 3 объема изопропанола. Инкубировали не менее 30 минут при -20°C. Затем, центрифугировали в течение 30 минут при скорости 13 000 оборотов/мин, дважды промывали охлажденным 80% этанолом, высушивали и растворяли в воде, свободной от ДНКаз.

Для определения метильного статуса CpG-динуклеотидов в промоторе гена *pdhb* пируватдегидрогеназы проводили метил-специфичную ПЦР с применением набора 5X qPCRmix-HS (ЗАО «Евроген», Москва). Амплификация осуществлялась на амплификаторе ТП4-ПЦР-01-«Терцик» (ООО «НПО ДНК-Технология», Россия). Были подобраны и использованы праймеры для метилспецифичной ПЦР. В каждом праймере анализировался один CpG-динуклеотид (табл.)

Амплификация включала следующие этапы:

1. Предварительная денатурация – 95°C на протяжении 10 минут;
2. Проведение 35 циклов, включающих стадии: 95°C в течение 45 секунд; 58°C в течение 45 секунд; 72°C в течение 45 секунд;

Таблица. Праймеры к генам пируватдегидрогеназы для метил-специфичной ПЦР
Table. Primers for pyruvate dehydrogenase genes for methyl-specific PCR

Назва- ние	Положение исследе- мого цито- зина		Последовательность	Темпера- тура от- жига, °C	Размер про- дукта, п.н.
M1 (f)	1	-224	5'-TTATTTAGGAAGGCGG-3'	51	518
MU (r)			5'-CCTAATAAAAATAAATACCAA- TATAA-3'		
U1 (f)			5'-TTTATTTAGGAAGGTGGG-3'	51	
MU (r)			5'-CCTAATAAAAATAAATACCAA- TATAA-3'		
M2 (f)	2	-268	5'-ATTTTGGGTAAGGTCG-3'	49	180
MU (r)			5'-CCTAATAAAAATAAATACCAA- TATAA-3'		
U2 (f)			5'-GATTTTGGGTAAGGTTG-3'	49	
MU (r)			5'-CCTAATAAAAATAAATACCAA- TATAA-3'		
M3 (f)	3	-603	5'-TAGGTTTGAAAGATCGG-3'	51	140
MU (r)			5'-CCTAATAAAAATAAATACCAA- TATAA-3'		
U3 (f)			5'-GAGTAGGTTTGAAAGATTG-3'	51	
MU (r)			5'-CCTAATAAAAATAAATACCAA- TATAA-3'		

3. Финальная элонгация осуществлялась в течение 10 минут при температуре 72°C.

Детекция продуктов осуществлялась путем электрофоретического анализа (2% агарозный гель). Для определения специфических продуктов использовались ДНК-маркеры ДНК 100+ bp («Евроген», Россия).

Опыты проводили в шестикратной повторности. Предварительная оценка характера распределения проводилась по асимметрии и эксцессу (Excel, MicrosoftOffice), дальнейший анализ проводили в программе Статтех (StatTech 4.2.6; ООО «Статтех», Россия). Данные, представленные в данной работе, статистически значимы, $p < 0.05$.

Обсуждение результатов

Методы, в основе которых лежит бисульфитная модификация ДНК, подразумевают предварительную денатурацию ДНК под действием щелочи, после чего

одноцепочечная ДНК обрабатывается бисульфитом натрия. Обработка ДНК бисульфитом натрия является причиной дезаминирования как метилированных, так и неметилированных остатков цитозина, но реакционная способность 5-метилцитозина намного ниже, чем у неметилированных остатков цитозина [11]; поэтому неметилированные цитозины превращаются в урацилы, в то время как метилированные цитозины остаются неизменными в CpG-динуклеотидах. Такая модификация позволяет различать метилированную и неметилированную ДНК. Условием успешного проведения реакции является полная обработка ДНК бисульфитом натрия [12]. После конверсии ДНК бисульфит натрия должен быть удален из смеси, так как его присутствие предотвращает репликацию ДНК.

Для анализа качества нуклеиновых кислот проводили электрофорез в 1% агарозном геле, результаты представлены на рисунке 2, из которого видно, что очистка

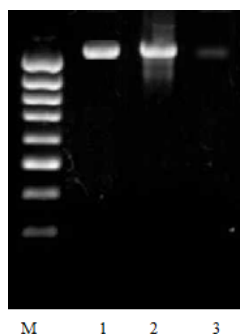


Рис. 2. Типичная электрофореграмма ДНК. М – маркеры длин ДНК, 1 – ДНК до обработки бисульфитом, 2 – ДНК после обработки бисульфитом с очисткой на спин-колодке, 3 – ДНК после обработки бисульфитом с очисткой с помощью инкубации с гликогеном и этанолом

Fig. 2. A typical DNA electrophoregram. M – markers of DNA lengths, 1 – DNA before bisulfite treatment, 2 – DNA after bisulfite treatment with spin column purification, 3 – DNA after bisulfite treatment with purification by incubation with glycogen and ethanol

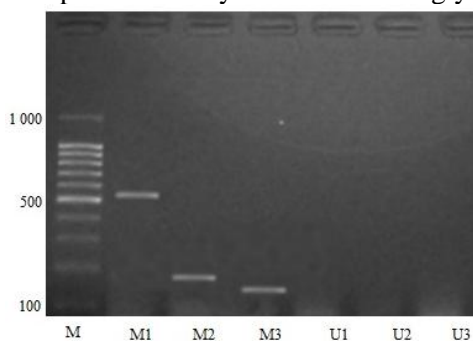


Рис. 3. Электрофореграмма ампликонов МС-ПЦР гена *pdhb*: М - маркер, М1 – ампликон с праймерами М1; М2 – ампликон с праймерами М2; М3 – ампликон с праймерами М3; U1 – ампликон с праймерами U1; U2 – ампликон с праймерами U2; U3 – ампликон с праймерами U3.

Fig. 3. Electrophoregram of the MS-PCR amplicons of the *pdhb* gene: M – marker, M1 – amplicon with M1 primers; M2 – amplicon with M2 primers; M3 – amplicon with M3 primers; U1 – amplicon with U1 primers; U2 – amplicon with U2 primers; U3 – amplicon with U3 primers.

ДНК от бисульфита с помощью спин-колонок с силикагелем показала более эффективный результат по сравнению с обработкой спирт-глицерин. В результате количественной оценки ДНК до и после бисульфитной обработки было показано, что выход ДНК после обработки с очисткой с помощью спин-колонок составил 0.95 мкг/мкл (концентрация ДНК до обработки – 1.19 мкг/мкл), а потери составили около 20%. Тогда как количество ДНК после обработки в случае очистки от бисульфита с помощью инкубации ДНК в смеси этанол-гликоген было 0.14 мкг/мкл (потери порядка 88%). Интересно, что потери ДНК после обработки

бисульфитом, предложенные ранее [7], составили 33%. Соответственно, модификация метода, предложенного Анохиной Г.Б. с соавторами, позволяет сократить потери образца, что может положительно сказаться на результатах эксперимента. Кроме того, использование спин-колонок с заряженным кремнеземом вместо добавления последнего к образцу ДНК значительно сокращает время очистки.

При последующем анализе постановкой метил-специфичной ПЦР и визуализации в 2% агарозном геле помощью трансиллюминатора SERVA BlueCube

300 (SERVA Electrophoresis GmbH, Германия) при λ -312 нм, нам удалось получить следующие продукты: 518, 180 и 140 п.н. (рис 3). Полученные ПЦР-продукты соответствовали теоретически рассчитанным размерам.

На основании полученных данных мы можем сделать вывод об эффективности данного метода очистки ДНК от бисульфита натрия из тканей печени животных организмов, в частности, лабораторных крыс.

Заключение

В ходе исследования был модифицирован ранее разработанный метод очистки ДНК от бисульфита натрия [7], что позволило сократить время и повысить выход целевого продукта. Также показано, что данный метод очистки приго-

ден для дальнейшего исследования метильного статуса промотора генов пируватдегидрогеназы из печени лабораторных крыс.

Таким образом, использование спинколонок с диоксидом кремния в качестве сорбента способствует эффективной очистке молекул ДНК, выделенной из животных тканей, от бисульфита натрия и может быть использовано в качестве промежуточного этапа бисульфитной конверсии промоторов генов.

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. Patkin E.L., Kvinn Dzh. E`pigeneticheskie mexanizmy` predispozitsionnosti k kompleksny`m patologiyam cheloveka. *E`kol. genetika*, 2010; 8(4): 44-56. (In Russ.)
2. Mehler M.F. Epigenetic principles and mechanisms underlying nervous system functions in health and disease. *Progr. Neurobiol.*, 2008; 86: 305-341.
3. Darst R.P., Pardo C.E., Ai L., Brown K.D., Kladde M.P. Bisulfite sequencing of DNA, *Curr Protoc Mol Biol.*, 2010; 91(1): 7.9.1.-7.9.17. <https://doi.org/10.1002/0471142727.mb0709s91>
4. Fernandes Sara B., Grova Nathalie, Roth Sarah, Duca Radu Corneliu, Godderis Lode, Guebels Pauline, Mériaux Sophie B., Lumley Andrew I., Bouillaud-Kremarik Pascaline, Ernens Isabelle, Devaux Yvan, Schroeder Henri, Turner Jonathan D. N6-Methyladenine in Eukaryotic DNA: Tissue Distribution, Early Embryo Development, and Neuronal Toxicity, *Front. Genet.*, 2021; 12: 657171. <https://doi.org/10.3389/fgene.2021.657171>
5. Ramalho-Carvalho J., Henrique R., Jerónimo C. Methylation-Specific PCR, *Methods Mol Biol.*, 2018; 1708: 447-472. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7481-8_23
6. Rimola A., Costa D., Sodupe M., Lambert J-F., Ugliengo P. Silica Surface Features and Their Role in the Adsorption of Biomolecules: Computational Modeling and Experiments, *Chem. Revs.*, 2013; 113(6): 4216-4313. <https://doi.org/10.1021/cr3003054>
7. Anokhina G.B., Selivanov A.Yu., Gryazev A.S., Eprintsev A.T., Chukhlebova O.E. Razrabotka effektivnogo metoda ochistki DNK pri bisul'fitnoi konversii s ispol'zovaniem oksida kremniya v kachestve sorbenta, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2023; 23(2): 290-298. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11152>
8. Koptyaeva K.E., Muzhikyan A.A., Gushchin Ya.A., Belyaeva E.V., Makarova M.N., Makarov V.G. Metodika vskrytiya i izvlecheniya organov laboratornykh zhivotnykh (krysy), *Laboratornye zhivotnye dlya nauchnykh issledovaniy*, 2018; (2). <https://doi.org/10.29296/2618723X-2018-02-08>
9. Rae Peter M.M., Barnett T.R., Babbitt D.G. Factors influencing the yield of satellite DNA in extractions from *Drosophila virilis* and *Drosophila melanogaster* adults

and embryos, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1976; 432(2): 154-160. [https://doi.org/10.1016/0005-2787\(76\)90157-X](https://doi.org/10.1016/0005-2787(76)90157-X)

10. Moss D., Harbison S.A., Saul D.J. An easily automated, closed-tube forensic DNA extraction procedure using a thermally stable proteinase, *Int. J. Legal Med.*, 2003; 117(6): 340-349. <https://doi.org/10.1007/s00414-003-0400-9>

11. Wang R.Y.H., Gehrke C.W., Ehrlich M. Comparison of bisulfite modification of

5-methyldeoxycytidine and deoxycytidine residues. *Nucleic Acids Res*, 1980; 8(20): 4777-4790. <https://doi.org/10.1093/nar/8.20.4777>

12. Pajares M.J., Palanca-Ballester C., Urtasun R., Alemany-Cosme E., Lahoz A., Sandoval J. Methods for analysis of specific DNA methylation status. *Methods. Elsevier Inc.*, 2020; 187:3-12. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2020.06.021>

Информация об авторах / Information about the authors

М.М. Винокуров – студент 6 курса, медико-биологический факультет ВГУ, Воронеж, Россия

Я.И. Дедов – аспирант 2 курса, медико-биологический факультет ВГУ, Воронеж, Россия

Н.В. Селиванова – к.б.н., доцент, кафедра биохимии и физиологии клетки, ВГУ, Воронеж, Россия

А.Т. Епринцев – д.б.н., профессор, зав. кафедрой биохимии и физиологии клетки, ВГУ, Воронеж, Россия

M.M. Vinokurov – 6th-year Student, Department of Medicine and Biology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: vinokurovm41@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-3755-1174>

Ya.I. Dedov – 2th-year Postgraduate Student, Department of Medicine and Biology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: yar.dedov@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3232-451X>

N.V. Selivanova – Cand. Sci. (biology), Associate Professor, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kir2202@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7148-3415>

A.T. Eprintsev – Ph.D. (biology), Professor, Head of the Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: bc366@bio.vsu.ru, <http://orcid.org/0009-0007-7339-7773>

Статья поступила в редакцию 03.07.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 03.07.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.054:547.466

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12590

Оценка некоторых структурных характеристик пленок с молекулярными отпечатками антибиотиков

Фам Тхи Гам^{1,2}, Фам Тхи Бик Нгок^{2,3}, А.Н. Зяблов¹✉

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

²Ханойский университет бизнеса и технологий, Ханой, Вьетнам

³Ханойский фармацевтический университет, Ханой, Вьетнам

Аннотация. С использованием метода сканирующей силовой микроскопии (ССМ) проведена оценка некоторых морфологических характеристик пленок молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) с отпечатками цефуроксима натрия и цефазолина натрия. Морфоструктуры чаще всего формируются под воздействием внутренних процессов, включая нековалентные взаимодействия между темплатами и функциональным мономером. Так для полиимидной пленки неимпринтированного полимера (НП) характерен равномерный рельеф поверхности, в то время как для пленок МИП наблюдаются более значительные перепады высот. Таким образом, при синтезе МИП происходит изменение структуры полиимида, приводящее к перераспределению пористости: уменьшается количество микропор, а количество мезо- и макропор увеличивается. Вероятно, на внутренних стенках мезо-, макропор и трещин могут присутствовать микропоры, соответствующие структуре молекул шаблона. Перспективным является использование МИПов в сенсорных технологиях. В работе использовали двухэлектродные сенсоры полученные на полиимидной пленке методом термотрансфера с последующим химическим травлением. Синтез МИП проводили непосредственно на поверхности электродов амперометрических сенсоров. Как было установлено чувствительность сенсора с импринтированным полимером к цефуроксиму и цефазолину составляет 13.0 и 18.8 соответственно, тогда как для неимпринтированных полимеров эти значения равны 3.0 и 5.0. Несмотря на то, что количество микропор в МИП меньше, чем в чистом полиимиде, чувствительность МИП-сенсоров значительно выше. Вероятно, молекулярные отпечатки образуются преимущественно в микропорах. Поэтому использование МИПов в сенсорных системах делает их высокочувствительными к молекулам-шаблонам и позволяет использовать эти устройства для селективного определения веществ в жидких средах.

Ключевые слова: цефазолин натрия, цефуроксим натрия, молекулярно-импринтированные полимеры.

Для цитирования: Гам Фам Тхи, Нгок Фам Тхи Бик, Зяблов А.Н. Оценка некоторых структурных характеристик пленок с молекулярными отпечатками антибиотиков // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 1031-1035. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12590>

Original article

Evaluation of some structural characteristics of films with molecular imprints of antibiotics

Pham Thi Gam^{1,2}, Pham Thi Bich Ngoc^{2,3}, Alexander N. Zyablov¹✉

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

²Hanoi University of Business and Technology, Hanoi, Vietnam

³Hanoi University of Pharmacy, Hanoi, Vietnam

Abstract. Using scanning force microscopy (SFM), we evaluated some morphological characteristics of molecularly imprinted polymer (MIP) films with imprints of sodium cefuroxime and sodium cefazolin. Morphostructures are most often formed under the influence of internal processes, including non-covalent interactions between templates and the functional monomer. Thus, a polyimide film of a non-imprinted polymer (NP) is

characterized by a uniform surface relief, while MIP films exhibit more significant height differences. Thus, during the synthesis of MIPs, the polyimide structure changes, leading to a redistribution of porosity: the number of micropores decreases, and the number of meso- and macropores increases. Probably, micropores corresponding to the structure of template molecules may be present on the inner walls of meso-, macropores and cracks. The use of MIPs in sensor technologies is promising. In the work, two-electrode sensors obtained on a polyimide film by the method of thermal transfer with subsequent chemical etching were used. MIP synthesis was carried out directly on the surface of the electrodes of the amperometric sensors. As was found, the sensitivity of the sensor with the imprinted polymer to cefuroxime and cefazoline is 13.0 and 18.8, respectively, while for non-imprinted polymers these values are 3.0 and 5.0. Despite the fact that the number of micropores in the MIP is less than in pure polyimide, the sensitivity of the MIP sensors is significantly higher. Probably, molecular imprints are formed mainly in the micropores. Therefore, the use of MIPs in sensor systems makes them highly sensitive to template molecules and allows using these devices for selective determination of substances in liquid media.

Keywords: cefazolin sodium, cefuroxime sodium, molecularly imprinted polymers.

For citation: Gam Pham Thi, Ngoc Pham Thi Bich, Zyablov A.N. Evaluation of some structural characteristics of films with molecular imprints of antibiotics. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 1031-1035. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12590>

Введение

Концепция молекулярного импринтинга имеет давнюю историю, начавшуюся в 1931 году, когда советский химик Поляков сообщил о необычных адсорбционных свойствах частиц кремнезема, полученных в присутствии растворимых добавок. В 1949 году Диккей продолжил исследование молекулярного импринтинга на силикагеле. В 1972 году Вульф и Клотц обнаружили, что молекулярное распознавание возможно благодаря ковалентному введению функциональных групп в импринтированную полость полимеров [1]. В 1981 году Мосбах и Ашади предложили метод синтеза полимеров в основе которого лежат нековалентные взаимодействия между молекулами шаблона и функциональными мономерами. В последующие десятилетия технология молекулярного импринтинга значительно развивалась и совершенствовалась.

В настоящее время МИПы стали популярной технологией и находят широкое применение в различных областях благодаря своей низкой стоимости, простоте и легкости изготовления, устойчивости в различных средах, высокой специфичности и селективности, а также долгому сроку хранения [2]. МИП широко используются в катализе, доставке лекарств,

разделительных технологиях, сенсорах, диагностике и визуализации [3].

Изучение свойств импринтированных полимеров является важной задачей, решение которой позволит оптимизировать их синтез и, в перспективе, даст возможность создавать материалы с заранее заданными свойствами. Одним из этапов является исследование поверхности материалов, структуры, дефектов и др.

Поэтому цель работы состояла в оценке морфоструктуры пленок полимеров формируемой в процессе синтеза и ее влияние на чувствительность МИП-сенсоров.

Экспериментальная часть

Исследованные в работе полимеры были получены по методике, описанной в работах [4-7]. В качестве шаблонов использовали антибиотики цефазолин натрия (Сп) и цефуроксим натрия (См). Также были получены пленки неимпринтированного (НП) полимера (полиимида) [5-7].

Поверхность пленок исследовали на приборе «Solver P47 PRO», (ЗАО «Нанотехнология-МДТ»). Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан-001 [8].



Рис. 1. Установка для определения антибиотиков в жидкостях амперометрическим сенсором
Fig. 1. Installation for determination of antibiotics in liquids using an amperometric sensor

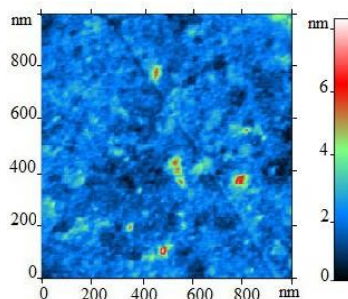


Рис. 2. CCM-изображения пленки НП
Fig. 2. SFM images of NP film

Таблица. Количество пор в полиимидных пленках
Table. Number of pores in polyimide films

Поры r, нм		НП, n, %	МИП-Сн, n, %	МИП-См, n, %
микро-	1-10	81.07	72.09	50.45
мезо-	10-25	16.57	22.29	32.59
макро-	25-150	2.37	5.62	16.96

Для создания амперометрических сенсоров использовали полиимидную пленку с покрытием из медной фольги. С помощью термотрансфера нанесли трафарет сенсора и затем провели химическое травление.

В работе использовали установку, состоящую из амперометрического сенсора, модифицированного молекулярными отпечатками исследуемого вещества, источника питания и вольтметра (рис.1).

Измерения проводили при постоянном напряжении 4.0 В. Изменение тока фиксировали амперметром. I_1 , мА – ток, протекающий при нанесении на электроды сенсора 1 мкл холостой пробы (дистиллированной воды). I_2 , мА – ток в системе при нанесении 1 мкл анализируемого раствора. Разность значений тока (ΔI , мА) вычисляли по уравнению:

$$\Delta I = I_2 - I_1 \quad (1)$$

Коэффициент чувствительности сенсоров (S , мА·дм³/г) рассчитывали как отношение разностного значения тока к концентрации определяемого компонента (C , г/л) по формуле:

$$S = \frac{\Delta I}{C} \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Как известно, морфоструктурой называются формы рельефа, возникшие, как правило, в результате внутренних процессов, в частности, нековалентных взаимодействий темплатов с функциональным мономером.

Так пленка полиимида НП обладает однородным рельефом. Содержание пор радиусом до 10 нм составляет 81.07% (рис. 2, таблица).

Рельеф поверхностей пленок МИПов имеет больший перепад высот (рис. 3), что связано с некоторыми эндогенными процессами, протекающими при синтезе импринтированных полимеров и, как

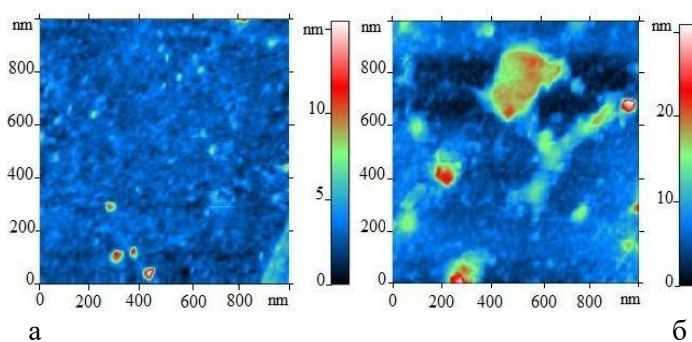


Рис. 3. ССМ-изображения пленок МИП-Сн (а) и МИП-См (б)

Fig. 3. SFM images of MIP-Cn (a) and MIP-Cm (b) films

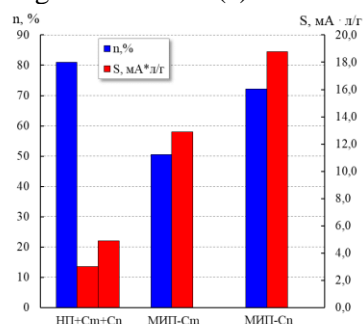


Рис. 4. Содержание микропор (%) в пленках и чувствительность МИП-сенсоров

Fig. 4. Comparison of pore number (%) and sensitivity in polymer films

следствие, уменьшение количества микропор и увеличение количества мезо- и макропор (таблица).

Следует отметить, что внутренние стенки трещин и пор имеющих размеры более 25 нм также могут иметь микрополости. Однако это является лишь предположением, поскольку данным методом микрополости внутри стенок трещин идентифицировать невозможно.

Благодаря наличию пор, соответствующих молекулам шаблона, молекулярно-импринтированные полимеры снискали к себе интерес исследователей. В частности, они используются в качестве селективных покрытий сенсоров.

В работе установлена корреляция между количеством микропор и чувствительностью сенсоров к целевым молекулам (рис.4). Несмотря на то, что неимпринтированный полимер имеет большее количество микропор, чувствительность сенсора к антибиотикам низкая.

При этом чувствительность сенсоров МИП-цефуроксим (МИП-См) и МИП-

цефазолин (МИП-Сн) равна 13.0 и 18.8 соответственно. Это косвенно подтверждает, что отпечатки формируются преимущественно в микропорах.

Заключение

В работе установлено снижение количества микропор и увеличение количества мезо- и макропор МИП по сравнению с НП. После удаления темп-латов на поверхности остаются полости. Молекулярные отпечатки могут формироваться преимущественно в микропорах. Это объясняет, почему количество микропор в молекулярно импринтированных полимерах меньше, чем в чистом полиимиде, но чувствительность МИП-сенсоров значительно выше, чем у НП-сенсоров.

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. Merdas S.M. Molecular Imprinting: Fundamentals and Applications. *University of Thi-Qar Journal*. 2021; 16(2): 19-51. <https://doi.org/10.32792/utq/utj/vol16/2/2>
2. Gkika D.A., Tolkou A.K., Lambropoulou D.A., Bikiaris D.N., Kokkinos P., Kalavrouzotis I.K., Kyzas G.Z. Application of molecularly imprinted polymers (MIPs) as environmental separation tools. *RSC Applied Polymers*. 2024; 2: 127-148. <https://doi.org/10.1039/D3LP00203A>
3. Dzhumadilov T.K., Yskak L.K., Totkhuskyzy B., Myrzakhmetova N.O., Suberlyak O.V. Synthesis of molecularly imprinted polymers complementary to lanthanum and scandium ions. *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2021; 1(73): 52-62. (In Russ.) <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.05>
4. Cao Nhat Linh, Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenov V.F. Sorption of carboxylic acids by molecularly imprinted polymers. *Izv. universities Chemistry and chem. technology*. 2020;

63(2): 71-76. (In Russ.) <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6071>

5. Vu Hoang Yen, Zyablov A.N. Determination of formaldehyde in industrial solutions using piezoelectric sensors. *Analytics and control*. 2022; 26(2): 134-140. (In Russ.) <https://doi.org/10.15826/analitika.2022.26.2.001>

6. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Zyablov A.N., Nguyen Anh Tien. Application of piezosensors based on molecularly imprinted polyimide for the determination of caffeine in tea. *Chemistry of plant raw materials*. 2021; 2: 173-180. (In Russ.) <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021028239>

7. Vu Hoang Yen, Zyablov A.N. Determination of potassium sorbate and sodium benzoate in soft drinks using piezosensors based on molecularly imprinted polymers // *News of universities. Chemistry and chemical technology*. 2022; 65(10): 14-20. (In Russ.) <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226510.6584>

8. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online». M. Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org

Информация об авторах / Information about the authors

Фам Тхи Гам – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж; Преподаватель фармацевтического факультета, Ханойский университет бизнеса и технологий, Вьетнам

Фам Тхи Бик Нгок – ассистент преподавателя фармацевтического факультета, Ханойский университет бизнеса и технологий; Магистрант Ханойского фармацевтического университета, Вьетнам

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

Pham Thi Gam – Postgraduate student, Department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh; Lecturer, Faculty of Pharmacy, Hanoi University of Business and Technology, Vietnam, e-mail: gampham@mail.ru

Pham Thi Bich Ngoc – Teaching assistant, Faculty of Pharmacy, Hanoi University of Business and Technology; Master's student at Hanoi University of Pharmacy, Vietnam, e-mail: bich-ngoc0807200@gmail.com

A.N. Zyablov – Doctor of Chemistry, Professor, Department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 10.09.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 10.09.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12591

О Симпозиуме по хроматографии (в рамках XXII Менделеевского съезда, Федеральная территория Сириус), 08-10.10.2024

Елена Вениаминовна Рыбакова[✉], Людмила Николаевна Коломиец

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, rybakova_elena@list.ru[✉]

Аннотация. Представлен отчет о проведении с 8 по 10 октября Симпозиума по хроматографии в рамках XXII Менделеевского съезда, который состоялся с 7 по 11 октября на Федеральной территории «Сириус», в конференц- и лекционных залах Университета «Сириус». На Форум съехались участники со всех уголков России, крупнейшие специалисты химической отрасли, ученые-химики, инженеры, научная молодежь. В форуме приняли также участие иностранные ученые из около 40 стран. Было сделано 2 224 доклада, в съезде участвовали 1420 молодых ученых и студентов. Программа съезда включала, помимо пленарных сессий, 9 секций и 14 симпозиумов, а также деловую программу. На симпозиуме по хроматографии было представлено 49 устных и 29 постерных докладов. Доклады участников съезда по хроматографической тематике были в программах и других секций: 1 ключевой, 4 приглашенных, 13 устных и более 50 постерных доклада, не считая докладов Симпозиума по хроматографии. Итого докладов, связанных с хроматографией – более 6.5% от всех докладов съезда! Приведенные данные являются доказательством междисциплинарности и огромных возможностей хроматографической науки для развития самых современных направлений химической мысли.

Ключевые слова: хроника симпозиума, менделеевский съезд, хроматография.

Для цитирования: Рыбакова Е.В., Коломиец Л.Н. О Симпозиуме по хроматографии (в рамках XXII Менделеевского съезда, Федеральная территория Сириус), 08-10.10.2024 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 1036-1043. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12591>

Original article

About the Symposium on Chromatography (at the XXII Mendeleev Congress, Sirius Federal Territory), 08-10.10.2024

Rybakova E.V. [✉], Kolomiets L.N.

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation, rybakova_elena@list.ru[✉]

Abstract. From October 7 to 11, on the Federal Territory "Sirius", in the conference and lecture halls of the University "Sirius" a grandiose holiday of Russian chemical science was held - the XXII Mendeleev Congress. The Forum brought together participants from all over Russia - from Kaliningrad to Sakhalin, the largest specialists in the chemical industry, chemical scientists, engineers, and scientific youth. The forum was also attended by foreign scientists from about 40 countries. 2,224 reports were made - plenary, key, invited, oral and poster. It should be noted that 1420 young scientists and students participated in the congress. The congress program included, in addition to plenary sessions, 9 sections and 14 symposia, as well as a business program. The symposium on chromatography was held from 8 to 10 October and featured 49 oral presentations and 29 poster presentations. The symposium was co-chaired by Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences A.K. Buryak, R.H. Khamizov, O.A. Shpigun. Key speakers and invited speakers were leading chromatographers from key chromatographic science schools.

Chromatographic presentations on Mendeleev Congress in total: 1 key, 4 invited, 13 oral and more than 50 poster reports, in addition to reports at the Symposium on chromatography. Total chromatographic - more than



6.5% of all reports of the congress! These figures are a useful proof of the interdisciplinarity and enormous possibilities of chromatographic science for the development of the most modern areas of chemical thought. At the closing ceremony of the Congress, which was held in a solemn atmosphere, the key decisions of the Congress were announced by the scientific secretary of the Congress, vice-president of the Mendeleev Russian Chemical Society, Academician of the Russian Academy of Sciences Yu.G. Gorbunova. One of the main points in the Draft Decision of the Congress was the proposal to recreate the Ministry of Chemical Industry. To familiarize yourself with the decision of the Congress, collections of abstracts of reports (Symposium on chromatography in volume No. 4 of the collection), as well as to watch videos of plenary sessions, opening and closing ceremonies of the congress, you should go to the website of the XXII Mendeleev Congress: <https://mendeleevcongress.ru/>.

Keywords: symposium chronicle, Mendeleev congress, chromatography.

For citation: Rybakova E.V., Kolomiets L.N. About the Symposium on Chromatography (at the XXII Mendeleev Congress, Sirius Federal Territory), 08-10.10.2024. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 1036-1043. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12591>

С 7 по 11 октября на Федеральной территории «Сириус», в конференц- и лекционных залах Университета «Сириус» состоялся грандиозный праздник российской химической науки – XXII Менделеевский съезд. На Форум съехались участники со всех уголков России – от Калининграда до Сахалина, крупнейшие специалисты химической отрасли, ученые-химики, инженеры, научная молодежь. В форуме приняли также участие иностранные ученые из около 40 стран. Было сделано 2 224 доклада – пленарных, ключевых, приглашённых, устных и постерных. Следует отметить, что в съезде участвовали 1420 молодых ученых и студентов. Программа съезда включала, помимо пленарных сессий, 9 секций и 14 симпозиумов, а также деловую программу с круглыми столами по актуальным темам взаимодействия науки и бизнеса, пленумом РХО им. Д.И. Менделеева и расширенным заседанием Научного совета химических обществ Международной ассоциации. Расписание заседаний было сделано так, что практически одновременно и параллельно проводились 23 специализированные конференции по всем актуальным направлениям развития химической науки, промышленности и образования. Считаю важным отметить, что наша отрасль химической науки – хроматография была отмечена оргкомитетом. А в программу Съезда

Симпозиум по хроматографии был включен по предложению академика Ю.А. Золотова.

В этом году празднуется 190-летие со дня рождения Дмитрия Ивановича Менделеева. Его портреты, его высказывания, его таблица – окружали участников съезда буквально на каждом шагу. Прекрасно были оформлены интерьеры и экстерьеры здания Университета «Сириус», который стал местом проведения Съезда. Перед входом в университет парил воздушный шар с портретами Менделеева – от молодого (в годы, когда он создал знаменитую периодическую систему) до Менделеева-мудреца, всемирно известного ученого. На здании университета над входом была установлена огромная таблица элементов Д.И. Менделеева. В холлах перед конференц-залами были установлены стенды с цитатами из трудов и высказываний Менделеева, например: «Промышленность – это средство народного богатства, и наука, особенно химия, является ее движущей силой» («Промышленность и наука», 1880) или «Без мощного химического производства ни одно государство не может быть ни богатым, ни крепким» («Заветные мысли» 1905 г.) Залы заседаний секций и симпозиумов были названы по фамилиям выдающихся ученых-химиков, представителей соответствующего направления исследований, например, зал Симпозиума по хроматографии был назван «Зал Цвета». Исключение составляли только

залы для Открытия и Закрытия съезда – «Зал Менделеев» и зал пленарных заседаний промежуточных дней работы съезда – «Зал Атом». В одном из проходных холлов «Сириуса» был установлен длинный красочный и информативный стенд с ключевыми докладчиками всех съездов от первого до двадцать первого. Нам было особенно приятно, что на стенде отмечен доклад М.С. Цвета на II Менделеевском съезде в Петербурге в 1911 г.

Съезд был пронизан историей великих открытий и достижений на фоне проводившихся с 1907 года Менделеевских съездов по общей и прикладной химии. Церемония открытия съезда предстала перед участниками в виде великолепного шоу со спецэффектами – участников с экранов приветствовал «оживленный» с помощью искусственного интеллекта Менделеев, оживали фотографии участников первых съездов – была представлена краткая история их проведения и те события в истории страны, на фоне которых они проводились. Видеоряд сопровождали музыкальные вставки в исполнении профессиональных артистов – джаз-банды, виолончелиста, эстрадных вокалистов.

С приветственным словом к участникам Съезда обратился президент РАН академик Г.Я. Красников. Было также оглашено приветствие министра Минобрнауки В.Н. Фалькова

Открыл XXII Менделеевский съезд президент Русского химического общества им. Д.И. Менделеева академик РАН А.Ю. Цивадзе.

Первая половина каждого рабочего дня съезда отводилась на пленарные заседания, где участникам были представлены интересные доклады ведущих российских ученых и ряда зарубежных, как, например, пленарный доклад лауреата Нобелевской премии по химии за 2011 год «за открытие квазикристаллов» израильского химика Дана Шехтмана, популяризатора химической науки в Израиле

среди детей, начиная с детского сада. Наиболее интересными, на наш взгляд, были следующие пленарные доклады: Ковальчука М.В. – Природоподобие: новая эра развития человечества; Ананикова В.П. – Искусственный интеллект в химии; Калмыкова С.Н. – Химические аспекты создания ядерной энергетики нового поколения; Лысак В.И. – Создание новых материалов энергией взрыва; Цивадзе А.Ю. – Прорывные химические технологии переработки редкометаллического сырья; Алдошина С.М. – Критические технологии освоения минерально-сырьевой базы Российской Федерации: от прогноза и добычи руд к извлечению металлов и созданию высокотехнологичной продукции.

С заключительным пленарным докладом завершающего дня XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии выступил академик РАН Ю.А. Золотов. В своем докладе «Менделеевские съезды: очерк истории» он рассказал, как зарождался форум, и напомнил о главной цели собрания — объединять химиков самых разных областей, направлять их и вдохновлять на новые научные свершения. «Менделеевские съезды на протяжении многих десятилетий были существенно важным событием для химиков нашей страны. Прежде всего, они были смотром достижений научной химии и влияли на направления научных работ, корректируя деяния участников съезда, направляя и вдохновляя их. Служили тем местом, где встречаются химики, работающие в разных областях — химики-исследователи и промышленные химики со смежниками, работающими в других областях науки». В заключение своего доклада академик Ю.А. Золотов осветил проблемы, над которыми следует подумать на будущее, например: «создать Положение о Менделеевских съездах (постоянный комитет, принципы выбора места и времени съезда и т.п.)».

Симпозиум по хроматографии проходил с 8 по 10 октября, на нем было представлено 49 устных и 29 постерных докладов. Всего зарегистрированных участников симпозиума (очных и заочных) было около 100, однако доклады участников съезда по хроматографической тематике были в программах и других секций, ежедневно на заседаниях был аншлаг. Сопредседателями симпозиума выступили член-корреспонденты РАН А.К. Буряк, Р.Х. Хамизов, О.А. Шпигун. Работа над программой симпозиума заняла около 7 месяцев. В качестве ключевых и приглашенных докладчиков выступили ведущие специалисты в области хроматографии из ключевых научных школ по хроматографии со всей страны. В качестве пленарного докладчика Съезда планировался д.х.н., профессор Инсбрукского университета (Австрия) Йохим Вайс, но, к сожалению, он не смог приехать.

Симпозиум открыл ключевой доклад О.А. Шпигуна «Российская хроматография и ее перспективы». Уделив должное внимание ключевым событиям истории отечественной хроматографии, автор сосредоточил внимание слушателей на текущем состоянии и перспективах развития. Фактически доклад был отчетом о деятельности Объединенной комиссии по хроматографии (ОКХ) Научных советов РАН по аналитической и физической химии и текущих планах ее работы. Докладчик выделил следующие перспективы развития ОКХ: Воссоздание научной специальности «хроматография и хроматографические приборы»; Создание специализированных кафедр в вузах; Обновление учебно-научной литературы; Создание и координация существующих центров дополнительного профессионального образования; Возобновление работы «зимних школ» для молодежи; Проекты разработки и производства специализированных приборов для учебных целей (практикумов вузов) и призвал членов ОКХ и всех заинтересованных специали-

стов принять активное участие в реализации намеченных планов. К примеру, в вопросе увековечения памяти М.С. Цвета необходима самая широкая поддержка хроматографического сообщества— учреждение Золотой медали РАН, сбор средств на сооружение памятника М.С. Цвету в г. Воронеже, другие вопросы (улица Михаила Цвета в Москве и Воронеже (или Санкт-Петербурге), научно-популярная литература о М.С. Цвете и т.п.). В будущем году запланированы следующие мероприятия: «Форум производителей хроматографического оборудования», Симпозиум по ионной хроматографии в честь 50-летия со дня открытия. (Москва); Симпозиум по хроматографии в рамках III Конференции «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь).

В качестве приглашенных докладчиков в первый день выступили: д.х.н. П.Н. Нестеренко с докладом «Хроматографические методы разделения изотопологов», посвященном разработкам новых подходов разделения и выделения меченых изотопами водорода соединений методом ВЭЖХ на различных адсорбентах, и возможности использования новых микропористых алюмосиликатных сорбентов (цеолитов), а также металлоорганических каркасов; д.х.н. А.Н. Ставрианиди, с докладом «Машинное обучение для моделирования параметров удерживания фармацевтических соединений в условиях обращенно-фазовой и гидрофильной хроматографии», который был посвящен актуальному вопросу предсказания времен удерживания с применением нейронных сетей.

Заседание второго дня симпозиума по программе должно было начинаться видеозаписью доклада «Ионная хроматография – прошлое, настоящее и будущее» д.х.н. Йохима Вайса. Тезисы его доклада опубликованы в сборнике. С докладом «Промышленная хроматография в переработке кислых техногенных растворов»

выступил Р.Х. Хамизов, в котором представил результаты лабораторных и пилотных испытаний модифицированного АР-метода на примере очистки промышленной экстракционной фосфорной кислоты (ПЭФК) с помощью фронтальной хроматографии с целью получения чистой фосфорной кислоты для дальнейшего производства из нее быстрорастворимых фосфорных удобрений и одновременного выделения редкоземельных элементов из ПЭФК.

Приглашенные доклады были сделаны: д.т.н. И.А. Платоновым «Микрофлюидные аналитические системы в анализе газовых сред», в котором докладчик отразил современные разработки в ключевые тенденции развития современного приборостроения - миниатюризации аналитической аппаратуры с целью проведения конкретных видов анализа. В докладе были представлены возможности внедрения разработанных портативных аналитических систем в жизненно важных областях медицины, производства и контроля качества продуктов питания, фармацевтике, экологии и др.; д.х.н. И.Г. Зенкевичем, посвященный особенностям газохроматографического анализа термически нестабильных соединений на примере продуктов свободнорадикального хлорирования углеводов; д.м.н. Н.В. Белобородовой, доклад был посвящен роли хромато-масс-спектрометрического мониторинга в разработке и внедрении передовых технологий в реаниматологии. Докладчик особо отметила, что для объективной оценки эффективности тех или иных жизнеспасующих лечебных технологий или новых лекарственных препаратов на первое место выходит мониторинг диагностически значимых метаболитов на основе методов ГХ-МС и/или ВЭЖХ-МС.

В третий завершающий работу симпозиума день был представлен ключевой доклад д.х.н. А.А. Карцовой «Новые подходы к хиральному капиллярному электрофорезу», в котором показаны новые

перспективы при использовании мультислойных покрытий стенок кварцевого капилляра, в частности, хиральных полиэлектролитных мультислойных покрытий. Сочетание в одном аналитическом цикле онлайн концентрирования с введением в молекулы определяемых аналитов хромофорных групп (т.н. внутрикапиллярная химическая дериватизация), КЭ успешно зарекомендовал себя для экспрессного энантиоселективного анализа метаболитов в биологических образцах.

В качестве приглашенных докладчиков выступили: д.х.н. В.В. Милютин с докладом «Сорбционные и хроматографические методы выделения и разделения радиоактивных элементов и очистки жидких радиоактивных отходов», в котором отметил, что жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкого и среднего уровня активности представляют высокую экологическую опасность. На основании изучения сорбционно-селективных характеристик широкого круга сорбционных материалов разработаны технологии переработки ЖРО различных предприятий атомной отрасли; д.х.н. С. М. Староверов с докладом «Отечественные сорбенты и колонки для аналитической и промышленной хроматографии» о совместных разработках АО «БиоХимМак СТ» и лаборатории хроматографии МГУ. Докладчик показал, что разработанные компанией технологии разделения и очистки, а также аналитические и препаративные колонки для ВЭЖХ используются как в научных исследованиях, так и в нормативном анализе: фармацевтическое производство, экологический мониторинг, контроль безопасности и подлинности продуктов питания и кормов; д.х.н. С.Н. Яшкин с докладом «Структурная селективность в газо-адсорбционной хроматографии: Достижения и перспективы», в котором систематизированы и обобщены данные по структурной селективности большого числа применяемых в современной газо-адсорбционной хрома-

тографии адсорбентов. Выполнен критический анализ понятия селективность адсорбентов. Анализ большого массива ГАХ-данных на различных сорбентах позволяет говорить о структурной, энергетической, размерной и др. видах селективности; д.х.н. В.Ю. Гуськов с докладом «Применение материалов с супрамолекулярной хиральностью в адсорбции и хроматографии», в котором отметил, что в качестве материалов, обладающих супрамолекулярной хиральностью, могут служить непористые энантиоморфные кристаллы (кварца, ретггерсита, цитозина и пр.), цеолитоподобные пористые структуры, а также различные МОФы. Разработанные адсорбенты были применены для разделения оптических изомеров в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии. В условиях нф-ВЭЖХ успешно проведён анализ энантиомерного состава ряда продуктов тонкого органического синтеза.

Особо следует отметить ряд устных докладов, вызвавших большой интерес у участников, например, доклад д.б.н. И.В. Красильникова о роли хроматографии в разработке технологии современных вакцин, где было показано, что хроматография сыграла ключевую роль при разработке вакцин от Ковид19 и гриппа. А также доклад к.х.н. Л.Д. Аснина «Теоретические основы и особенности применения уравнения Вант-Гоффа в хроматографии», в котором были показаны различные источники ошибок при определении термодинамических характеристик адсорбции и способы их устранения. О важной роли хроматографических методов в аналитическом контроле процессов нефтепереработки рассказала д.т.н. И.И. Занозина. Об актуальности использования атмосферного воздуха в качестве газа-носителя в полевой работе на экспрессных газовых хроматографах (ГХ) при обнаружениях взрывчатых веществ (ВВ) доложил д.х.н. В.М. Грузнов. Широкую дискуссию вызвал доклад Е.В. Рыба-

ковой «К вопросу о терминологии в хроматографии». Определение ионной хроматографии», в котором было представлено обоснование пересмотра ряда устаревших формулировок и введение формулировок для некоторых разновидностей хроматографического разделения, пока не имеющих определения.

С последними разработками выступили наши производители хроматографического оборудования – участники Съезда: А.В. Севко «Разработка современных оптических детекторов для жидкостной хроматографии» (ИП Севко А.В.) и А.Р. Губаль «Разработка семейства времяпролетных масс-детекторов для газовой, жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза» (ООО «Люмэкс»). Каждый доклад сопровождала живая дискуссия, задавались острые вопросы докладчикам, звучали советы и пожелания молодым ученым.

Отметим также, что доклады, связанные с хроматографической тематикой прозвучали на Секции 6 (Аналитическая химия): приглашенные доклады «Современное состояние спортивной метаболомики» (ХМС), Вирюс Э.Д., «Экспрессные тест-системы: новые подходы для выявления низко-и высокомолекулярных соединений» (Имуно-хроматографические методы), Дзантиев Б.Б., «Биомониторинг воздействия летучих ароматических углеводородов на человека методами хромато-масс-спектрометрии» (ХМС), Савельева Е.И., устные доклады «Получение метаболических профилей биологически активных веществ в природных объектах методами хроматографии и капиллярного электрофореза с участием ионных жидкостей», Бессонова Е.А. «Подходы к созданию многофункциональных неподвижных фаз для жидкостной хроматографии на основе полимерных матриц» (ИХ), Горбовская А.В., «Сорбенты специфичные к зеараленону, на основе кремнезема, модифицированного полимерами с молекулярными отпе-

чатками», Бурмистрова Н.А., «Экстракционно-хроматографическое определение алкилированных дифениламинов в моторных маслах» (ГХМС), Громыко С.Н., «Проточное выделение и концентрирование микропластика из пресных и морских вод с использованием систем «вода-масло»» (ПТХ), Ермолин М.С., «Адаптация масс-спектрометрического источника ионов с низкой газовой нагрузкой для соединения с поликапиллярными колонками» (ГХ), Кудрявцев А.С., «Ультрасенситивные экспрессные методы регистрации токсинов в продуктах питания и маркеров кардиозаболеваний в слюне» (Имунохроматография), Никитин П.И., «Структурно-аналитические исследования с помощью масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов» (ГХМС), Терентьев А.Г., «Сложности интерпретации результатов исследования высокогликозилированных белков» (ВЭХЖ, КЭ), Чувазов А.А., «Применение пьезосенсоров с поликомпазитными покрытиями для оценки микробиологической безопасности молока» (ГХ), Шуба А.А., «Новый катионный модификатор электрофоретических систем на основе полимера с хиральной меткой» (КЭ), Адамова А.А., «Разделение и концентрирование биологически активных соединений методом капиллярного электрофореза с использованием модификаторов на основе имидазольного катиона» (КЭ), Андросова А.В., и 42 постерных доклада; на Секции 4 (Ресурсосбережение, экологическая безопасность и химико-технологические процессы в экономике замкнутого цикла) ключевой доклад «Методология хромато-масс-спектрометрической диагностики показателей энергоресурсоэффективности и экологической безопасности химических технологий», чл.корр. РАН Буряк А.К., устные доклады: «Инжиниринг водородно-воздушных топливных элементов для экологически безопасных транспортных средств», Фазуллин Д.Д.,

«Фракционирование биомассы бурых водорослей с использованием алкилимидазолиевых ионных жидкостей», Белесов А.В., «Сорбция растворенных нефтепродуктов углеродсодержащими материалами из растительного сырья», Ковехова А.В., «Кавитационное воздействие на гидробионты», Степнова А.Ф., «Применение мезопористых полимерных сорбентов на основе дивинилбензола и 4-винилбезилхлорида для разделения углеводородов», Зарубин Д.М., на Симпозиуме «Освоение минерально-сырьевой базы для технологического суверенитета России» прозвучал приглашенный доклад «Ресурсосберегающий метод извлечения лития из рудных материалов и жидких сред» чл.-корр. РАН Хамизова Р.Х., на Российско-китайском симпозиуме по селективным технологиям разделения близких по свойствам веществ» - «Молекулярно импринтированные полимерные сорбенты для препаративного извлечения низкомолекулярных биологически активных веществ», Гаркушина И.С. и др. устные и постерные доклады по хроматографической тематике на секциях Съезда - всего 1 ключевой, 4 приглашенных, 13 устных и более 50 постерных, помимо докладов на Симпозиуме по хроматографии. Данные цифры – нелишнее доказательство междисциплинарности и огромных возможностей хроматографической науки для развития самых современных направлений химической мысли.

На церемонии закрытия Съезда, которая проходила в торжественной обстановке в зале «Менделеев», ключевые решения съезда огласила ученый секретарь Съезда, вице-президент РХО имени Менделеева академик РАН Ю.Г. Горбунова.

От участников нашего симпозиума было подано 2 предложения в текст Решения, и что особенно радует, одно из предложений в несколько обобщенном виде вошло в окончательный текст Решения (п.4).

Предложения от Симпозиума по хроматографии в Решение Съезда:



- Обратиться в Министерство науки и образования о включении в программу по приборостроению разработку приборов для хроматографии с масс-спектрометрией высокого разрешения.

- Обратиться в Министерство промышленности об организации площадки (технопарка) для опытных производств для отработки и масштабирования лабораторных технологий на основе хроматографии и сорбционных процессов.

Одним из главных пунктов в Проекте решения Съезда было предложение воссоздать Министерство химической промышленности. Предложение было встречено участниками бурными аплодисментами, предложение также поддержал академик РАН Габибов А.Г. с добавкой – министерство химической и микробиологической промышленности, а также академик-секретарь ОХНМ РАН Егоров М.П. – «если не будет такого государственного органа – у нас ничего не получится».

Как отметил в своем докладе академик Золотов Ю.А., – «Менделеевские съезды

– это ещё и праздничный фестиваль химиков» – и нынешний съезд лучшее тому подтверждение.

Для ознакомления с решением Съезда, сборниками тезисов докладов (Симпозиум по хроматографии в томе №4 сборника), а также чтобы посмотреть видеозаписи пленарных заседаний, церемоний открытия и закрытия съезда, следует зайти на сайт XXII Менделеевского Съезда: <https://mendeleevcongress.ru/>.

Можно также посмотреть репортаж на 1 Канале от 7 октября 2024, 21:47, в котором А.В. Севко демонстрирует отечественный ВЭЖХ хроматограф «Скороход».

Менделеевский съезд в «Сириусе»: большой разговор о химии и вызовах современной науки URL: <https://www.1tv.ru/n/488649>.

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.

Информация об авторах / Information about the authors

Е.В. Рыбакова – вед. инж., ИФХЭ РАН, Москва, Россия

Л.Н. Коломиец – к.х.н., ст.н.с., ИФХЭ РАН, Москва, Россия

E.V. Rybakova – leading engineer, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia, rybakova_elena@list.ru

L.N. Kolomiets – Senior Researcher, PhD Chemistry, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

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 «Диясфер» и «Наутилус»
- аналитические комплекты для экологического анализа и контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов
- препаративные колонны динамического аксиального сжатия AXIOMA 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 AXIOMA 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 23.12.2024. Формат 60×84 1/8

Дата выхода в свет 16.01.2025

Усл. печ. л. 26,74. Тираж 50 экз. Заказ 5

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»

394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5

Тел.: +7 (473) 229-32-87

<http://www.n-kniga.ru> E-mail: nautyp@yandex.ru

6+